

解 説

溶液の熱力学と土壌水の化学ポテンシャル

溝口 勝*

Thermodynamics of Solution and Chemical Potential of Soil Water

Masaru Mizoguchi

Faculty of Bioresources, Mie University

Key words : Thermodynamics, Solution, Soil water, Chemical potential

(Soil Phys. Cond. Plant Growth, Jpn, 68, 45-50, 1993)

I. はじめに

土壌水の化学ポテンシャルは多くの土壌物理的な現象を説明する上できわめて有用である。この概念に慣れると、土壌物理で見られる平衡系の現象は勿論のこと土壌中の移動現象や土壌による吸着現象などの非平衡過程の現象の理解の助けとなる¹⁾²⁾³⁾。しかしながら実際に土壌物理学を扱う者ですらその概念を正しく理解しているとはいえない現状にある。それは、多くの熱力学の教科書が閉鎖系を対象にした工業熱力学の立場から説明され、化学ポテンシャルの説明に到達するまでに多くの概念の導入と数式が展開されていることに一因がある。

本論では、土壌水を一般的な溶液の一形態と見なし溶液の熱力学に基づいて、土壌水の化学ポテンシャルを理解するのに必要な最小限の関係式を整理する。そして不均一な外力場に置かれた化学ポテンシャルの考え方について解説する。

II. 均一系の熱力学

溶液の熱力学は化学熱力学でも重要な問題であり、標準的な教科書⁴⁾にもかなりの部分がさかれて説明されている。しかしそれらの多くは例えばピーカー内の均一な系で生じる現象を対象にしている。土壌物理に関連する熱力学で重要な点は、溶液の束一的性質(蒸気圧降下、浸透圧、沸点上昇および凝固点降下が一つの溶液に固有のものとして生じる性質)である。

1. 化学ポテンシャルとはなにか

ポテンシャルは物の移動を論ずる場合にきわめて有効な概念である。例えば、手に持った石ころは手を放すと重力ポテンシャルの高い手元から重力ポテンシャルの低い足元へ落下する。この場合、“重力”というポテンシャルを用いたが、土壌中の水の移動を考える場合にもこうした“何か”のポテンシャルが高い方から低い方へ移動すると考えることができる。

化学ポテンシャルは、温度、圧力一定の条件下で、ある微量の物質を系にいったときの物質1モル当りの自由エネルギーの増加量である*1。別の言い方をすれば、単位量の物質を系から抜き出すのに必要な仕事量である。化学ポテンシャルは土壌中の水や1つ1つの化学物質など、着目している物質それぞれについて定義でき、その物質の移動や反応の方向を決定する。ここで重要なことは、平衡状態(物質の移動が起こらない状態や反応が起こらない状態)では着目した物質の化学ポテンシャルは位置や相(気相、液相、固相)に依らず必ず等しいことである。

土は土粒子・水・空気および様々な溶質からなる多成分系である。したがって、土壌水の移動を考える場合には土中にある水の化学ポテンシャルに着目すればよい。

2. 溶液中の水の化学ポテンシャル

温度T、圧力Pが一定の均一系で、溶液と水蒸気が平衡状態にあるとき、溶液中の水(液相)の化学ポテンシャル μ_{sl} は水蒸気(気相)の化学ポテンシャル μ_g に等しい。

$$\mu_{sl} = \mu_g \quad (1)$$

*三重大学生物資源学部

キーワード：熱力学、溶液、土壌水、化学ポテンシャル

*1 一般的には次式で定義される。 $\mu_i = (\partial G / \partial n_i)_{T, P, n_j}$ 考えている系の条件に応じて、別の定義の仕方もあるが、土壌物理の現象のほとんどは定温・定圧下のものとして扱われるためギブスの自由エネルギー(G)による定義が有用である。

水蒸気を理想気体と見なせば、水蒸気の化学ポテンシャルは次式で表される。

$$\mu_g = \mu_g^*(T) + RT \ln(P_g/P^*) \quad (2)$$

ここで、 $\mu_g^*(T)$ は飽和水蒸気の標準化学ポテンシャル、 P_g は溶液と平衡した水蒸気分圧、 P^* は飽和水蒸気圧である。

さて、溶液-水蒸気系では、水蒸気圧 P_g が溶液中の水のモル分率 x に比例すると仮定して、

$$P_g = x \times P_g^* \quad (\text{Raoultの法則}) \quad (3)$$

を用いると、(2)式は次式となる。

$$\begin{aligned} \mu_g &= [\mu_g^*(T) + RT \ln(P_g^*/P^*)] + RT \ln x \\ &= \mu_g^* + RT \ln x \end{aligned} \quad (4)$$

ここで、 P_g^* は溶質を含まない純水($x=1$)の飽和水蒸気圧、 μ_g^* はその化学ポテンシャルである。

純水の化学ポテンシャルを μ_L とすれば、純水と飽和水蒸気で、平衡条件式

$$\mu_L = \mu_g \quad (1')$$

が成り立つので、(1), (1'), (4)式より、溶液中の液状水の化学ポテンシャルは、

$$\mu_w = \mu_L + RT \ln x \quad (5)$$

と表せる。

一般に、(5)式が成立するような溶液を理想溶液と呼ぶが、実際の多くの溶液に対しては(5)式をそのまま適用することはできない。そこで、

$$a = \gamma x \quad (6)$$

で定義される活量(活動度)を用いて、溶液の化学ポテンシャルが表現される。ここで、 γ は活量係数である。すなわち、非理想溶液(実在溶液)に対しては、次式が用いられる。

$$\mu_w(T, P) = \mu_L(T, P) + RT \ln a \quad (7)$$

ここで、 μ_w 、 μ_L が温度と圧力の関数であることを明示するために、それぞれ $\mu_w(T, P)$ 、 $\mu_L(T, P)$ と書いた。この表現を用いると、溶液と純水の化学ポテンシャルの差は次式で表される。

$$\begin{aligned} \Delta \mu_L(T, P) &= \mu_w(T, P) - \mu_L(T, P) \\ &= RT \ln a \end{aligned} \quad (8)$$

a は0~1の値をとるので、 $\Delta \mu_L$ は負の値となる。すなわち、(8)式は、溶液中の水の化学ポテンシャルが同温、同圧の純水の化学ポテンシャルより $|\Delta \mu_L|$ だけ低下することを表す。

3. 水の化学ポテンシャルの温度依存性

均一系で純物質(一成分)としてみた水の化学ポテンシャル

*2 モルエンタルピーは内部エネルギーを用いて、 $h = u + pv$ で定義される。一方、熱力学の第一法則によると系内の内部エネルギーの増加量は系に加えた熱量と仕事量の和として次式に表現される。 $du = d'q + d'w$ 通常は $d'q = Tds$, $d'w = -pdv$ として(10)式が導かれる。

ル μ は、次式で定義される。

$$\mu = h - Ts \quad (9)$$

ここで、 h はモルエンタルピー、 s はモルエントロピーである。エンタルピーの定義式および熱力学の第一法則を用いると、(9)式は微分形で次のように書ける。*

$$d\mu = -sdT + vdp \quad (10)$$

v は水のモル比容積である。定圧条件下では、(10)式より

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p = -s \quad (11)$$

(11)式を(9)式に代入すると

$$\mu = h + T\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p \quad (12)$$

となる。両辺 T^2 で割って、整理すると次式となる。

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu}{T} \right) = -\frac{h}{T^2} \quad (13)$$

これは、Gibbs-Helmholtzの関係式である。

(8), (13)式より、

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta \mu}{T} \right) &= -\frac{\partial (RT \ln a)}{\partial T} \\ &= -\frac{\Delta h(T)}{T^2} \end{aligned} \quad (14)$$

ここで、 $\Delta \mu$ 、 Δh は、それぞれ、温度 T における、溶液と純水との化学ポテンシャルの差、溶液と純水とのモルエンタルピーの差である。この式の利点は化学ポテンシャルとの関係を表現するのに、概念的で捉えにくいエントロピーを使わずに熱量として測定が容易なエンタルピーを用いていることである。

温度 $T_a \sim T_b$ の範囲で、 Δh が一定と仮定して、(14)式を積分すると、

$$R(\ln a)_b - R(\ln a)_a = \Delta h \left(\frac{1}{T_b} - \frac{1}{T_a} \right) \quad (15)$$

となる。ゆえに、(8)(15)式より、

$$\begin{aligned} \Delta \mu_L(T_b) &= RT_b (\ln a)_b \\ &= RT_b (\ln a)_a + \Delta h \left(1 - \frac{T_b}{T_a} \right) \\ &= \frac{T_b}{T_a} \{ RT_a (\ln a)_a \} + \Delta h \left(1 - \frac{T_b}{T_a} \right) \\ &= \frac{T_b}{T_a} \Delta \mu_L(T_a) + \Delta h \left(1 - \frac{T_b}{T_a} \right) \end{aligned} \quad (16)$$

この式は、ある温度 T_a における純水と溶液の化学ポテンシャル差 $\Delta \mu(T_a)$ とモルエンタルピー差 Δh が既知であれば、任意の温度 T_b における化学ポテンシャル差 $\Delta \mu_L(T_b)$ を計算できることを意味する。土壌物理で用いられる土の物性値(水分特性、不飽和透水係数)などは、通常、20℃を基準温度として表示されている。しかし実

際の土が様々な温度環境下におかれていることを考えると、その温度依存性に注意を払うべきである。この式は温度が異なる条件下における土壌水の化学ポテンシャルの温度補正を示すものである。

$\Delta h \approx 0$ のときには、次の近似式が得られる。

$$\Delta \mu_L(T_b) = \frac{T_b}{T_s} \Delta \mu_L(T_s) \quad (17)$$

この関係式は(8)式において、 $P, \ln a$ を一定と見なし、 T_s, T_b における $\Delta \mu$ の比をとっても得られる。

(17)式より、 $T_b < T_s$ のとき、

$$|\Delta \mu_L(T_b)| < |\Delta \mu_L(T_s)|$$

となる。すなわち、溶液と純水の化学ポテンシャルの差は温度が高くなる程大きくなり、各々の曲線間の距離は温度の上昇と共に末広がりが大きくなる。(図-1)

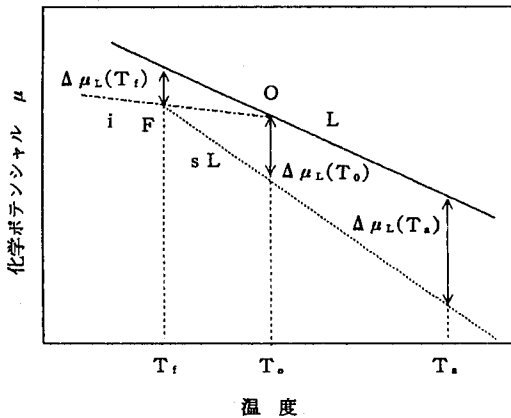


図-1 純水溶液の化学ポテンシャルの温度依存性

i : 氷 L : 液状水 sL : 溶液
O : 自由水と氷の平衡点(標準状態)
F : 溶液と氷の平衡点
溶液では純水より化学ポテンシャルが $RT \ln a$ だけ低下している。その低下量は温度が高いほど大きい。

Fig. 1 Chemical potentials of pure water and solution as a function of temperature.

なお、粘土表面などへの水の吸着では、表面の影響により水分子の自由度が奪われ吸着熱が発生するために Δh を無視できない。同様に、濃厚な溶液でも水和により水分子の運動が拘束されるために Δh を無視できない。したがって、(17)式は希薄溶液については成立するが、水との相互作用が無視できないような粘土や濃厚な溶液には適用できないことに注意する必要がある。

4. 凝固点降下度

一定圧力下で、 0°C 以下の純水の化学ポテンシャルについて考える。このとき固相(氷)および液相(液状水)の化学ポテンシャルの温度依存性は図-1のように表される。なおここで、(2)式を用いて化学ポテンシャルを水蒸気圧に変換したものが通常の水蒸気圧曲線である。

0°C 以下では液状水よりも氷の化学ポテンシャルの方が低いため、氷の方が安定である。逆に 0°C 以上では液状水の方が氷よりも化学ポテンシャルが低いため、液状水の方が安定となる。

$$\mu_L(T, P_0) > \mu_i(T, P_0) \quad (T < T_0)$$

$$\mu_L(T, P_0) < \mu_i(T, P_0) \quad (T > T_0)$$

ここで、 T_0, P_0 はそれぞれ標準状態(N.T.P: 0°C , 1atm)の温度と圧力である。標準状態では、液状水と氷とが共存し、それらの化学ポテンシャルは等しい。すなわち、液状水と氷の化学ポテンシャルは次の平衡条件を満たす。

$$\mu_L(T_0, P_0) = \mu_i(T_0, P_0) \quad (18)$$

溶液の化学ポテンシャルは、純水の化学ポテンシャルより低いため、凝固点降下が生じる。その温度を T_i とすると、溶液と氷の平衡条件は次式で表される。

$$\mu_{sL}(T_i, P_0) = \mu_i(T_i, P_0) \quad (19)$$

ここで、 T_i は水の凍結温度(凝固点)である。(10)式を用いると、温度 T_i 、圧力 P_0 の氷および溶液の化学ポテンシャルは、温度 T_0 、圧力 P_0 の化学ポテンシャルを基準にして、それぞれ1次式で近似できる。

$$\mu_i(T_i, P_0) = \mu_i(T_0, P_0) - s_i(T_i - T_0) \quad (20)$$

$$\mu_{sL}(T_i, P_0) = \mu_L(T_0, P_0) + \Delta \mu_{sL}(T_0) - s_L(T_i - T_0) \quad (21)$$

(20)(21)式を(19)式に代入して整理すると、

$$\begin{aligned} \Delta T_i &= \Delta \mu_{sL}(T_0) / (s_L - s_i) \\ &= \Delta \mu_{sL}(T_0) / \Delta s_s \end{aligned} \quad (22)$$

ただし、 $\Delta T_i = T_i - T_0 (< 0)$ で、その絶対値は凝固点降下度を表す。また、 Δs_s は液相と固相のモルエントロピー差を表す。

0°C の近傍において、エントロピー差とエンタルピー差との関係は次式で表わされる。

$$\Delta s_s = \Delta h / T_0$$

この関係と(8)式を用いると、(22)式は

$$\begin{aligned} \Delta T_i &= T_0 \Delta \mu_{sL}(T_0) / \Delta h \\ &= RT_0^2 \ln a / \Delta h \end{aligned} \quad (23)$$

となる。

希薄溶液では $a \approx x$ である。このとき、溶質のモル分率を x_s とすると、 x_s は溶質の重量モル濃度 m_s と水の分子量 M_w を用いて、 $x_s \approx m_s \times M_w$ と表せるので、 $x = 1 - x_s$ ($x_s \ll 1$)より、

$$\ln a \approx \ln x$$

$$= \ln(1-x_2) \approx -x_2 \approx -m_2 M_w \quad (24)$$

(24)式を(23)式に代入すると次式を得る。

$$\Delta T_f = - [RT_0^2 M_w / \Delta \bar{v}_L h] m_2 \quad (25)$$

各物性値、 $R=8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $M_w=18 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}$, $\Delta \bar{v}_L h=6.0 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}$, $T_0=273.15 \text{ K}$ を代入すると

$$\Delta T_f = -1.86 \times m_2 \quad (26)$$

これが、一般に使われる水の凝固点降下度の式であり、希薄溶液では凝固点降下度が溶液濃度に比例することを示す。

5. 浸透圧

半透膜で仕切られた溶液と純水の平衡を考えてみる。この系では、溶質は半透膜を通過できないが純水は自由に膜を通過できるので、純水が溶液方向に移動し溶液面がある高さになった時点で平衡に達する。(図-2) これはまた、溶液にある圧力を加えて溶液と純水の液面を等しく保つことと同じである。

このとき、半透膜近傍における溶液と純水の平衡条件は、次式で表される。

$$\mu_{s,L}(T_0, P_0) = \mu_{L,L}(T_0, P_0) \quad (27)$$

通常の圧力範囲で水の比容積 \bar{v}_L を一定と仮定すれば、(10)式より溶液中の水の化学ポテンシャルは次式で近似できる。

$$\mu_{s,L}(T_0, P_0) = \mu_{L,L}(T_0, P_0) + \bar{v}_L (P_0 - P_0) \quad (28)$$

したがって、平衡条件式(27)より次の関係を得る。

$$\Delta \mu(T_0, P_0) + \bar{v}_L \Delta P = 0 \quad (29)$$

これは、溶液-純水系で溶液側に加えるべき圧力が

$$\Delta P = -\Delta \mu(T_0, P_0) / \bar{v}_L$$

$$= -RT_0 \ln a / \bar{v}_L \quad (30)$$

であることを表す。これが浸透圧である。浸透圧は温度が高いほど大きい。

希薄溶液では、(24)式の関係より次式となる。

$$\Delta P = (x_2 / \bar{v}_L) RT_0 \quad (31)$$

これが、一般に使われる Van't Hoff の式である。

III. 不均一系の化学ポテンシャル

通常化学ポテンシャルは均一系で論議されることが多い。しかし、土壌中の水は常に地球の重力場に置かれている。また、粘土粒子表面の吸着水は表面からの吸着力場にある。こうした外力場(重力場、遠心力場、電場など)が存在する系で化学ポテンシャルを用いる場合には場の影響を考慮しなければならない。ここでは、重力場の影響を受けた不均一系の水の化学ポテンシャルを考えてみる。

1. 重力が一定の場合

まず、簡単な系としてコップの中の水を考える。(図-3)

各位置の水は温度が等しく、一定の重力によって下向きの引力を受けている。このとき、高さ h_1 , h_2 の重力ポ

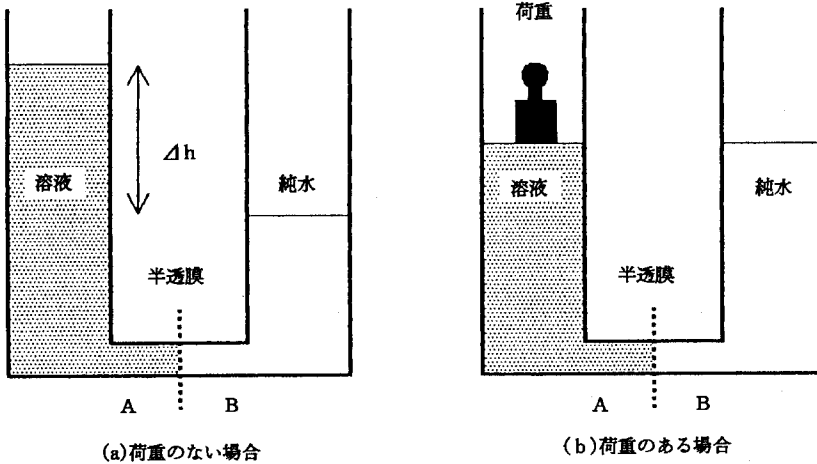


図-2 溶液と自由水の平衡(浸透圧)
 (a) A点の圧力は水位差分(Δh)だけ大きい
 (b) A点の圧力は荷重圧分だけ大きい

Fig.2 Equilibrium between solution and free water.

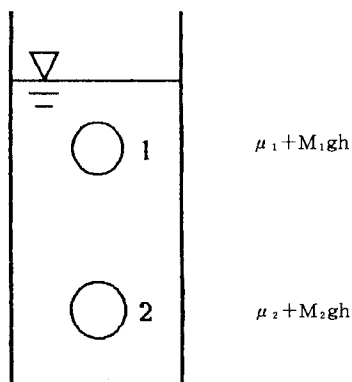


図-3 不均一場の水の化学ポテンシャル任意の一で $\mu + Mgh$ が保存される。

Fig.3 Chemical potential of water in a heterogeneous force field.

テンシャルはそれぞれ M_wgh_1, M_wgh_2 である。したがって、高さ h_1, h_2 での重力場を考慮した水の化学ポテンシャル $\tilde{\mu}$ はそれぞれ次式で表される。

$$\tilde{\mu}_1 = \mu_1 + M_wgh_1 \quad (32)$$

$$\tilde{\mu}_2 = \mu_2 + M_wgh_2$$

ここで、 M_w は水の分子量、 g は重力加速度である。

一方、高さ h_1 の静水圧を P_1 、水の密度を ρ (一定) とすると、高さ h_2 の静水圧 P_2 は

$$P_2 = P_1 + \rho g(h_1 - h_2) \quad (33)$$

等温条件下では(10)式より $\Delta\mu = \bar{v}_L \Delta P$ となるから、

$$\begin{aligned} \mu_2 - \mu_1 &= \bar{v}_L (P_2 - P_1) \\ &= \bar{v}_L \rho g(h_1 - h_2) \\ &= M_w g(h_1 - h_2) > 0 \end{aligned} \quad (34)$$

したがって、

$$\mu_2 > \mu_1 \quad (35)$$

となる。この式は、外力を考慮しない高さ h_2 の水の化学ポテンシャルは高さ h_1 のものよりも大きいことを示す。均一系の化学熱力学に慣れていると、このときなぜ水が h_2 から h_1 に移動しないのか頭を悩まされるところ

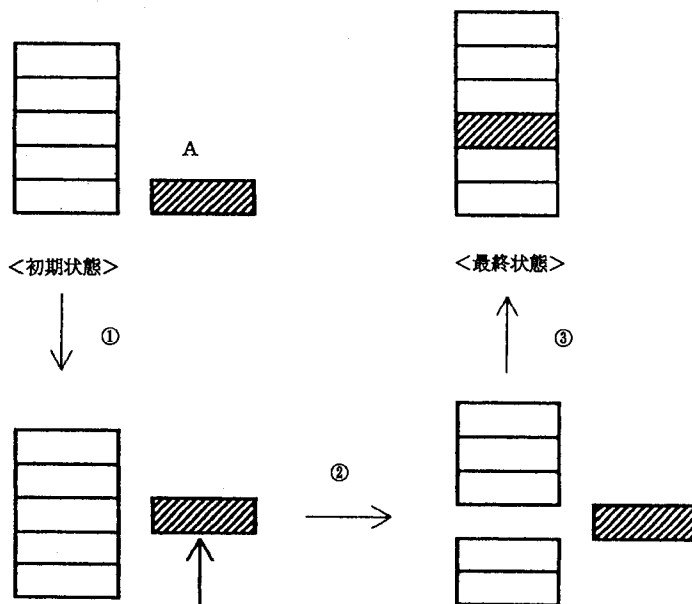


図-4 重力場の水の化学ポテンシャルの物理的な意味Aをどの位置に入れても要する仕事は等しい。

- ①水 1 モル(A)を持ち上げる
- ②系内の水を持ち上げAの入る空間を作る
- ③Aを系内に入れる

Fig.4 Physical meaning of the chemical potential of water in gravitational force field.

である。しかし、この場合には重力場の影響を受けた不均一系であるから外力場を考慮した化学ポテンシャルを考えねばならない。このとき、場を考慮した化学ポテンシャルが等しいことが次のようにして示される。すなわち、(32), (34)式より

$$\begin{aligned}\tilde{\mu}_2 - \tilde{\mu}_1 &= (\mu_2 + M_w g h_2) - (\mu_1 + M_w g h_1) \\ &= (\mu_2 - \mu_1) - M_w g (h_1 - h_2) \\ &= 0\end{aligned}$$

ゆえに、

$$\tilde{\mu}_1 = \tilde{\mu}_2 \quad (36)$$

となる。同様に高さ h を任意に選べばコップの中のどの位置でも水のポテンシャルは等しいことがわかる。

重力場を考慮した水の化学ポテンシャルの物理的な意味は仕事の概念を用いて次のようにしても説明できる(図-4)。すなわち、化学ポテンシャルは微量の水(これを図中では1つの長方形Aで表わすことにする)を系に加えたときの水1モル当たりのエネルギー増加量であるから、その過程を3段階に分けて考えてみる。

①Aを基準面から押し込みたい高さに持ち上げる。

②押し込む位置より上にある水を持ち上げて、Aを入れる空間を作る。

③Aを系内に入れる。

各々の過程で要する仕事はそれぞれ ① $M_w g h$, ② $P \Delta V_L$, ③0である。^{*3}また、Aを入れる位置の圧力が $P = M_w g \Delta h$ (ここで Δh は水面からの距離)であることに注意すれば、どの位置に水を加える場合でも要する仕事量は等しく、系全体が得るエネルギーが等しいことがわかる。^{*4}

水面の高さがそれぞれ $h_1, h_2 (h_1 > h_2)$ のコップ内の水に対して、外力場を考慮した水の化学ポテンシャルはそれぞれ、

$$\begin{aligned}\tilde{\mu}_1 &= \mu_0 + M_w g h_1 \\ \tilde{\mu}_2 &= \mu_0 + M_w g h_2\end{aligned} \quad (37)$$

と表せる。ただし、 μ_0 は水面($P =$ 大気圧)における水の化学ポテンシャルである。このとき、 $h_1 > h_2$ の条件から $\tilde{\mu}_1 > \tilde{\mu}_2$ である。したがってコップを連結すると水は1から2に流れる。これは単純な水理学の問題に他ならない。

IV. おわりに

本論では土壌水の化学ポテンシャルに関連して重要と思われる基礎式を整理した。さらに、コップの中にある水を例にとり重力場中に置かれている水に対する化学

ポテンシャルの考え方を示した。本論のほとんどの内容は単なる化学熱力学の復習にすぎないかも知れないが、本論を読んだ上で土壌をイメージしながらもう一度熱力学の教科書を見返して頂きたい。そうすれば、土壌水の化学ポテンシャルについての理解が深まるであろう。

参考文献

- 1) 岩田進午: 土壌水のエネルギー概念について, 日本土壤肥科学雑誌, 32(11), 1961
- 2) S. Iwata and T. Tabuchi: Soil-Water Interactions, Marcel Dekker, INC. 1988
- 3) N. E. Edlefsen and A. B. C. Anderson: Thermodynamics of soil moisture, Hilgradia, 15(2). 31-298, 1943
- 4) 例えば
 - ① D. H. Everett (玉虫伶太, 佐藤弦訳): 入門化学熱力学, 第2版, 東京化学同人, 1972
 - ② A. Katchalsky, P. F. Curran (青野修, 木原裕, 大野宏毅訳): 生物物理学における非平衡の熱力学, みすず書房, 1975
 - ③ 妹尾学: 不可逆過程の熱力学序論, 第2版, 東京化学同人, 1983
 - ④ 大瀧仁志: 溶液化学, 裳華房, 1985
 - ⑤ 原島鮮: 熱力学・統計力学, 培風館, 1978
 - ⑥ 玉虫伶太: 活量とは何か, 共立出版, 1983
 - ⑦ 君塚英夫: 化学ポテンシャル, 共立出版, 1984

(受稿年月日 1992年7月10日)

^{*3} 厳密に言えば、②の操作では水分子-水分子間の水素結合を切るための仕事、逆に③の操作では水素結合をつくる(負の)仕事を必要とする。

^{*4} これらの思考実験は(10)式を導く際に、 $d'w$ の中に重力場の仕事を考えたものに他ならない。