

解 説

土壌の水分特性, 膨潤, 凝固点降下度についての熱力学的考察

溝口 勝*

A Thermodynamic Discussion on Soil Water Characteristics, Swelling, and Freezing Point Depression of Soil Water

Masaru Mizoguchi

Faculty of Bioresources, Mie University

Key words: Chemical potential, Soil water characteristics, Swelling, Freezing point depression
(Soil Phys. Cond. Plant Growth, Jpn, 68, 51-55, 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理解の助けとなる。前報¹⁾では溶液の熱力学に基づいて土壌水の化学ポテンシャルに関連する基礎式を整理し、外力が働いている場における水の化学ポテンシャルの概念を解説した。本論では、熱力学的に平衡している土壌水と純水の化学ポテンシャルは等しいという性質に基づいて、土の水分特性、土の膨潤、土壌水の凝固点降下について考察する。

II. 土壌水の化学ポテンシャル

1. 土壌水と一般溶液のアナロジー

土壌は土粒子・水・空気・養分・微生物などの集合体である。溶液の定義を拡張して、土壌中の水だけを溶媒とみなせば、土粒子・空気・養分などは形式的に溶質と見ることができる。たとえば、土粒子をわずかに含んだ泥水は溶媒(水)中に溶質(土粒子)が混合した溶液系である。この系で、少しずつ水を減少させ土粒子の割合を増加させてゆくと、やがて水の重量よりも土粒子の重量の方が多くなるが、この状態も一種の溶液系である。さらに水を減少させ、空気が混入した不飽和土壌系でも空気を第2の溶質と見なせば形式的にはやはり溶液系といえる。このように土壌は一種の多成分溶液系と考えることができ、土壌水に対する溶液の熱力学の適用の可能性が予想される。

通常、溶質と溶媒の相互作用が無視できる系、あるいは相互作用が明らかにされている系では、溶液の化学ポテンシャルが濃度の関数として理論的に誘導できる。しかしながら、相互作用が明かでない系では化学ポテンシャルと濃度の関係を理論的に導くことは不可能である。このうち土壌水は後者の部類に属する典型的な例である。土壌水は溶液中のイオン、土粒子表面からの様々な拘束を受けているために、あるいは空間的構造を持った土粒子一つ一つから影響を受けているために、その化学ポテンシャルが自由水の化学ポテンシャルよりも低下している。その低下量の原因を追求していくならば、水の構造までに踏み込んで水分子-水分子間の水素結合状態や水分子と土粒子との相互作用について明らかにする必要がある。この点は理論(的)土壌物理学で解明しなければならない問題の一つである。しかし相互作用の要因を一つ一つ解明していく一方で、これらの要因について言及せずひとまとめに扱う手法も可能である。溶液化学で用いられる活量の概念がその一つである。

活量を用いると、土壌水と純水の化学ポテンシャル差 $\Delta\mu$ は次式で表される。

$$\Delta\mu(T,P) = \mu_{sL}(T,P) - \mu_L(T,P) = RT \ln a \quad (1)$$

ここで、 μ は化学ポテンシャル、 a は活量である。また、 T, P, R はそれぞれ温度、圧力、気体定数である。添字_{sL, L} はそれぞれ土壌水、純水を表す。 a は厳密には溶液中のイオン、土粒子の引力に基づく水分子の拘束状態によって変化するが、この場合土壌水に対する平均的な量として次式で表される。

$$a = \gamma x_L \quad (2)$$

*三重大学生物資源学部

キーワード: 化学ポテンシャル、水分特性、膨潤、凝固点降下度

ここで、 γ は活量係数、 x_L は土壌中における水のモル分率である。相互作用が明かでない系において、活量係数は実験によってのみ決定される補正係数である。

2. 土壌水と純水の力学的平衡条件

半透膜で仕切られた溶液-純水系は溶液側に純水側より大きな圧力 $|\Delta P|$ を加えると力学的に平衡する。こうした平衡は、逆に純水側を $|\Delta P|$ で引っ張っても得られる。土壌水-純水系でも同様である。土壌水は土粒子表面に引き付けられた状態にあるために、温度が一定の条件下ではその土壌水は圧力 $|\Delta P|$ で引かれたピストン内の水と等価な状態となる。この物理的な意味は、バネで連結された水分子を土粒子とピストンが引き合っている「綱ひき状態」と理解できる。(図-1) 1気圧の純水のバネの状態を基準にすると、負圧はバネに張力が働いている状態であり、正圧はバネに圧縮力が働いている状態である。例えば、土質力学でよく使われる間隙水圧は通常、水分子間の仮想的なバネに圧縮力が働いた状態と見なせる。

温度一定条件下で平衡を保つのに必要な圧力差は次式によって与えられる。

$$\begin{aligned} \Delta P &= -\Delta \mu(T, P) / \bar{v}_L \\ &= -RT \ln a / \bar{v}_L \end{aligned} \quad (3)$$

ここで、 $\Delta \mu$ は土壌水と純水の化学ポテンシャルの差、 \bar{v}_L は純水の比容積である。この式は $\Delta \mu$ を ΔP に変換するものである。圧力差を温度一定の条件下における化学ポテンシャル差と比容積の比として定義すれば、土壌水の状態は $T, \Delta P$ の関数として表わされる。ここではこうして定義された圧力を「等価圧力差」と呼ぶことにする。

III. 土壌物理現象への適用

土壌水の化学ポテンシャルを用いると、様々な土壌物理現象を説明できる。ここでは土壌水の平衡に関連する土の水分特性、土の膨潤、土壌水の凝固点降下を考える。

1. 土の水分特性

溶質を含まない土の水分特性は、土中法、吸引法、圧板・圧膜法、サイクロメータ法、蒸気圧法などによって、土壌水と純水を平衡させて、水の化学ポテンシャルと含水量の関係を実験的に求めたものである。原理的にこれは、溶液化学において実用的に実験で活量(活量係数)を求める操作と同じである。この意味では土の水分特性は土壌水の活量を求めているとも言える。

土壌を多相系溶液と見なすことで水分過飽和状態での

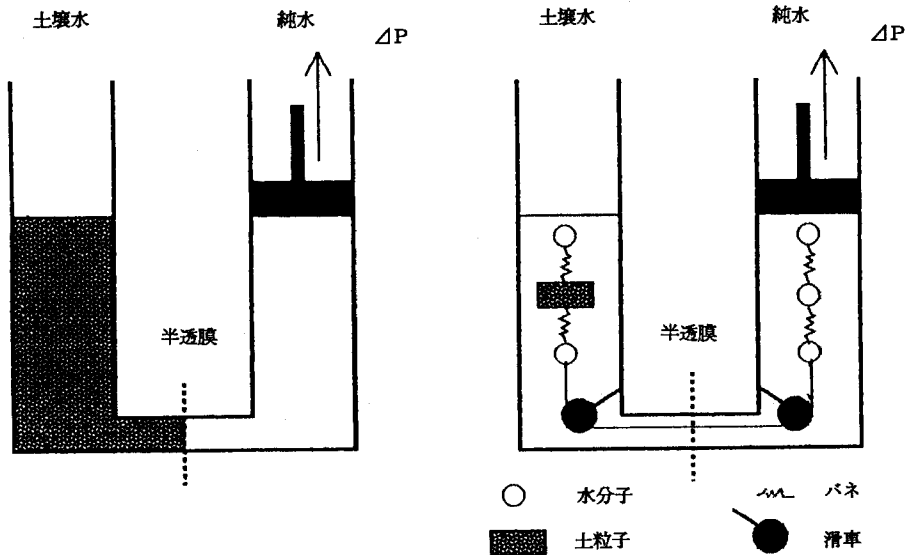


図-1 土壌水と純水の平衡モデル
土壌中の水分子は土粒子に引き付けられているために、吸引された純水と釣り合う。物理的なイメージは水分子を介した綱引き状態である。

Fig.1 Model to represent equilibrium between soil water and pure water.

水分特性が考察できる。土が土粒子と水だけで構成されているとき、土粒子を溶質と見なすと土壌水の化学ポテンシャルは(1)式、その活量は(2)式で表わされる。このとき、活量係数を含水比の関数 $f(w)$ で表すと、飽和土壌水のモル分率は含水比を用いて次式で書ける。

$$x_L = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{W}{\beta + W} \quad (4)$$

ここで、 n_1 、 n_2 は土壌中における土粒子、水のモル数、 β は水と土粒子の分子量の比 (M_2/M_1)、 w は含水比 (水と土粒子の質量比: m_2/m_1) である。(4)式を(1)式に代入すると、土壌水の化学ポテンシャルと含水比の関係:

$$\Delta \mu_L = RT \ln r(w) \frac{W}{\beta + W} \quad (5)$$

を得る。土(粘土)の分子量は水に比べて十分大きく、 $\beta \ll 1$ と考えられるので、上式は次式となる。

$$\Delta \mu_L = RT \ln r(w) \quad (6)$$

この式は、水分過飽和の土壌水の化学ポテンシャルが活量係数を用いて近似できることを示す。ただし、この式中の活量係数はいまのところ含水比の関数として実験によってしか決められない。その意味では通常の土の水分特性と何ら利点はないように思える。しかし理論的に土の水分特性が溶液化学の活量と上記のような関係にあることを理解しておくことは重要である。

2. 土の膨潤

土は水分を吸収して飽和に近付くと、ほとんどの場合吸水を停止する。しかし、飽和になった後でも一定の体積になるまで吸水を継続することがある。この現象は土の膨潤と呼ばれる。また逆にこうした土の体積を強制的に一定にしておくと、土が水を吸収する過程で圧力が発生する。この圧力は膨潤圧と呼ばれる。膨潤が停止した状態では、土壌水と純水との平衡条件は次のように表される。

$$\mu_{sL}(T, P_s) = \mu_L(T, P) \quad (7)$$

ここで P_s は土壌水にかかる圧力である。

ところで、土壌水の化学ポテンシャルは

$$\mu_{sL}(T, P_s) = \mu_L(T, P) + \bar{v}_L(P_s - P) + \Delta \mu(T, P) \quad (8)$$

と近似できるので、(7)式を用いて整理すると次式を得る。

$$P_s - P = -\Delta \mu(T, P) / \bar{v}_L \quad (9)$$

この式は、 $\Delta P = P_s - P$ とおけば(3)式と同じ形であり、溶液における溶液濃度と浸透圧の関係に他ならない。

膨潤土では膨潤圧と含水比の関係が一種の水分特性を表す。すなわち、溶液が透過でき、粘土粒子は透過できない半透膜を介して粘土ゲルに圧力を加えたならば、その圧力に応じて溶液が浸出する。このとき加えた圧力と保水量の関係が飽和土(ゲル状物質)の水分特性を与えることになる。圧膜法はこの原理に基づくが、要するに海水から真水を作るのに利用される逆浸透法の一つである。

3. 土壌水の凝固点降下度

土壌中には0℃になっても凍らない水(不凍水*)が存在する。この不凍水は土の凍結現象において極めて重要な働きをする。

(1) 大気圧条件下における凝固点降下

大気圧下にある1つの間隙を考え、その中の土壌水と氷が共存しているとすると、その平衡条件は次式で表される。

$$\mu_{sL}(T_i, P_0) = \mu_i(T_i, P_0) \quad (10)$$

ここで、 μ は化学ポテンシャル、添字 s, L, i はそれぞれ液状水、純水、氷を表す。また、 T_i および P_0 は凍結温度および大気圧を表す。純水に対して、標準状態(N.T.P.: 0℃, 1気圧)では次式が成り立つ。

$$\mu_L(T_0, P_0) = \mu_i(T_0, P_0) \quad (11)$$

土壌水および氷の化学ポテンシャルをそれぞれ次式で近似すると、

$$\mu_i(T_i, P_0) = \mu_i(T_0, P_0) - s_i(T_i - T_0) \quad (12)$$

$$\mu_{sL}(T_i, P_0) = \mu_L(T_0, P_0) + \Delta \mu(T_0) - s_L(T_i - T_0) \quad (13)$$

(10)(11)式の平衡条件から次式を得る。

$$\begin{aligned} \Delta \mu(T_0) &= (s_L - s_i) \Delta T_i \\ &= \Delta \xi s \Delta T_i \\ &= (\Delta \xi h / T_0) \Delta T_i \end{aligned} \quad (14)$$

ここで、 $\Delta T_i = T_i - T_0$ である。 $\Delta \mu(T_0)$ は0℃における土壌水と純水の化学ポテンシャルの差、 s_L および s_i は標準状態における液状水および氷の比エントロピーである。また、 $\Delta \xi s$ は0℃における液状水と氷の比エントロピー差でエンタルピーと次の関係にある。

$$\Delta \xi s = \Delta \xi h / T_0 \quad (15)$$

(14)式に各物性値、 $\Delta \xi h = 336 \times 10^3 \text{ Jkg}^{-1}$ 、 $\bar{v} = 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ 、 $T_0 = 273.15 \text{ K}$ を代入し、さらに(3)式を用いて $\Delta \mu(T_0)$ を等価圧力差に換算すると、

$$\begin{aligned} \Delta P_L &= (\Delta \xi h / \bar{v}_L T_0) \Delta T_i \\ &= 12.3 \times 10^5 \Delta T_i \quad [\text{Pa}] \end{aligned} \quad (16)$$

*1 食品の分野でも魚介類の凍結保存を考える上で不凍水の挙動は重要である。この場合にはタンパク質と水との相互作用によって水の凍結温度が決定される。

これは、 -1°C ($\Delta T_i = -1$) の凍土中に存在する不凍水は、 $12.3 \times 10^5 \text{ Pa}$ (12.3bar) で吸引された温度 T_0 の純水と力学的に等価であることを意味する。

ΔP_L を pF で表示してみる。

$\Delta \mu(T_0)$ は次式：

$$\Delta \mu(T_i) = (T_i/T_0) \Delta \mu(T_0) = 1.073 \times \Delta \mu(T_0) \quad (17)$$

によって近似的に常温 T_0 (293.15K, 20°C) の値に補正できるので、(16)式は次式となる。

$$\Delta P = 13.2 \times 10^5 \Delta T_i \quad [\text{Pa}] \quad (20^{\circ}\text{C}) \quad (18)$$

ここで、 $P = \rho gH$ の関係を用いて圧力を水柱高さ (H) で表示すると、 $\rho = 10^3 \text{ kgm}^{-3}$ 、 $g = 9.8 \text{ Nkg}^{-1}$ より、

$$\Delta H = 1.35 \times 10^4 \Delta T_i \quad (\text{cm H}_2\text{O}) \quad (19)$$

となる。したがって、 pF の定義より

$$pF = \log |\Delta H| = 4.12 + \log |\Delta T_i| \quad (20)$$

これは、Schofield の式と呼ばれ、 $|\Delta T_i|$ が小さい範囲で成立する。この式は、大気圧下で -1°C の氷と共存する水が 20°C で $pF 4.12$ の不飽和土の水とエネルギー的に同じ状態にあることを意味する。なお、(20)式は $|\Delta T_i|$ が大きい場合には、エンタルピー (エントロピー) の温度依存性を考慮した修正式 (Low の式²⁾) を用いる必要がある。

(2) 拘束圧条件下における凝固点降下

拘束圧条件下で、溶質を含まない凍土中の氷と水の平衡条件は次式で表わされる。

$$\mu_L(T_i, P_L) = \mu_i(T_i, P_i) \quad (21)$$

この式と(10)式との違いは不凍水と氷の圧力が異なることである。また、不凍水および氷の化学ポテンシャルは温度差および等価圧力差を用いて次式で近似される。

$$\mu_L(T_i, P_L) = \mu_L(T_0, P_0) - s_L \Delta T_i + \bar{v}_L \Delta P_L \quad (22)$$

$$\mu_i(T_i, P_i) = \mu_i(T_0, P_0) - s_i \Delta T_i + \bar{v}_i \Delta P_i \quad (23)$$

(10)(21)式の平衡条件から次式を得る。

$$(s_L - s_i) \Delta T_i = \bar{v}_L \Delta P_L - \bar{v}_i \Delta P_i \quad (24)$$

または、

$$\Delta P_L = (\Delta \bar{v}_s / \bar{v}_L) \Delta T_i + (\bar{v}_i / \bar{v}_L) \Delta P_i \quad (25)$$

ここで、 $\Delta \bar{v}_s = s_L - s_i$ 、 $\Delta P_L = P_L - P_0$ 、 $\Delta P_i = P_i - P_0$ 、 $\Delta T_i = T_i - T_0$ である。(16)式を求めたのと同様の各物性値を用いると、(25)式は 0°C 付近で、

$$\Delta P_L = 12.3 \times \Delta T_i + 1.1 \times \Delta P_i \quad [10^5 \text{ Pa}] \quad (26)$$

となる。これは一般化された Clausius-Clapeyron 式である。特殊な場合として次の状態が考えられる。

(a) $\Delta P_i = 0$ の場合

凍上が起こらない不飽和土の凍結では間隙氷が大気圧に等しいと考えられる。したがって、(26)式は

$$\Delta P_L = (\Delta \bar{v}_s / \bar{v}_L) \Delta T_i = 12.3 \times \Delta T_i \quad [10^5 \text{ Pa}] \quad (0^{\circ}\text{C} \text{ 付近}) \quad (27)$$

となる。

(b) $\Delta P_i = \Delta P_L$ の場合

間隙氷が土粒子からの拘束をほとんど受けず、水と氷の圧力が等しい場合には、(26)式は通常の Clausius-Clapeyron 式となる。

$$\Delta P_L = (\Delta \bar{v}_s / \Delta \bar{v}_i) \Delta T_i = -123 \times \Delta T_i \quad [10^5 \text{ Pa}] \quad (0^{\circ}\text{C} \text{ 付近}) \quad (28)$$

(c) $\Delta P_L = 0$ 、 $\Delta P_i > 0$ の場合

土粒子による水の吸着力と荷重による正圧とが釣り合った状態では、 $\Delta P_L = 0$ となる。この条件で、(26)式は荷重と凍結温度の関係 (凍上圧) を与える。

$$\Delta P_i = (\Delta \bar{v}_s / \bar{v}_i) \Delta T_i = -11.2 \times \Delta T_i \quad [10^5 \text{ Pa}] \quad (0^{\circ}\text{C} \text{ 付近}) \quad (29)$$

この関係式は、変形 Clausius-Clapeyron 式と呼ばれ、実験的にも確認されている³⁾。

なお土壌水に溶質が含まれ、その溶質が移動可能な場合には、(25)~(29)式に対して浸透圧分の補正が必要である。すなわち、溶質による浸透圧を $\pi (>0)$ とすると、(26)(27)式はそれぞれ次式のようになる。

$$\Delta P_L = 12.3 \times \Delta T_i + 1.1 \times \Delta P_i + \pi \quad [10^5 \text{ Pa}] \quad (30)$$

$$\Delta P_L = 12.3 \times \Delta T_i + \pi \quad [10^5 \text{ Pa}] \quad (31)$$

凍土中の水分移動では上式の等価圧力差 ΔP_L の大小関係が重要である。すなわち、重力項を無視できる凍土中の A および B 点の等価圧力差をそれぞれ ΔP_A および ΔP_B とすると、

$$\Delta P_A > \Delta P_B \text{ ならば } A \text{ から } B \text{ へ}$$

$$\Delta P_A < \Delta P_B \text{ ならば } B \text{ から } A \text{ へ}$$

水分が移動することになる⁴⁾。

IV. おわりに

本論では、化学ポテンシャルの平衡式を用いて、土の水分特性、膨潤、土壌水の凝固点降下を考察した。ここではあくまで土壌水の化学ポテンシャルの基本的な考え方と応用例を示したものであり、実際の現象を細部にわたって見れば一般化し過ぎているかも知れない。しかし、一般化された概念でもう一度土を眺めることによって土の特殊な部分—土と水との相互作用—も見えてくるはずである。いずれにせよ土壌水の化学ポテンシャルは、ここで取り上げた以外の多くの土壌物理現象を説明するのに便利な道具である。本論を通して、その有用性をいくらかでも理解していただけたならば幸いである。

なお、本論の内容は筆者が Philip F. Low 教授 (Purdue 大学) のもとに留学 (1990.12-1992.2) する以

前に書かれたものである。彼も基本的には「土壌水、特に粘土中の水の化学ポテンシャルは粘土表面の影響を受けた分子レベルの水の構造によって決まる」と考えているようで、本文中の(5)(6)式にたいへん興味を示していた。土壌（物理）学が単なる応用だけを主眼とした「土屋さん」だけで議論されるのではなく、基礎的な学問レベルから整理されることを切に望む。

参考文献

- 1) 溝口勝：溶液の熱力学と土壌水の化学ポテンシャル，土壌の物理性,68号,45-50(1993)
- 2) Low,P.F.,Anderson,D.M.and Hoekstra: Some thermodynamics relationships for soil at or below the freezing point.1.Freezing point depression and heat capacity,Water Resource Research,4,379-394(1968)
- 3) 高志勤：凍上力と凍上機構，凍土の物理学（第4章），森北出版(1982)
- 4) M.Mizoguchi: A derivation of matric potential in frozen soil,Bull.of Bioresources,Mie Univ.,No.10,175-182(1993)
(受稿年月日 1992年7月10日)