



Title	土のコロイド現象の基礎と応用（その16）：ぬれと接触角の熱力学
Author(s)	石黒, 宗秀; コパル, ルーク
Citation	農業土木学会誌, 68(1), 75-82, a2 https://doi.org/10.11408/jjsidre1965.68.75
Issue Date	2000-01
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/70736
Rights	© 社団法人 農業農村工学会
Type	journal article
File Information	68_75.pdf



講座

土のコロイド現象の基礎と応用 (その 16)

—ぬれと接触角の熱力学—

石 黒 宗 秀[†]
(Munehide ISHIGURO)

ルーク・コパル^{††}
(Luuk K. KOOPAL)

I. はじめに

固体表面に水をかけると、表面上で水が水滴となって水をはじくものと、表面を水が覆ってしまうものとがある。固体表面に対する液体のなじみやすさを、“ぬれ (wetting)” と言い、塗料・潤滑油・インク・染料等の設計には全てこのぬれがかかわっている。土は、一般に水を良く吸収するが、これは、土の表面が水にぬれやすい性質を持っているためである。しかし、水にぬれにくく、水をはじく土も方々で確認されている。

園芸用のポットに有機質土を入れたまま風乾状態にし、灌水すると、いくら水をかけてもほんの一部分にしか水が浸潤せず、ほとんどの表層下の土は水を寄せつけず乾燥したままになってしまうことがある。いわゆる選択流＝バイパスフローが起こり、撒いた水はどんどんポットの下へ流れ去ってしまう。栽培条件下では、ポットの土は水を良く保水し、湿った状態であったのに、どうしたことだろう。この現象は、土の“ぬれ”と深い関係がある。

有機物を多く含む森林の表層土でも、このような選択流が観察され、森林の水循環機構との関連で研究が進められている¹⁾。ルートマットと言われる牧草根のかたまりが最表層にある牧草地では、ルートマットが水をはじき、雨水を土の中に侵入させない。そのため、表面流出水が増大すると考えられている²⁾。

また、ぬれ現象は、水の保水性、浸潤、蒸発等を左右する。図-1 は、石英砂を充填したカラムと、石英砂に土の腐植酸 (腐植のうち、水酸化ナトリウムに可溶でかつ酸性条件において沈澱する有機物) をコーティングした石英砂を充填したカラムに、水を毛管上昇させたときの上昇高を比較した実験である。横軸は、カラムに水が浸入し始めてからの経過時間を示す。腐植酸をコーティングした試料の毛管上昇高は、石英砂のみの上昇高より低く、美唄泥炭土のそれは、負の上昇高となっている。

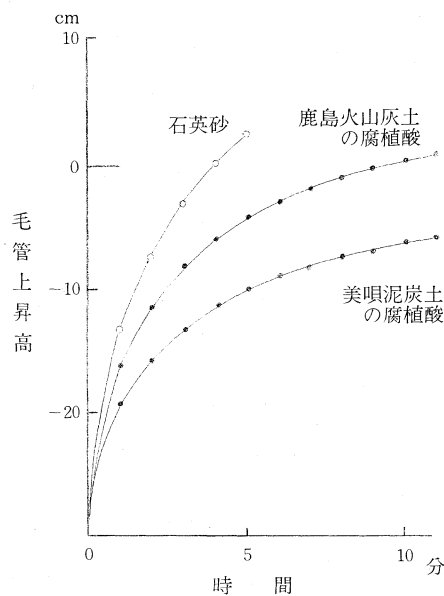


図-1 石英砂腐植酸をコーティング (0.4%) した資料の毛管上昇高 (中谷²⁾による)

粒子表面のぬれの違いが、保水性や浸潤に影響を及ぼすのである。

このように、“ぬれ”は、土壤水の動きや保水性を左右しているが、ぬれ自体を熱力学的にとらえることによって、浸潤・蒸発・保水など、水と土の相互作用全般に関わっていることを理解することができる。

II. 接触角・毛管上昇と表面張力

1. 接触角

水にぬれにくい固体表面に水滴を乗せると、図-2 のように接触角 θ で安定な状態を保つ。水にぬれにくいほど、 θ は大きくなる。 $\theta = 0$ で完全ぬれ、 $\theta > 0$ で部分ぬれという。したがって、土のぬれの程度は、 θ を測定することで評価できるが、土のような粉体の θ 測定は容

Fundamentals and Applications of Soil Colloid Science (16) — Thermodynamics of Wetting and Contact Angles —

[†] 岡山大学環境理工学部

^{††} ワーゲニンゲン農業大学物理化学およびコロイド化学科



ぬれ、接触角、表面張力、表面自由エネルギー、毛管上昇、水蒸気吸着、浸潤、ギブスの吸着式、土、粘土

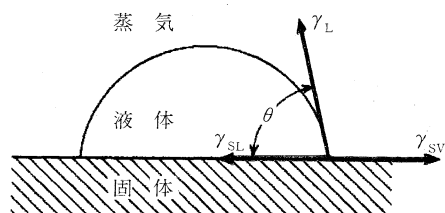


図-2 接触角 θ と表面張力。 γ_L : 液体の表面張力, γ_{SV} : 固体-飽和水蒸気の張力, γ_{SL} : 固液界面の張力

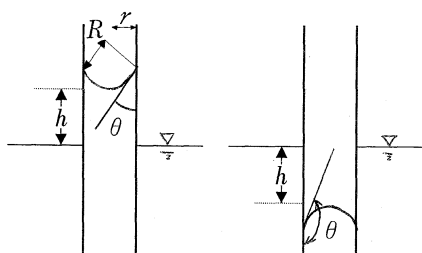


図-3 毛管上昇・毛管下降

易でない。 θ の安定条件は、次のヤングの式で表される。

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_L \cos \theta \quad \text{.....(1)}$$

ここで、 γ_{SV} : 飽和蒸気と平衡な固体表面の表面張力, γ_{SL} : 固液界面の表面張力, γ_L : 液体の表面張力である。

2. 毛管上昇³⁾

ガラス管を水面に垂直に立てると、図-3(a)のように毛管上昇する。これは、水がガラス管に引っ張られて良くぬれる ($\theta = 0$) ために起こる現象である。接触角が 0 となるため、気液界面は凹型になり、大気圧とその界面直下の水圧との差 ΔP は、次のラプラスの式で表せる。

$$\Delta P = 2\gamma_L/R \quad \text{.....(2)}$$

ここで、 γ_L : 液体の表面張力, R : 固液界面の曲率半径である。圧力の釣り合いの関係から、毛管上昇高 h と ΔP の間には、次の関係がある。

$$\Delta P = \rho gh \quad \text{.....(3)}$$

ここで、 ρ : 液体の密度, g : 重力加速度, である。また、曲率半径 R と毛管半径 r の間には、一般に次の関係がある。

$$r = R \cos \theta \quad \text{.....(4)}$$

(2), (3), (4) 式より、毛管上昇高 h は、次式で表せる。

$$h = \frac{2\gamma \cos \theta}{\rho gr} \quad \text{.....(5)}$$

水銀液にガラス管を鉛直に立てると、図-3(b)のように毛管下降する。これは、ガラスが水銀をはじいて遠ざけようとするためである。(5) 式からわかるように、

毛管下降するのは、接触角が、 $90^\circ < \theta \leq 180^\circ$ の場合である。図-1 の毛管上昇の相違は、接触角の違いによる。

3. 表面張力⁴⁾

固体表面のぬれの程度は、前述の (1) 式から分かるように、表面張力によって決まる。液体で膜面を作る場合、膜面は液体同士の凝集力 (同種の分子が引き合おうとする力) により縮まろうとするため、膜面に平行な力で膜面を引っ張っておく必要がある。膜の単位長さ当たりにかかるこの力 (N/m) が表面張力である。一方、エネルギーと仕事の観点より表面張力を見ると、後述の (6), (7) 式から分かるように、この値は単位面積の膜面を新たに作るための仕事に等しい。膜面に対してなされた仕事は、膜面にエネルギーとして蓄えられるから、表面張力 = 単位面積あたりに蓄えられた表面自由エネルギー* (J/m²) に他ならない。

では、なぜ表面に自由エネルギーが蓄えられるのであろうか。図-4 に示すように、物質の表面は内部と状態が異なり、表面の分子は表面の外側から分子間引力を受けないのに対し、内部の分子は全方向から分子間引力を受ける。表面にある分子は内部の分子との相互作用が主となり内部に引き込まれることになる。表面を維持するためには、表面の分子が内部に引き込まれないようにして、不安定な状態を保たねばならず、表面は過剰のエネルギーを持つ必要がある。これが表面自由エネルギーである。極端に見ると、図-5 を用いて後述するように、物質内部の規則的な結合を切断して表面をつくるのに要する仕事は、表面自由エネルギーとして表面に蓄えられているのである。

自発的な変化は、自由エネルギーを最小にする方向に向かうため、この過剰の表面自由エネルギーにより表面は常に収縮しようとしている。これに打ち勝って表面積をさらに dA だけ広げるのに必要な仕事は、自由エネルギーの変化 dG に等しく、

$$dG = \gamma dA \quad \text{.....(6)}$$

* 自由エネルギー⁵⁾ : 注目している系が、外部と熱や仕事のやりとりをしたり、内部で化学反応などを生じる場合、系のエネルギー状態が変化する。このエネルギー状態の指標となる量が、系の自由エネルギー G である。対象とする変化が、等温等圧の条件で進行すると、その変化量 ΔG は、

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \text{.....(7)}$$

で表される。 ΔH はエンタルピーの変化量, T は絶対温度, ΔS はエントロピーの変化量を表す。熱力学の第二法則は、自発的な変化が、常に自由エネルギーの減少する方向 ($\Delta G \leq 0$) に生じることを要求している。

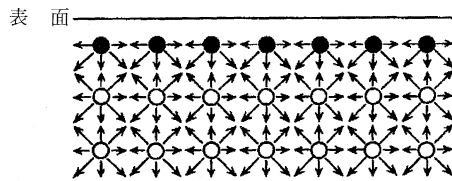


図-4 物質の表面と内部。矢印は物質原子あるいは分子にかかる周囲からの引力を表す。

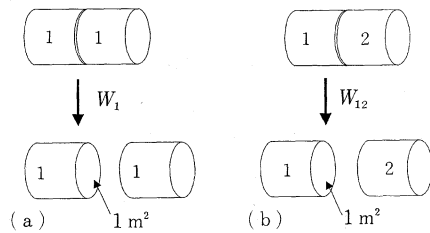


図-5 凝集仕事 W_1 と付着仕事 W_{12}

となる。ここで、 γ ; 表面張力=単位面積当たりの表面自由エネルギー。温度、圧力が一定であれば、

$$\gamma = \frac{\partial G}{\partial A} \dots\dots\dots(7)$$

となる。ここで、 G ; 自由エネルギー、 A ; 表面積である。

4. 凝集仕事・付着仕事と表面張力

水の表面張力は、水の凝集力の別表現に他ならない。

図-5 (a) のように、水のかたまりを分割して、新たな2つの単位表面積ができる場合を考える。このとき、分子間引力で互いに引き合っている(凝集している)水同士を引き離すのに必要な仕事 W_L が凝集仕事である。新たな2つの単位表面の出現によって生じた表面自由エネルギー($2\gamma_L$)が、水のかたまりに与えた仕事 W_L に等しいから、

$$W_L = 2\gamma_L \dots\dots\dots(8)$$

となる。

固体の表面の場合も同様に、凝集仕事 W_s は表面自由エネルギー γ_s の2倍に等しい。金属やその酸化物、およびガラスや粘土鉱物などの無機物質は、化学結合で強く結合しているため、結合している分子同士を引き離して新たに表面をつくるには大きな仕事が必要である。つまり、その表面自由エネルギーは大きい。そのため、無機物質の表面を、高エネルギー表面と呼ぶ。一方、プラスチックなどの有機物は、分子間力によって結合しているため比較的小さな仕事で表面をつくることができる。したがって、プラスチックなど有機材料の表面は低エネルギー表面と呼ぶ⁶⁾。

単位面積当たりの固体表面に付着している水の場合は、

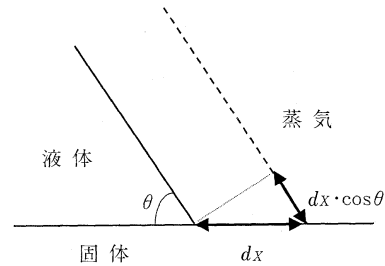


図-6 固液接触面の微小移動の様相図。

図-5 (b) のように付着仕事 W_{SL} を加えて引き離すと、単位面積の固体・水界面が失われ、単位面積の固体表面と水の表面が生じる。つまり、その間に固体と水の界面自由エネルギー γ_{SL} が消失し、固体の表面自由エネルギー γ_s と水の表面自由エネルギー γ_L が生じる。差し引きして増加した表面自由エネルギーが加えた仕事に等しいから、

$$W_{SL} = \gamma_L + \gamma_s - \gamma_{SL} \dots\dots\dots(9)$$

となる。 γ_{SL} が小さいほど、固体と水が良く引きつけ合って安定であることがわかる。これから明らかなように、表面張力、あるいは表面自由エネルギーは分子間力に密接に関係するものである。

5. ヤングの式の誘導⁷⁾

ヤングの式(1)式は、自由エネルギーの安定条件から導ける。固体表面上において接触角 θ で安定な液体を、図-6 のように dx の距離だけ後退させて安定させた場合を考える。後退前後でどちらも安定だから、自由エネルギーに変化はないはずである。変化が有るならば、自由エネルギーの高い方は不安定で、低い方に自発的に変化していたはずである。後退によって、液体表面は $dx \cdot \cos \theta$ 減少、固液界面は dx 減少、固体表面は dx 増加しているから、前後で自由エネルギーが変化しない条件は、

$$\gamma_{SV} \cdot dx = \gamma_{SL} \cdot dx + \gamma_L \cdot dx \cdot \cos \theta \dots\dots(10)$$

である。(10) 式の両辺を dx で割った式は、ヤングの式に他ならない。

III. 部分ぬれが起こる条件

1. 金属やガラスは水にぬれる⁸⁾

ヤングの式(1)式と図-2 から分かるように、固体の表面自由エネルギー γ_{SV} が大きければ、完全ぬれとなる。高エネルギー表面を持つ金属やガラス等の無機物質の表面が水にぬれるのはこのためである。これらの表面は親水性である。しかし多くの金属は空气中で錆びるのを避けるため、防錆剤を塗ってある。防錆剤は油や有機物からなり、水をはじく。ガラスのコップも手垢で汚れているときは水をはじくが、洗剤で洗えば水で良くぬれる。

金属やガラス、陶磁器のような高エネルギー表面のものは、きれいであれば親水性でよく水にぬれるのである。

2. プラスチックは水にぬれない⁶⁾

一方、低エネルギー表面を持つプラスチックなどの有機物の表面は、水にぬれにくく部分ぬれとなる。これらの表面は水となじまない疎水性である。プラスチック製のコップや洗面器、傘やレインコートの表面では水がはじかれてしまい、水滴となって付着しているだけである。しかし、このような表面も、表面自由エネルギーの小さな液体にならぬれる。つまり、ヤングの式(1)式の γ_L を小さくしていけば、釣り合い条件から θ が小さくなっていき、ついには $\theta=0$ の完全ぬれとなる。プラスチックの表面に水性インクで字を書くことはできないが、表面自由エネルギーの小さな油性インクでなら書けるのはこのためである。

ただし、極性や荷電を持つ部分が表面にあると、有機物は親水性になる。これは、本講座その15⁹⁾で説明されていたように、水は極性分子であり、それらの表面に引きつけられるためである。

3. 水蒸気吸着とぬれの条件

厳密に言えば、固体表面のぬれを扱う場合、水蒸気の吸着が重要となる。ヤング式の固体の表面自由エネルギー γ_{SV} は、飽和水蒸気と平衡した表面のそれである。水蒸気が存在すれば、固体表面は、ぬれる前に水蒸気を吸着する。ギブスの吸着式(21)を用いて後述するように、水蒸気の吸着によって、水蒸気と平衡した固体の表面自由エネルギーの値は低下する。相対水蒸気圧 P/P_0 (P ; その時の水蒸気圧, P_0 ; 飽和水蒸気圧)が大きくなるほど、固体表面への水分子吸着量は増大し、その表面自由エネルギーは低くなる。

水蒸気飽和状態において、水分子吸着により低下した固体の表面自由エネルギーの低下量を、拡張圧 π とよび、次式で示す。

$$\pi = \gamma_s - \gamma_{sv} \dots\dots\dots (11)$$

拡張圧を用いれば、固液の付着仕事 W_{SL} と液体の凝集仕事 W_L の関係は、(1)式、(8)式、(9)式より、次式で表せる。

$$W_{SL} - \pi = \gamma_L (1 + \cos \theta) \leq 2\gamma_L = W_L \dots\dots (12)$$

等号は $\theta=0$ のときで、部分ぬれ($\theta>0$)が起きるのは、付着仕事から拡張圧を引いた値より、凝集仕事の方が大きい場合である。水分子の固体表面への吸着により、既に固体表面は水を引きつける力が弱くなっている。(12)式は、その状態で固体表面が水分子を引きつける力より、水同士で集合する力の方が大きい場合に部分ぬれが起きることを示している。

V. 固体表面への水蒸気吸着過程

1. ぬれと水蒸気吸着等温線⁹⁾

次に、相対水蒸気圧を上昇させて、水蒸気が固体表面に吸着して行く過程を見てみよう。ぬれやすい表面とぬれにくい表面では、その過程も大きく異なる。

固体表面の水蒸気吸着量と相対水蒸気圧の関係を表した図を、水蒸気吸着等温線という。水蒸気吸着等温線は、固体表面のぬれやすさの程度を示す。図-7の吸着等温線Iは、最もぬれやすい表面の場合で、低い相対水蒸気圧で既に水分子が吸着して固相表面を覆い、相対水蒸気圧の増加に伴い水分子が多層吸着して行く。吸着等温線IIは、IIより吸着しにくい表面の場合だが、これも相対水蒸気圧が1に近づくに従い水分子が多層吸着する。I, IIとも多層吸着して完全ぬれ($\theta=0$)となる。部分ぬれ($\theta>0$)となる吸着等温線は、IIIのように水分子が吸着しにくく、相対水蒸気圧1(その対数値は0)になっても吸着量が小さい。

部分ぬれとなるIIIのような吸着等温線は、理論上過飽和の領域($P/P_0>1$)まで延長される。模式的な例を図-8に挙げる。吸着等温線はA点の飽和状態からB点を経て、C点に至る。C点で水は接触角 θ の水滴として表面に吸着量を増やす。水滴の中心位置では吸着量はC点だが、共存する水分子の薄膜では吸着量はA点のままである。水滴がさらに増していくと、ついには厚い液層に表面が埋もれた状態となる。

次に、水蒸気吸着による表面自由エネルギーレベルの変化を見てみよう。完全ぬれのI, II曲線の場合は、図-9の変化を取る。水蒸気が存在しない1の状態では表面自由エネルギーは γ_s で最も高いレベルにある。水蒸気吸着により表面自由エネルギーは低下して、吸着量 Γ の状態2で $\gamma_{sv}(\Gamma)$ の値を取る。吸着のない γ_s からの低下量

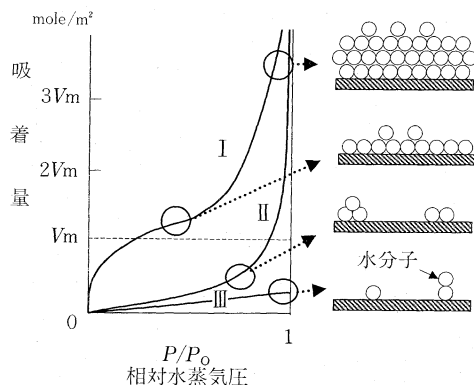


図-7 水蒸気吸着等温線と固体表面への水分吸着。 V_m は、水が1分子層吸着したときの吸着量。

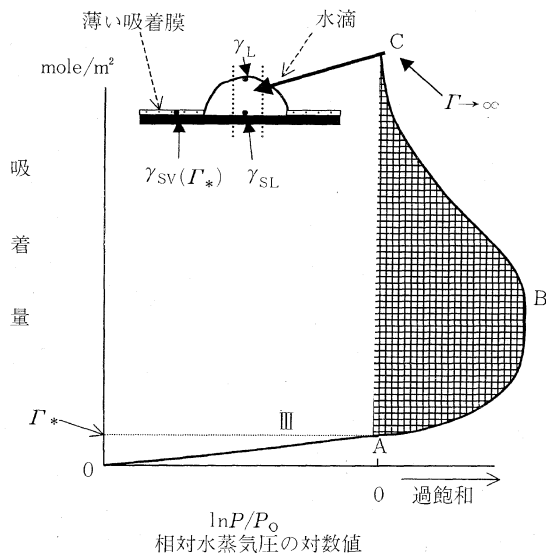


図-8 部分ぬれの場合の水蒸気吸着等温線の例

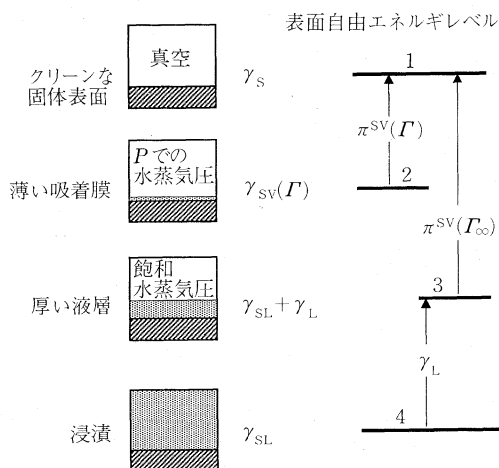


図-9 完全ぬれの場合の水蒸気吸着と表面自由エネルギー変化 (Schlagen らによる⁹⁾)

を表面圧といい、

$$\pi^{SV}(\Gamma) = \gamma_s - \gamma_{SV}(\Gamma) \quad (13)$$

で表す。水蒸気圧が飽和になると、水分子は多層吸着して厚い液層を作り、吸着量が Γ_∞ の状態3となる。そのときの表面自由エネルギー $\gamma_{SV}(\Gamma_\infty)$ は、固液界面と水の表面を合わせた $\gamma_{SL} + \gamma_L$ の値を取る。つまり、

$$\gamma_{SV}(\Gamma_\infty) = \gamma_{SL} + \gamma_L \quad (14)$$

であり、ヤング式の $\theta=0$ の場合に一致する。さらに水が増えて気液界面が無い浸漬状態4になると、表面自由エネルギーは γ_{SL} のみとなり、表面自由エネルギーレベルが最も低くなる。このように、完全ぬれの場合は相対水蒸気圧の増加に伴い表面自由エネルギーレベルが単調減少し、固体表面のぬれはスムーズに進行する。

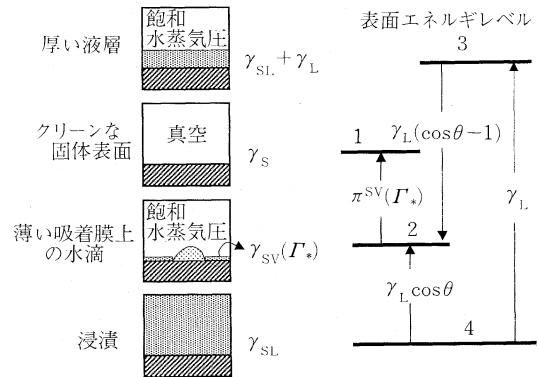


図-10 部分ぬれ ($0 < \theta < 90^\circ$) の場合水蒸気吸着と表面自由エネルギー変化 (Schlagen らによる⁹⁾)

部分ぬれとなる III 曲線では、図-10 のような変化を取る。図-10 は、 $0 < \theta < 90^\circ$ の場合である。水蒸気存在しない比較的高い表面自由エネルギーレベル γ_s から、水蒸気吸着により、表面自由エネルギー $\gamma_{SV}(\Gamma)$ が低下し、飽和水蒸気圧 (吸着量 Γ_*) で極小の値 $\gamma_{SV}(\Gamma_*)$ を取る。この状態2の表面圧 $\pi^{SV}(\Gamma_*)$ は、定義により

$$\pi^{SV}(\Gamma_*) = \gamma_s - \gamma_{SV}(\Gamma_*) \quad (15)$$

である。さらに水蒸気圧を上昇させて過飽和にすると、表面に接触角 θ で安定な水滴が生じる。この状態では、飽和水蒸気と平衡な固体表面の表面自由エネルギーは $\gamma_{SV}(\Gamma_*)$ だが、水滴の表面自由エネルギーは、図-8 に示すように固液界面と水面を持つから $\gamma_{SL} + \gamma_L$ である。両者の差は、 $\gamma_{SV}(\Gamma_*)$ にヤングの式(1)式を適用して、

$$\gamma_{SV}(\Gamma_*) - (\gamma_{SL} + \gamma_L) = \gamma_L (\cos \theta - 1) \quad (16)$$

となる。 $\cos \theta < 1$ だから、両者の差は負の値で、飽和水蒸気圧と平衡な薄い水膜を持つ固体表面の方が低いエネルギー状態にあり、安定であることが分かる。過飽和の状態ですらに水が供給され水滴の量が増すと、最後には厚い水の層で表面が覆われる状態3になる。表面自由エネルギーは、 $\gamma_{SV}(\Gamma_*)$ よりも大きな $\gamma_{SL} + \gamma_L$ の状態となる。このときの表面圧 $\pi^{SV}(\Gamma_\infty)$ は、

$$\pi^{SV}(\Gamma_\infty) = \gamma_s - (\gamma_{SL} + \gamma_L) \quad (17)$$

となる。(16) 式の左辺は、(17) 式の表面圧 $\pi^{SV}(\Gamma_\infty)$ から (15) 式の表面圧 $\pi^{SV}(\Gamma_*)$ を差し引いた値に等しいから、表面圧と接触角の関係は、次式で表せる。

$$\pi^{SV}(\Gamma_\infty) - \pi^{SV}(\Gamma_*) = \gamma_L (\cos \theta - 1) \quad (18)$$

さらに進んで気液界面が無くなる浸漬状態になると、表面自由エネルギーは低くなり γ_{SL} の値を取る。このように、部分ぬれが起こるのは、飽和水蒸気圧で固体表面の自由エネルギーレベルが極小となる安定条件を取るためである。

2. ギブスの吸着式⁹⁾

前節の内容を理論的に解釈するために、ギブスの吸着式を用いよう。この式は、なじみのない方も多いと思われるが、界面において普遍的に成立する有用な式で、種々の分野で活用されている。たとえば、海水淡水化のための人工膜は、この式を根拠として開発に成功した¹⁰⁾。固体表面への水分子吸着量 Γ と吸着表面の表面張力 γ_{sv} (Γ)、水の化学ポテンシャル μ の関係は、次のギブスの吸着式で表せる^{4) **}。

$$\Gamma = - \frac{\partial \gamma_{sv}}{\partial \mu} \quad \dots\dots\dots (19)$$

相対水蒸気圧 P/P_0 を用いると、

$$\mu = \mu_0 + RT \ln (P/P_0) \quad \dots\dots\dots (20)$$

μ_0 ; 標準状態の水の化学ポテンシャル, R ; 気体定数, T ; 絶対温度, だから, (19) 式は,

$$\Gamma = - \frac{\partial \gamma_{sv}}{RT \partial \{\ln (P/P_0)\}} \quad \dots\dots\dots (21)$$

となる。この式から、相対水蒸気圧が増加 ($RT \partial \{\ln (P/P_0)\}$ が正) して吸着量が増える (Γ が正) と、固体の表面張力が減少することが分かる ($\partial \gamma_{sv}$ は負でない) と (21) 式を満たさない。相対蒸気圧 0 の $\Gamma=0$ から、相対蒸気圧 P/P_0 の $\Gamma=\Gamma$ まで積分する形に直すと、

$$\int_{\Gamma=0}^{\Gamma} -d\gamma = RT \int_{P/P_0=0}^{P/P_0} \Gamma d\{\ln (P/P_0)\} \quad \dots\dots\dots (22)$$

これは, (17) 式を用いて、

$$\pi^{sv}(\Gamma) = \gamma_s - \gamma_{sv}(\Gamma) = RT \int_{P/P_0=0}^{P/P_0} \Gamma d\{\ln (P/P_0)\} \quad \dots\dots\dots (23)$$

となる。つまり、図-7、図-8 のように相対蒸気圧の対数値で表した吸着等温線を $\Gamma=0$ から $\Gamma=\Gamma$ まで積分して RT を乗じた値は、表面圧 $\pi^{sv}(\Gamma)$ となる。

** ギブスの吸着式¹¹⁾ : 表面における吸着の自由エネルギー G は、等温条件において次の式で与えられる。

$$G = \gamma_{sv} A + \mu n \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$dG = \gamma_{sv} dA + \mu dn \quad \dots\dots\dots (3)$$

ここで、 A は表面積、 μ は吸着分子の化学ポテンシャル、 n は吸着分子の量である。ところで、②式を全微分すると、

$$dG = \gamma_{sv} dA + A d\gamma_{sv} + \mu dn + nd\mu \quad \dots\dots\dots (3)$$

となる。この式は、③式と同じでなければならないから、

$$Ad\gamma_{sv} + nd\mu = 0 \quad \dots\dots\dots (5)$$

が得られる。この式より、

$$\frac{n}{A} = - \frac{\partial \gamma_{sv}}{\partial \mu} \quad \dots\dots\dots (6)$$

が導かれる。左辺は定義より、吸着量に等しい。

したがって、(23) 式と (18) 式から次式を得る。

$$\begin{aligned} \pi^{sv}(\Gamma_\infty) - \pi^{sv}(\Gamma_s) &= RT \int_{\Gamma_s}^{\Gamma_\infty} \Gamma d\{\ln (P/P_0)\} \\ &= \gamma_L (\cos \theta - 1) \end{aligned} \quad \dots\dots\dots (24)$$

この値は、図-8 の A, B, C で囲まれた格子模様の面積に RT を乗じた値であり、過飽和の部分の吸着等温線がわかれば、接触角 θ が得られることになる。しかし、この不安定な部分の吸着等温線を実測するのは難しく、吸着等温線を得るには、適切な吸着モデルによる予測が必要である。

V. 土のぬれ

1. 有機物を含まない土のぬれ

土は、前章の平坦な表面と異なり、微細間隙構造を持ち、粒径や表面の組成も多様である。しかし、水分子の大きさから比べると、土粒子表面は十分に広い面を持つ。数分子層を問題とする水蒸気吸着等温線から、土粒子表面への水分子の吸着傾向を知ることができる。図-11 は、岩田ら¹²⁾ が測定した 3 種類の粘土鉱物の水蒸気吸着等温線である。吸着等温線の形から、これら粘土鉱物は、完全ぬれとなり、親水性であることがわかる。これは、土の中の無機物質である砂・シルト・粘土が水分子を強く引きつける高エネルギー表面を持つためである。図-1 の石英砂の毛管上昇高が最も高かったのは、石英砂表面のぬれ易さのためである。

2. 水をはじく土のぬれ

有機物を含む土は、ぬれにくく水をはじくことがある。図-1 に見られるように、腐植酸をコーティングした石英砂は水にぬれにくく、毛管上昇高が低くなっている。

III.2 で述べたように、表面に極性や荷電を持つ有機

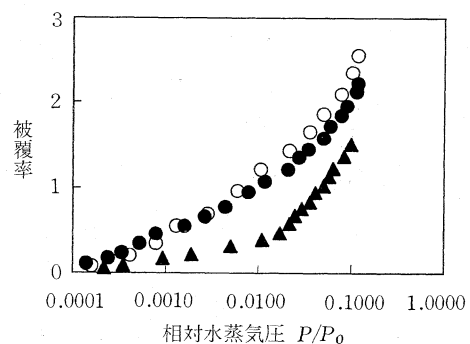


図-11 粘土の水蒸気吸着等温線 (岩田らによる¹²⁾)。被覆率 1 は、水分子が表面を単分子層吸着した場合の吸着量に対応する。○はカオリナイト、●はアロフェン、▲はモンモリロナイトの値。

物は親水性だが、有機物を含む土の中には、乾燥によって表面が親水性から疎水性に変わるものがある。

部分ぬれの図-10で前述したように、飽和水蒸気圧と平衡した固体表面は、極小の表面自由エネルギー状態となり、また、固相と気相の間に液層が形成されると極大の表面自由エネルギー状態となる。部分ぬれの疎水性表面を持つ土では、脱水過程および吸水過程において、表面自由エネルギーの極大の山を越える必要がある。このことも、保水性と関連するものと思われる。

VI. 浸潤と土の接触角の測定

乾燥した土への水の浸潤は、接触角と水の表面張力に影響される。図-1は、浸潤による毛管上昇高の時間変化を表している。ここで、毛管上昇の速度と接触角の関係を見てみよう。毛細管では、接触角 θ で管壁と接しているメニスカス面直下の吸引圧 ΔP は、ラプラスの式(2)式と(4)式から、

$$\Delta P = 2\gamma \cos \theta / r \quad \dots\dots\dots(25)$$

メニスカス面とその下方 h の間の圧力差と位置エネルギー差 ρgh によって水が毛管上昇して行く。毛細管の流量 Q は、ポアズーユの法則³⁾を用いて次式で表せる。

$$Q = \frac{\pi r^4 (\Delta P - \rho gh)}{8\eta h} \quad \dots\dots\dots(26)$$

ここで、 η は水の粘性係数である。毛管上昇速度 u は、これを用いて、

$$u = \frac{dh}{dt} = \frac{Q}{\pi r^2} = \frac{2r \gamma \cos \theta - \rho g h r^2}{8\eta h} \quad \dots\dots\dots(27)$$

となる。これから重力項を除いた式を、Washburnの式という。土は、毛細管とは異なる間隙構造であるが、 r を土の相当半径 r_s と見なして(28)式を適用すると、土の毛管上昇速度 u_s は、次のように表せる。

$$u_s = \frac{dh}{dt} = \frac{u}{G} = \frac{2r_s \gamma \cos \theta - \rho g h r_s^2}{8G\eta h} \quad \dots\dots\dots(28)$$

ここで、 G ；屈曲度 $= (\text{屈曲距離}/\text{直線距離})^2 = u/u_s$ である。浸潤速度は接触角に依存し、接触角が小さいと浸潤速度が大きくなることが分かる。

土のような粒体や粉体の接触角を、良い精度で測定することは難しいが、毛管上昇高と接触角の関係から求めることができる。重力の影響が小さいとき、(28)式中の重力項を消去して積分すると、時間 t の間に上昇する高さ h は、

$$h^2 = \frac{r_s \gamma \cos \theta}{2G\eta} t = K t \cos \theta \quad \dots\dots\dots(29)$$

となる。 $\theta = 0$ の条件で測定すれば、(29)式の定数 K が得られるから、 K を用いて他の条件での接触角を求

めることができる。仲谷は、図-1のデータにダルシー則を適用し、類似の方法で接触角を求めた。石英砂の場合、接触角 0° だから、これを基準にして、鹿島火山灰土腐植酸をコーティングした石英砂 $77^\circ 50'$ 、美唄泥炭腐植酸をコーティングした石英砂 $97^\circ 30'$ の値を得ている。

動的過程の接触角は、一般に平衡の接触角と異なり、液体の移動先端の接触角は大きめとなり、後端のそれは小さめになる。また、先述のように水分子吸着前後で表面の性質が変化する場合もある。土の表面は不均一であるため、そのことも水移動に影響するものと思われる。動的過程である浸潤現象は、平衡状態とは異なるとらえ方が必要となる。

VII. おわりに

土と水は、地球環境を構成する非常に重要な物質であり、土のぬれは、それらの相互作用を示す基本現象である。しかし、そのメカニズムは未解明な点が多い。ここでは、マクロな物理量である表面自由エネルギーを用いて、固体と水のぬれについて解説した。ぬれは、固体と水の分子間のさまざまな相互作用エネルギーによって決まるため、現象の理解や解明のためには、その視点からの取り組みも重要である。

土のぬれ現象に関する知識は、土壌圏で起こっている浸潤・選択流・表面流・蒸発等の水移動現象を把握する上で有用であり、農薬の効率的散布や不飽和土の力学特性とも関連する。また、粗い疎水性団粒による表層マルチや、人工撥水層による表層への上向き水移動遮断等の技術開発が試みられており¹³⁾、このような技術にも密接に関連する。今後さらに、水資源の有効利用や塩類集積防止、土壌侵食防止等、種々の環境技術開発に際して、ぬれ現象の知識が有効に活用されるものと思われる。もちろん、技術開発を急ぐあまり、有害な人工物質を大切な土に投入して、新たな環境問題を引き起こしてはならないことは、言うまでもない。

謝辞

農林水産省森林総合研究所の小林政広博士からは、土のぬれに関して、貴重な助言と資料を御提供いただいた。筑波大学の足立泰久博士からは、熱力学と動的過程に関し有用なコメントをいただいた。岡山大学大学院生の横谷博氏からは、文章表現上の助言をいただいた。ここに深謝します。

参考文献

- 1) 小林政広：堆積有機物と土壌の撥水性および土壌水分特

- 性との関係解明, 農林水産技術会議事務局編, 人工針葉樹林における土壌劣化機構の解明, 研究成果 335, pp. 35~42 (1999)
- 2) 仲谷紀男: 有機物が関与する土壌の水分特性について, 農技研報 B32, pp. 1~74 (1981)
- 3) Hillel D.: 土壌物理学概論, 養賢堂, pp. 36~40, pp. 77~79 (1984)
- 4) 堤和男: 界面エネルギー, 日本化学会編, コロイド化学 I, 東京化学同人, p. 62~80 (1995)
- 5) アトキンス P.W.: 物理化学上 (第2版), 東京化学同人, p. 146~169, 227~228 (1984)
- 6) 荻野圭三: 表面の世界, 裳華房, p. 21~44 (1998)
- 7) de Gennes P.G.: Wetting: statistics and dynamics, Rev.Mod.Phys., Vol. 57, No.3, Part 1, pp. 827~863 (1985)
- 8) 溝口勝・石田智之: 土のコロイド現象の基礎と応用 (その 15), 一土粒子表面と水の相互作用一, 農土誌 67 (11), pp. 1233~1239 (1999)
- 9) Schlagen L.J.M., L.K.Koopal, M.A. C.Stuart and J.Lyk lema: Wettability: thermodynamic relationship between vapour adsorption and wetting, Colloids and Surfaces A, 89, pp. 157~167 (1994)
- 10) 松浦剛: 合成膜の基礎, 喜多見書房, p. 2~5 (1981)
- 11) ムーア W.J.: 物理化学下第4版, 東京化学同人, p. 493~494 (1974)
- 12) Iwata S., F. Izumi and A.Tsukamoto: Differential heat of water adsorption for montmorillonite, kaolinite and allophane, Clay Minerals 24, pp. 505~512 (1989)
- 13) Wallis M.G. and D.J.Horne: Soil water repellency, Advances in Soil Science, Vol.20, p. 91~146 (1992)
- (1999. 11. 15. 受稿)

地域環境工学シリーズ 2

人と自然の水環境をめざして

— 水環境工学 —

(社)農業土木学会発行

A 5 版, 9 P, 一段組, 約 220 ページ

編集委員会 (五十音順)

委員長 高橋 強 (京都大学農学部)

委員 亀山 章 (東京農工大学農学部)

〃 千賀裕太郎 (東京農工大学農学部)

〃 中曽根英雄 (茨城大学農学部)

〃 藤縄克之 (信州大学工学部)

〃 渡辺紹裕 (大阪府立大学農学部)

I. 自然と人と水環境

II. 水辺空間の保全と再生

III. 地域環境と水質保全

IV. 排水処理による水質保全

V. 地域の水管理と水環境

VI. 世界の水環境と地球環境問題

VII. 人と自然の共生をめざして—水環境の立場から

定 価 3,050 円 (内税・送料学会負担)

会員特価 2,650 円 (内税・送料学会負担)

[会員特価は, 個人会員による前金購入の場合のみ適用されます。]

申込先 〒105-0004 港区新橋 5-34-4

(社)農業土木学会 担当: 馬目・斉藤

☎ 03-3436-3418 FAX 03-3435-8494

合成ゴム系ジオメンブレンの力学的物性値の経年変化特性

長束 勇

ジオメンブレン (GM) の耐久性は、通常、促進劣化試験の結果に基づいて評価されている。しかし、屋外曝露と等価となる促進劣化試験条件の設定は困難なことから、GM を用いた貯水池表面遮水工法を設計する際の耐久性評価には、できるだけ長期間の屋外曝露試験の結果を用いることが望ましい。このデータを取得する目的で農業工学研究所の実験池に敷設された合成ゴム系 GM は、過目、30 年を経過した。そこで、その経年物性変化を調べた結果、GM の劣化の程度は敷設された位置によって大きな差異があり、常に水没する部分の耐用年数は、現在一般に建設工事費や経済性の比較・検討に採用されている 20 ～ 30 年よりも十分長いことが明らかになった。

(農土誌 68-1, pp. 59～65, 2000)



ジオメンブレン、貯水池、表面遮水、劣化、耐久性、促進劣化試験、野外曝露試験

滋賀県における住民参加の取組みについての考察

泉 峰一

地方分権型社会の流れが進む中であって、公共事業のあり方にも変化が見られつつある。従来より、農業農村整備事業は農家住民との十分な意思疎通を図り、事業を推進する経験を持っている。しかし、近年の住民意識の多様化した社会では、住民の意識を的確に反映し、効率的に効果を発する事業推進のためには、住民参加の新たな仕組みが望まれている。本県では先進的に住民参加型のまちづくりを進め、成果を得ている町もいくつかあり、県においても琵琶湖の保全の取り組みに住民参加を基本とした「みずすまし構想」を進めている。これらの事例を紹介し、今後の住民参加の取り組みについて考察を加えた。



(農土誌 68-1, pp. 67～73, 2000)

住民参加、地方分権、住民意識、まちづくり、協議会、NPO、グラウンドワーク

(講座)

土のコロイド現象の基礎と応用 (その 16)

—ぬれと接触角の熱力学—

石黒宗秀・ルーク・コパル

固体表面に対する液体のなじみやすさを、“ぬれ”といい、土の保水性・浸潤は、ぬれと関連する。土は、一般に水を良く吸収するが、水をはじく土も確認されている。ここでは、土のぬれに関連する諸現象の理解を深める目的で、ぬれを熱力学的に解釈した。固液界面の接触角がぬれの程度を表し、毛細管中の液体の毛管上昇高を決定すること、接触角や毛管上昇高は、表面張力の大きさで決まること、表面張力が分子間引力に密接に関連するものであることを示した。また、固体表面への水蒸気吸着と接触角の関係をギブスの吸着式を用いて解釈した。土への水の浸潤が、接触角に影響されること、浸潤速度から土の接触角が測定できることを示した。

(農土誌 68-1, pp. 75～81, 2000)



ぬれ、接触角、表面張力、表面自由エネルギー、毛管上昇、水蒸気吸着、浸潤、ギブスの吸着式、土、粘土