

細滴とメニスカスの熱力学及び濕潤熱, 稀釋熱 についての考察

高木俊介

Thermodynamics of Water-Drop and Meniscus and a
Consideration of the Heat of Wetting and Dilution

Shunsuke TAKAGI

ABSTRACT: The thermodynamics of water-drop is given logical consideration in this paper by taking into account its surface area as one of the independent thermodynamical variables. And the heat of vaporization from water-drop is proved to be expressed by the formula (25) or (26), and that from meniscus, by the formula (30) or (31). Moreover, the author discusses, employing a method which is not theoretically correct but is practically tolerable, i. e. the expression of the heat of swelling and the heat of dilution (formula (43) or (43')), which was once supported empirically by J. R. KATZ and W. NERNST respectively. As a result of this consideration the heat of wetting of soil may be expressed tolerably by the formula (43) or (43'). This paper is prepared to supply a deficiency of the former work of the author which is referred to in this paper as *ref.*(2), but the latter is not yet published. The non-abbreviated English report of this paper will appear later as a scientific report of the Tokyo Univ. of Agr. and Tech., after the *ref.*(2), will have been published. (Received October 23, 1951)

1. 準備

1. 飽和水蒸気圧⁽¹⁾を p_0 ⁽²⁾ とし, 此のときの単位質量当りの Gibbs の自由エネルギー(定圧ボテンシャル・熱力学ボテンシャルとも云はれる)を G_0 ⁽²⁾ とするとき, 他の圧力 p を有し同じ温度の下にある不飽和⁽³⁾ もしくは過飽和⁽³⁾ の水蒸気の単位質量当りの Gibbs の自由エネルギー G^v は水蒸気を完全気体と見なすと,

$$G^v = G_0 + \int_{p_0}^v v dp = G_0 + RT \log_e \frac{p}{p_0} \quad (1)$$

(1) ある温度の下で平らな水面を持つ水と平衡している水蒸気を飽和水蒸気と呼び, かかる水を飽和水と呼ぶことにする。

(2) 以下飽和水, 飽和水蒸気の量には添字 0 をつけて示す。

(3) 飽和水蒸気以下の圧力をもつ水蒸気を不飽和の水蒸気, 飽和水蒸気以上の圧力をもつものを過飽和の水蒸気という。

但し R は水蒸気 1 gr 当りのガス定数, T は絶温温度である。エントロピー S^v は

$$S^v = - \left(\frac{\partial G^v}{\partial T} \right)_{p, p_0} \quad (2)$$

によつて

$$S^v = S_0^v - R \log_e \frac{p}{p_0} = S_0^v - \frac{G^v - G_0}{T} \quad (3)$$

ここで注意すべきことは, (2) の微分を行う際 p_0 をも一定としていることで, この条件をおかないと理想気体の性質として知られている (3), (4), (5) の関係が得られない。以下此の規約に従つて計算を進める。(3) を書きかへると

$$G^v + S^v T = G_0 + S_0^v T$$

となる事から, エンタルピー(含熱量・熱函数とも云われる) I は

$$I^v = I_0^v \quad (4)$$

両辺から $pV = p_0 V_0$ を引いて、内部エネルギー U は

$$U^o = U_0^o \quad (5)$$

と得られる。

2. 細滴の化学ポテンシャル⁽⁴⁾

細滴の化学ポテンシャルを μ 、飽和水の（従つて又飽和水蒸気の）化学ポテンシャルを μ_0 とすると、 $\mu - \mu_0$ は、水蒸気の微量を自由水面から細滴の表面迄移す間にこの微量水蒸気に与えねばならぬ仕事を微量水蒸気の単位質量当たりに直したものに等しい。又一方、飽和水の微量をとつてこれを細滴に加える迄に外部から与えねばならぬ仕事を加える水の単位質量当たりに直したものにも等しい。前者からは(1)が得られる。後者に対する評価は次の如くして得られる。

細滴の半径を r 、容積を V 、表面積を A とすると、質量 ρdV の添加による半径の増加 dr は $dV = 4\pi r^2 dr$ で、これに対する表面積の増加 dA は $dA = 8\pi r dr$ である。従つて此の際細滴は、加える水の単位質量当たりに直して細滴の表面に対しては $\sigma dA / \rho dV = 2\sigma / \rho r$ の仕事を、又外部に対しては $\rho dV / \rho dV = \rho / \rho$ の仕事をせねばならぬ。その他に自由水面にある水蒸気は加える水の単位質量当たりに直して自由水面に対して $p_0 dV / \rho dV = p_0 / \rho$ の仕事をするから、

$$\mu = \mu_0 + \frac{2\sigma}{\rho r} + (\rho - p_0) \frac{1}{\rho} \quad (6)$$

(1) と (6) を等しいとおくと所謂 Kelvin の式が得られる。

2. 細滴の熱力学

1. 細滴の Gibbs 自由エネルギー

細滴の Gibbs 自由エネルギー $G_r^{(5)}$ は化学ポテンシャルの定義式 $(\partial G_r / \partial M_r)_{p, T, V_0} = \mu$ を積分して

$$G_r = \mu_0 M_r + A_r \sigma + V_r (\rho - p_0) \quad (7)$$

と得られる。ここに $V_r = \frac{4}{3}\pi r^3$, $A_r = 4\pi r^2$, $M_r = \rho V_r$ は夫々細滴の体積、表面積、質量である。(7) の右辺には本来 p , T , p_0 の函数が附加さるべきであるが、 $(\partial G_r / \partial p)_{T, V_0} = V_r$ なる条件を満足し

⁽⁴⁾ 本論文で云う化学ポテンシャルとは 1gr 当りのものである。

⁽⁵⁾ 添字 r は細滴のものであることを示すためである。以下これにならう。

ている点から見て p は含んでいない。然し G_r はその性質上右辺第二項の $A_r \sigma$ を除けば当然 M_r の一次の同次函数でなければならない。従つて p_0, T のみの函数で M_r を含んでいないやうなものが更に附加されねばならぬとわ考えられない。此の要求から附加さるべきものが定数であることも否定されて丁う。

2. 他の熱力学関係式

細滴のなす仕事 δW は

$$\delta W = -\rho dV_r + \sigma dA_r \quad (8)$$

で与えられる。可逆過程であればこれわ p , T 一定なる条件の下で、ある熱力学函数の微分と見られる。その函数を W とすると

$$W = -pV_r + \sigma A_r \quad (9)$$

としてよい。ここに見られるように細滴に対しては表面積 A_r が示量変数として入るために、従来の関係式をいきなり使うわけに行かぬ。内部エネルギー U_r は

$$dU_r = \delta W + TdS_r \quad (10)$$

を p, T 一定の条件の下で積分して

$$U_r = W + S_r T + C$$

ここに S_r は細滴のエントロピーである。C は

$$G_r = U_r - S_r T + pV_r$$

$$= \sigma A_r + C$$

を (7) と比べて

$$C = \mu_0 M_r + V_r (\rho - p_0)$$

と定まるから

$$F_r = G_r - pV_r \quad (11)$$

$$I_r = G_r + S_r T \quad (12)$$

$$U_r = F_r + S_r T \quad (13)$$

と定まる。但し F は Helmholtz 自由エネルギー（定積ポテンシャルとも云う）である。(7) を定義によつて書換えて当然 (11), (12), (13) の関係が得られる、このように G_r の中に σA_r をくり入れて丁うと他の関係は普通のように行く。(7), (11), (12), (13) を p, p_0 ⁽⁶⁾, T 一定で M_r で微分して partial quantity を求めると

$$\overline{G}_r^{(7)} = \left(\frac{\partial G_r}{\partial M_r} \right)_{p, p_0, T} = \mu \quad (14)$$

⁽⁶⁾ p_0 も一定とする点に注意

⁽⁷⁾ upper-bar は partial quantity の意味

$$\bar{F}_r = \mu - p \bar{V} \quad (15)$$

$$\bar{I}_r = \mu + \bar{S}_r T \quad (16)$$

$$\bar{U}_r = \bar{F}_r + \bar{S}_r T \quad (17)$$

ここに $\bar{V} = \left(\frac{\partial V_r}{\partial M} \right)_{p, p_0, T} = \frac{1}{\rho}$ は水の比容(一定として扱う)である。(7)式の p_0 を T のみの函数とみて p, T, M_r で全微分すると

$$dG_r = \mu dM_r + V_r dp + \left[A_r \frac{d\sigma}{dT} + M_r \frac{d\mu_0}{dT} - \frac{dp_0}{dT} V_r \right] dT$$

従つて

$$S_r = -A_r \frac{d\sigma}{dT} - M_r \frac{d\mu_0}{dT} + \frac{dp_0}{dT} V_r$$

とおいてもよいであろう、これに

$$d\mu_0 = \bar{V} dp_0 - \bar{S}_o^w dT \quad (18)$$

を入れると(但し \bar{S}_o^w は飽和水の単位質量当りのエントロピーである)

$$S_r = M_r \bar{S}_o^w - A_r \frac{d\sigma}{dT} \quad (19)$$

が得られる。これを用いると

$$dG_r = \mu dM_r + V_r dp - S_r dT \quad (20)$$

$$dF_r = \mu dM_r - S_r dT - p dV_r \quad (21)$$

$$dI_r = \mu dM_r + T dS_r + V_r dp \quad (22)$$

$$dU_r = \mu dM_r + T dS_r - p dV_r \quad (23)$$

と普通のようになる。(19)を p, p_0, T 一定の下で M で微分して $dA_r = 8\pi r dr, dV_r = 4\pi r^2 dr, dM_r = \rho dV_r$ なることを使うと

$$\bar{S}_r = \bar{S}_o^w - \frac{2}{\rho r} \frac{d\sigma}{dT} \quad (24)$$

が得られる。ここで $\bar{S}_r = -(\partial \mu / \partial T)_{p, p_0, M}$ となつてることに注意すべきである。(23)は μ に(6)を入れて $(dA_r/dM_r) = 2/\rho r, dM = \rho dV$ なる関係を使うと

$$dU_r = (\sigma dA_r - p dV_r + T dS_r) + (\mu_0 dM_r + (p - p_0) dV_r)$$

となる。此の式は(10)に(8)を入れて得られる dU_r の表式よりも第2項の分だけ余計である。

第2項の物理的意味は次の如きものである。飽和水から容積 dV_r (これは圧力によらず一定している)をとり、これを飽和蒸気圧 p_0 から飽和していない蒸気圧 p の下にもつてきて、同じ蒸気圧の下にある細滴の中に入れる。そうすると細滴の内部エネルギーは一般に第2項の分だけふえることになる。(10)によつて表わされる内部エネル

ギーの表式は、細滴の体積変化によるものは表しているが、新しい質量の添加による分は省略してしまつている。従つてここに得られたものの方が理論的には完全であろう。

3. 細滴からの蒸発熱

細滴からの蒸発熱 L は

$$L = (S^w - \bar{S}_r) T$$

で与えられる。これに(3)(但し $G - G_0 = \mu - \mu_0$ を $\Delta\mu$ と書きかえて)及び(24)を入れると

$$L = (S_0^w - \bar{S}_0^w) T - \Delta\mu + \frac{2T}{\rho r} \frac{d\sigma}{dT}$$

$$= L_0 - \Delta\mu + T \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{2\sigma}{\rho r} \right)_r \quad (25)$$

$$= L_0 - \frac{2}{\rho r} \left(\sigma - T \frac{d\sigma}{dT} \right) - \frac{1}{\rho} (p - p_0) \quad (26)$$

但し L_0 は飽和水からの蒸発熱である。此の式の物理的意味は明瞭に知られる。(19)から見られるように $-T \frac{d\sigma}{dT}$ は細滴の表面積を単位面積だけ増大するときに細滴の吸収する熱量である。 σ は細滴の表面積を単位面積だけ増大するために要する力学的仕事である。従つて $\sigma - T \frac{d\sigma}{dT}$ は、表面を単位面積だけ増大するときに細滴の吸収するエネルギーで、Kelvin の呼んだ如く Total energy と呼ばれてよいものである。係数 $2/\rho r$ は単位質量だけ細滴の質量が増大するときの表面積の増し高である。従つて第2項は単位質量の水を細滴から取り出すときに細滴の放出する熱量で、負号は蒸発熱が吸収に対して正であるためについている。第3項は、こうして細滴から取り出した水は細滴の直上の圧力 p (p_0 より大きい)を受けているので、これを飽和水蒸気圧 p_0 迄持つて行くために生ずるエネルギーの減り高であつて、これだけのエネルギーが外部に放出される。細滴から取出した水をこうして飽和水にしておくと、蒸発熱は L_0 で表わされる、よつて細滴からの蒸発熱はこれらの和として表わされる。

$\sigma - T(d\sigma/dT)$ の 25°C に於ける値は Jaeger⁽⁸⁾

(6) (1), p. 220.

註。蒸発熱を求めるだけならば2節の取扱は冗長である。しかし本節の主旨は蒸発熱を求めるにのみあるのではない。矛盾のない体系を作ることに目標がおかかれている。その點3節とは違う、3節は蒸発熱を求めるにのみ目標がおかかれている。メニスカスの熱力学は別に(2)で考察した。しかしそこではメニスカスからの蒸発熱は故意に除外しておいた。3節はそれを補うものである。

によれば 11.5 erg/cm^2 である。従つて $r=10^{-6} \text{ cm}$ としても

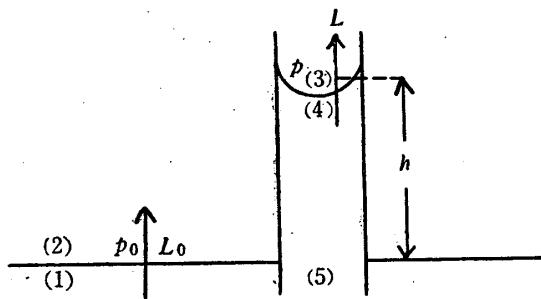
$$\frac{2}{\rho r} \left(\sigma - T \frac{d\sigma}{dT} \right) = 5.42 \text{ cal/gr.}$$

$$\frac{1}{\rho} (p - p_0) = 2.09 \times 10^{-4} \text{ cal/gr.}$$

にしか達しない。

3. メニスカスからの蒸発熱

毛管上昇しているメニスカスからの蒸発熱を求めるためには次の考察を基におく、単位質量の水



第1図 メニスカスからの蒸発熱算定のためにをとつて、自由水面のすぐ下の水①から自由水面のすぐ上の飽和水蒸気②に蒸発せしめ（此の際蒸発熱 L_0 を吸収する）、次にこの蒸気をメニスカスの真上の不飽和水蒸気③に迄膨脹せしめ、次にメニスカスの真下の不飽和水④に凝縮せしめ（此の際蒸発熱 L を放出する）。次に重力の作用の下でおろして自由水面と同じ高さ⑤の所迄もつてくる。ここは毛管の中にあるが自由水面のすぐ下の水と同じ状態にあるものと見てよい。この結果初めの①と終りの⑤ですべての熱力学的函数は等しくなければならない。この際

$$gh = RT \log \frac{p_0}{p} \quad (27)$$

$$P = p_0 - \rho gh = p - \frac{2\sigma}{r} \quad (28)$$

$$\Delta\mu = G_3 - G_2 = RT \log \frac{p}{p_0} \quad (29)$$

$$= G_4 - G_5 = -gh$$

なる条件が成立している。ここに r はメニスカスの曲率半径、 h はメニスカスの自由水面からの平均高さ、 P はメニスカスにある水の圧力である。(28) は毛管内の水の力学的平衡条件から得られる。

次に各点における単位質量当たりの熱力学的函数を各文字の右下の数字で区別して表して、それらの間の関係を書くと次のようになる、但し

$$I = U + pV = G + ST, \quad F = U - ST = G - pV,$$

$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p, p_0}$ なる関係を使う。此の代数的関係から明瞭なように、 G, I, F についてのみ一循環でその値が戻るかどうかを見ておけば残つた S, U については自ら戻るようになつてゐる。①のものを $\bar{U}_1, \bar{I}_1, \bar{F}_1, \bar{G}_1, \bar{S}_1$ 等とすると

②では $\bar{G}_2 = \bar{G}_1$

$$\bar{I}_2 = \bar{I}_1 + L_0$$

$$\bar{S}_2 = \bar{S}_1 + L_0/T$$

$$\bar{F}_2 = \bar{F}_1 + p_0 \bar{V} - p_0 v_0$$

③では完全気体の性質 (1), (3), (4), (5) から

$$\bar{G}_3 = \bar{G}_2 - RT \log \frac{p_0}{p} = \bar{G}_2 - gh$$

$$\bar{F}_3 = \bar{F}_2 - gh$$

$$\bar{U}_3 = \bar{U}_2$$

$$\bar{I}_3 = \bar{I}_2$$

$$\bar{S}_3 = \bar{S}_2 + R \log \frac{p_0}{p} = \bar{S}_2 + \frac{gh}{T}$$

④では $\bar{G}_4 = \bar{G}_3$

$$\bar{I}_4 = \bar{I}_3 - L$$

$$\bar{S}_4 = \bar{S}_3 - L/T$$

$$\bar{U}_4 = \bar{U}_3 - L - P \bar{V} + p v$$

$$\bar{F}_4 = \bar{F}_3 - P \bar{V} + p v$$

⑤では $\bar{G}_5 = \bar{G}_4 + gh$

$$\bar{F}_5 = \bar{F}_4 + gh - p_0 \bar{V} + P \bar{V}$$

$$\bar{S}_5 = \bar{S}_4 - g \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_{p, p_0, \alpha}$$

$$\bar{I}_5 = \bar{I}_4 + g \left[h - T \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_{p, p_0, \alpha} \right]$$

$$\bar{U}_5 = \bar{U}_4 + g \left[h - T \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_{p, p_0, \alpha} \right] - p_0 \bar{V} + P \bar{V}$$

ここに α は毛管に対する水の接触角であつて、エントロピーを求めるためには T 以外の独立変数及びパラメーターをすべて一定として微分せねばならぬことは從来の経過から明瞭であろう。これららの諸式から

$$\bar{G}_1 = \bar{G}_2 = \bar{G}_3 + gh = \bar{G}_4 + gh = \bar{G}_5$$

$$\bar{F}_1 = \bar{F}_2 + (p_0 v_0 - p_0 \bar{V})$$

$$= \bar{F}_3 + gh + (p_0 v_0 - p_0 \bar{V})$$

$$= \bar{F}_4 + (P \bar{V} - p v) + gh + (p_0 v_0 - p_0 \bar{V})$$

$$= \bar{F}_5$$

$$\begin{aligned}\bar{I}_1 &= \bar{I}_2 - L_0 \\ &= \bar{I}_3 - L_0 \\ &= \bar{I}_4 + L - L_0 \\ &= I_5 - g \left[h - T \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_{p, p_0, \alpha} \right] + L - L_0 \\ \therefore L &= L_0 + g \left[h - T \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_{p, p_0, \alpha} \right]\end{aligned}$$

が成立しなければならない。これに (28) の中辺と右辺から得られる gh の表式を入れると⁽⁹⁾

$$L = L_0 - \Delta\mu - T \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{2\sigma}{\rho r} \right)_\alpha \quad (30)$$

$$= L_0 + \left[\frac{2\sigma^{(10)}}{\rho r} - T \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{2\sigma}{\rho r} \right)_\alpha^{(10)} \right] + \frac{1}{\rho} (p_0 - p) \quad (31)$$

ここに α を毛細管の半径とすると $r = \alpha \sec \alpha$ である。 (30), (31) は細滴のものと同形である。

4. 表面エネルギーを考慮に入れた Clasius-Clapeyron の式

表面エネルギーを考慮に入れぬときの Clasius-Clapeyron の式は $\bar{G}^w = \bar{G}^v$ の温度 dT に対する変分をとる事によつて求められるが、表面エネルギーを考慮に入れている場合にもやはり此の式を基礎とすることができます。ここに \bar{G}^w , \bar{G}^v は夫々凝相（細滴もしくはメニスカス）のもしくは気相の化学ポテンシャルである。ここでは細滴とメニスカスを一緒にして考へる。両者の相違は r の符号の相違及び前者では r 自身後者では接触角が変数にとられる点である。従つてこれをまとめて考えるためには r をあるパラメーターの函数としておけばよい。故に今 $r = r(\lambda)$ としておこう。

⁽⁹⁾ (27) を入れてはいけない。ここは水に関する計算だからである。同じような事情は $\mu_0 = G_0^w = \bar{G}_0^v$ を p_0 で微分するときにも表れる。 G_0^w , \bar{G}_0^v は夫々飽和水、飽和水蒸気の化学ポテンシャルである。これを全微分して

$$d\bar{G}_0^v = v_0 dp_0 - \bar{S}_0^v dT$$

$$d\bar{G}_0^w = V dp_0 - \bar{S}_0^w dT$$

としてよい。従つて

$$\text{水について} \left(\frac{\partial \mu}{\partial p_0} \right)_T = \bar{V} \text{ となり}$$

$$\text{水蒸気について} \left(\frac{\partial \mu}{\partial p_0} \right)_T = v_0 \text{ となる。}$$

微分する対象を限定しておかねばならぬことは注意を要する。

⁽¹⁰⁾ メニスカスの r は細滴の r と符号が逆になることに注意。

但し細滴に対しては $r(\lambda)$ は r 自身、メニスカスに対しては $r(\lambda) = -\alpha \sec \alpha$ とする。 \bar{G}^v 及び \bar{G}^w の表式は

$$\bar{G}^v = \mu_0 + RT \log \frac{p}{p_0} \quad (32)$$

$$\bar{G}^w = \mu_0 + \frac{2\sigma}{\rho r} + \frac{1}{\rho} (p - p_0) \quad (33)$$

であつて、 \bar{G}^v に含まれている変数は p , T , p_0 の三つ、 \bar{G}^w の中に含まれている変数は p , T , p_0 , λ の四つである。ここで μ_0 は p_0 , T の函数である。故に

$$\left(\frac{\partial \bar{G}^v}{\partial p} \right)_{T, p_0} = v, \quad \left(\frac{\partial \bar{G}^v}{\partial p_0} \right)_{p, T} = v_0 - v_0 = 0$$

$$\left(\frac{\partial \bar{G}^v}{\partial T} \right)_{p, p_0} = -\bar{S}_0^v + R \log \frac{p}{p_0} = -\bar{S}^v$$

$$\left(\frac{\partial \bar{G}^w}{\partial p} \right)_{T, p_0, \lambda} = \frac{1}{\rho} = \bar{V}, \quad \left(\frac{\partial \bar{G}^w}{\partial p_0} \right)_{p, T, \lambda} = \bar{V} - \frac{1}{\rho} = 0$$

$$\left(\frac{\partial \bar{G}^w}{\partial T} \right)_{p, p_0, \lambda} = -\bar{S}_0^w + \frac{2}{\rho r} \frac{dp}{dT} = -\bar{S}^w \quad (\text{by (24)})$$

$$\left(\frac{\partial \bar{G}^w}{\partial T} \right)_{p, T, p_0} = -\frac{2\sigma dr}{\rho r^2 d\lambda}$$

これから

$$vd\bar{p} - \bar{S}^v dT = \bar{V} d\bar{p} - \bar{S}^w dT - \frac{2\sigma}{\rho r^2} dr \quad (34)$$

故に温度変化 dT によつて実現される新しい平衡状態は次の式で規定される。

$$T(v - \bar{V}) \frac{dp}{dT} = L - T \frac{2\sigma}{\rho r^2} \frac{dr}{dT} \quad (35)$$

$$\text{ここに } L = \bar{L}^v - \bar{L}^w = T(\bar{S}^v - \bar{S}^w)$$

なることを使つて。この L に対しては前に求めたものを使うことができる。この式に見られるように飽和状態に対する Clasius-Clapeyron の式よりも右辺第二項が余計であることが着目される。

5. 一つの注意

細滴内の圧力は

$$P = p + \frac{2\sigma}{r} = p_0 + \frac{RT}{\bar{V}} \log \frac{p}{p_0} \quad (36)$$

で、メニスカス内の圧力は

$$P = p - \frac{2\sigma \cos \alpha}{\alpha} = p_0 - \frac{RT}{\bar{V}} \log \frac{p_0}{p} \quad (37)$$

で表はされる。そこでこのような水の状態は P , T を独立変数にとって表すことが出来ないであ

ろうかとの要求が当然起つてくる。(11) これはこれから示す如く理論的には正しくない。しかし数値的にはそう違わない値を与えてくれることもある。細滴に対して

$$\bar{G}^w = \mu_0 + \frac{2\sigma}{\rho r} + \frac{1}{\rho}(p - p_0) = \mu_0 + RT \log \frac{p}{p_0}$$

メニスカスに対して

$$\begin{aligned}\bar{G}^w &= \mu_0 - \frac{2\sigma \cos \alpha}{\rho \alpha} + \frac{1}{\rho}(p - p_0) \\ &= \mu_0 - RT \log \frac{p_0}{p}\end{aligned}$$

であるから、(36), (37) によって共に

$$\bar{G}^w = \mu_0 + \bar{V}(P - p_0)$$

と書ける。これは上の要求に対して都合のよい結果である。次に $d\bar{G}^w$ は (34) によって細滴に対して

$$d\bar{G}^w = \bar{V}dp - \bar{S}^w dT - \frac{2\sigma}{\rho r^2} dr$$

メニスカスに対して

$$d\bar{G}^w = \bar{V}dp - \bar{S}^w dT + \frac{2\sigma \sin \alpha}{a} d\alpha$$

となる。所が細滴に対しては (36) から

$$dP = dp - \frac{2\sigma}{\rho r^2} dr + \frac{2}{r} \frac{d\sigma}{dT} dT$$

メニスカスに対しては (37) から

$$dP = dp + \frac{2\sigma \sin \alpha}{a} d\alpha - \frac{2 \cos \alpha}{a} \frac{d\sigma}{dT} dT$$

となり、第 3 項が存在するために

$$d\bar{G}^w = \bar{V}dp - \bar{S}^w dT$$

となつてくれない。従つて P, T のみを状態変数と見なすことは出来ず、 P, T, σ として始めて完全な状態変数(示強変数)の組が得られることになる。しかし此の差は支配的な影響を与えるほど大きなものではないこともある。この実例は 6 で述べる膨潤熱・稀釈熱の実験結果から明かである。

6. 温潤熱・稀釋熱についての考察

前節で述べたように、細滴もしくはメニスカスをなしている純水でも P, T のみを状態変数として扱うことはできない。溶液中にある水もしくは吸着されている水についても事情は全く同様である。

(11) 著者も此の考え方を使つていたことがある (2)。その他にもある (3)。

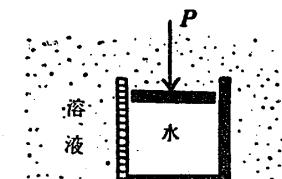
ある。(12) 然し土の中の水、もしくは膨潤性の物質の中にある水のようにその状態変数の規定だけでも明瞭に出来ないようなものに対しては、成分としての水を①「partial volume \bar{V}^w は一定で純水のものと等しい⁽¹³⁾」②「 P, T のみを状態変数として扱いうる⁽¹⁴⁾」として了うと非常に簡単に扱うことが出来るようになる。⁽¹⁵⁾ その結果には勿論厳密な正確さを期待する事はできない。然し実験的には硫酸・磷酸の稀釈熱や Kasein, Zellulose, Nuklein 等のような膨潤性の物質の温潤熱等についてもかなりよく当てはまるのである。

1. 自由エネルギーの降下している水の water pressure.

吸着されている水・溶液中にある水・メニスカスの中にある水等は同じ温度の飽和蒸気压より低い圧力の水蒸気と平衡している。この蒸気の化学ポテンシャル \bar{G}^w は (1) によつて表はされる。もしこの不飽和の蒸気と平衡している水(溶液ならば成分としての水)に外力が働いているならば、単位質量当りの水に働くポテンシャルを ϕ^w とすると

$$\bar{G}^w + \phi^w = \bar{G}^w \quad (38)$$

である。ここに \bar{G}^w は(溶液ならば成分としての)水の化学ポテンシャルである。次に第 2 図に見るような、一側が水は透すが溶質は透さない半透膜でできた函の上部にピストン型の可動蓋を具えたものの中に純水を入れたものを water pressure 測定器と名付けて、これを water pressure を測定せんとする部分に挿入する。これは思考実験のためのものであるからその大きさは熱力学的考査のできる限り小さくて構わない。外力のポテン



第 2 図 water pressure 測定器

(12) 溶液中にある水(もしくは吸着されている水)の圧力の意味はすぐ後で説明する。

(13) この假定は溶液に対しては理想溶液の假定をおいていことになる。

(14) この假定は溶液に對しては無限稀釈の假定をしている事になる。

(15) これはすぐ次に述べることから判るように考えている水(溶液ならば成分としての水)と熱力学的平衡状態にある水について考えていることになる。

シャルの働いている所では半透膜の外部でも内部でもその値は同一であるから、可動蓋に適当な圧力 P をかけて半透膜を透しての水の移動がないようにすると、その単位質量当たりの Gibbs 自由エネルギー G に対して $\bar{G}^w = G$ が成立せねばならぬ。然るに

$$G = G_0 + \int_{p_0}^P \bar{V} dP$$

$$= G_0 + (P - p_0) \bar{V}$$

だから、

$$\bar{G}^w = \bar{G}^v - \varphi^w = G_0 + (P - p_0) \bar{V} \quad (39)$$

となり、

$$P = p_0 - \frac{1}{\bar{V}} (G_0 - \bar{G}^w)$$

$$= p_0 - \frac{1}{\bar{V}} (G_0 - \bar{G}^v + \varphi^w)$$

以前の論文 (2), (4) でなしたように

$$gH = G_0 - \bar{G}^v = G_0 - (\bar{G}^w + \varphi^w) \quad (40)$$

によつて、水頭 H を定義すると

$$P = p_0 - \rho g H - \rho \varphi^w \quad (41)$$

となる。これが自由エネルギーの降下した水と熱力学的に平衡している純水の圧力 (H が大きくなれば張力) である。これは自由エネルギーの降下した水の一つの熱力学的性質を表しているので、自由エネルギーの降下した水に即して云うときには water pressure という事にする。これを実際に水 (溶液ならば成分としての水) の圧力と考えてもよい根拠は存在する⁽¹⁶⁾。実際細滴やメニスカスについては一致する。此れは自由エネルギーの降下した水をそのエネルギー降下の原因に拘らず一律に取り扱いうる根拠を示しているが、ここではこれ以上に詳しくは論じない。⁽¹⁷⁾

2. 濕潤熱・膨潤熱・稀釈熱

これから考える水はすべて気液界面にあるのでポテンシャル φ^w は無視して差し支えない。その根拠は (2) に示した。 (39) から

$$\bar{G}^w = G_0 - (p_0 - P) \bar{V} \quad (39)$$

(16) (2), (4) (特に (2)) で述べてあるようにこれを圧力と考えて運動方程式を導くと「流速が化学ポテンシャルに比例する」という形の拡散法則が得られる。

(17) (2) 参照。なお $\rho g H$ は溶液の場合には滲透圧になることも示される。

これから、 P , T , \bar{V} を状態変数と見て⁽¹⁸⁾ 他の熱力学的函数を求めて見る。

$$\begin{aligned} \bar{S}^w &= - \left(\frac{\partial \bar{G}^w}{\partial T} \right)_{P, p_0} = - \left(\frac{\partial G_0}{\partial T} \right)_{p_0} \\ &= \bar{S}_0^w \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \bar{I}^w &= \bar{G}^w + \bar{S}^w T \\ &= (G_0 + \bar{S}^w T) - (p_0 - P) \bar{V} \\ &= \bar{I}_0^w - gH \end{aligned} \quad (42)$$

しかるに、濕潤熱・膨潤熱・稀釈熱等を H. W. で表すと、これは飽和水が不飽和水になるとき放出するエネルギーであるから

$$\begin{aligned} H. W. &= \bar{I}^w - \bar{I}_0^w \\ &= gH \end{aligned} \quad (43)$$

負号のついたのは I は吸收を正とするからである。或は (1), (40) を用いて

$$H. W. = -RT \log \frac{p_0}{P} \quad (43')$$

3. 実験的驗証

(43') がよく成立することは昔からよく知られ
第1表 膨潤熱

Kasein に対して			
p/p_0	実質部分に対する水の割合	H.W.(cal) 理論値	H.W. (cal) 実験値
0.022	0.011	63	63
0.176	0.029	26	32
0.416	0.070		36

Zellulose に対して			
p/p_0	実質部分に対する水の割合	H.W.(cal) 理論値	H.W. (cal) 実験値
0.048	0.0195	44	50
0.208	0.0315	21	23
0.420	0.0410		23

Nuklein に対して			
p/p_0	実質部分に対する水の割合	H.W.(cal) 理論値	H.W. (cal) 実験値
0.022	0.032	63	84.5
0.176	0.082	26	30
0.410	0.119		34

○ (5), p. 387 よりとつた。

○ H. W. は二行間の転移の際のものである。

○ H. W. の実験値に二通りあるのは実験式を二通り作つたためである。

(18) ここで前述の論理的誤謬が導入された。

第2表 稀釀熱 (Katzによる)

硫酸に対して			
i	ρ/ρ_0	H.W. (cal/gr) 理論値	H.W. (cal/gr) 実験値
0.441	0.0355	60.0	60.1
0.874	0.2610	10.03	11.22
1.081	0.3634	17.06	17.14
1.824	0.6387	6.54	6.49
2.69	0.7981	4.73	4.73
5.37	0.9273	1.72	1.64
16.82	0.9816		

磷酸に対して			
0.032	0.020	53	55
0.157	0.116	25	30
0.312	0.262	15	16
0.484	0.425	10	10
0.702	0.586	7	8
1.087	0.728		

- (5), p. 391 よりとつた。
- H.W. は二行間の転移の際のものである。
- i の意味を Katz は説明していない。

ていた。ことに硫酸・磷酸のやうなものに対しても可成りよくあてはまることは驚くべきである。第2表は Katz がどこからひいたかは明瞭でない。第3表とは可成り違うようであるが詳しくは調べなかつた。著者の立場としては、土に対して (43) が可成りよくあてはまりそうな自信が持てれば十分だからである。

最後に此の理論を作る上に色々と御指導戴いた一橋大学杉田元宜教授及び絶えず御指導と御鞭撻

第3表 稀釀熱 (Nernstによる)

硫酸に対して			
硫酸1モルに対する水のモル数	$\rho \text{ mmHg}$	H.W. (cal/mol) 理論値	H.W. (cal/mol) 実験値
1	0.144		
2	0.765	971	1874
3	1.982	554	832
4	3.270	291	439
5	5.107	250	261
7	7.495	222	280
9	9.585	144	140
11	10.885	71	79
17	12.820	94	105
∞	15.330	104	91

○ (6) による。

○ H.W. は二行間の転移の際のものである。

と御好意にあづかつている最上所員に衷心から感謝を捧げる。

文 献

- (1) Bakker, G.: *Handbuch der Experimental Physik*. VI.
- (2) Takagi, S.: Theoretical considerations on thermodynamical and kinematic properties of soil Moisture, *The Scientific Reports of the Tokyo Univ. of Agr. and Tec.*, 1951年10月現在未刊
- (3) Ouchi, K.: *The Scientific Reports of the Tohoku Univ. Series 5. Geophysics*. Vol. 2 No. 3. 1950.
- (4) 高木俊介: *応用物理* (1948) 241~251.
- (5) Katz, J. R.: *Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften* (1924) Dritter Band.
- (6) Nernst, W.: *Wiedem. Ann.* 53 (1894) 57.

(1951年10月23日受理)