

●講 座

気体の物性と基本則

太田保世*

はじめに

物質をその集合状態から表現すれば、決まった形をもつもの(固体)、ほぼ一定の体積をもつが定まった形のないもの(液体)、そして気体は、定まった形がないのみか、体積の膨脹に関して、自ら限りなく拡がろうとする性質をもつものである。

その気体のもつ物理的、化学的な性質と、物理化学的現象を支配する一般則を、高気圧環境医学に携わる方々に、改めて復習していただくことが本稿の目的である。

理想気体と一般法則

よく知られているボイルの法則やシャルルの法則は、理想(完全)気体の法則がもとになっている。理想気体を単純に表現すれば、実在気体の密度を極限まで小さくした気体であり、抽象的な存在である。

理想気体の法則は、

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

で、P；圧力、V；体積、n；気体分子数、R；気体定数、T；絶対温度、である。

等温等圧では、同じ体積の気体は、気体の種類にかかわらず同数の分子数を含む(アボガドロの法則)。逆に、等温等圧で1モルの気体の体積は、気体の種類にかかわらず同じで、Rもnも普遍定数であることになる。したがって、前述の法則は、 $P \cdot V / T = k$ (一定) という意味になる。

ボイル(ボイル・マリオット)の法則は、温度が一定ならば、圧力と体積の積が一定($P \cdot V = k$)、シャルル(ゲイ・リュサック)の法則は、圧力が一定ならば、温度と体積が反比例する($V / T = K$)ことを示している。

ここで注意すべきことは、気体としての水蒸気が理想気体の法則に従わず、その分圧がほぼ温度だけで決定されることである。したがって、例えば吸気の酸素分圧を計算する場合は、吸気酸素分圧 = (大気圧 - 体温での水蒸気分圧) × 酸素の大気中の分画濃度 = (大気圧 - 47) × 0.2093, のように計算する。

空気のような混合気体の圧力は、構成気体(窒素、酸素、アルゴン、二酸化炭素など)がそれぞれ単独でその体積を占めたときの圧力(分圧)の和である(ダルトンの法則)。この場合は、水蒸気も1つの構成成分と扱わなければならない。

気体とSI単位系

気体の濃度、分圧などの表示単位は、国際的にSI単位(Système Internationale d'Unités)に統一されようとしている。SI単位は、基本単位(表1)と、組立て単位(表2)からなる。圧力のSI単位はパスカル(Pa)で、1 m²あたり1ニュートンの力が加わることから、物理的 dimension は kg・m⁻¹・s⁻² である。1 Pa は 9.869 × 10⁻⁶ 気圧、7.501 × 10⁻³ Torr であり、1 キロパスカル(kPa) が 7.5 Torr である。

医学界でも、このSI単位を使用するよう指導があるが、慣用的な圧力単位等で、混乱を招く恐れのあるものについては、従来の単位の使用を認めるよう、諸学会から要請が出されている。

混合気体の各成分の濃度は、しばしば%で表示されるが、分画濃度(F=fractional concentration)表示は、構成気体の分画濃度の和が1.0になる。例えば、空気では、窒素は F=0.781, 酸素 F=0.209, アルゴン F=0.009 などである。

液体に溶けている気体量は、モル濃度表示される。SI単位系では mol/m³ であるが、後述するように、気体の溶解度は一般に小さく、慣用的に 1 l

*東海大学医学部第二内科

表1 SI基本単位

量		名 称		記 号
和文名	英 文 名	和文名	英文名	
長 さ	length	メートル	metre	m
質 量	mass	キログラム	kilogram	kg
時 間	time	秒	second	s
電 流	electric current	アンペア	ampere	A
熱力学温度	thermodynamic temperature	ケルビン	kelvin	K
光 度	luminous intensity	カンデラ	candela	cd
物質の量	amount of substance	モル	mole	mol

注) メートルの英文名は meter でなく, metre を使うことが望ましい。

表2 SI組立て単位

量	名 称	記 号	定 義
面 積	area	平方メートル	m^2
体 積	volume	立方メートル	m^3
速 さ	velocity	メートル毎秒	$m \cdot s^{-1}$
加速度	acceleration	メートル毎秒毎秒	$m \cdot s^{-2}$
密 度	density	キログラム毎立方メートル	$kg \cdot m^{-3}$
濃 度	concentration	モル毎立方メートル	$mol \cdot m^{-3}$
力	force	ニュートン	N $kg \cdot m \cdot s^{-2}$
圧 力	pressure	パスカル	Pa $kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-2}$
エネルギー	energy	ジュール	J $kg \cdot m^2 \cdot s^{-2}$
仕事率	power	ワット	W $kg \cdot m^2 \cdot s^{-3}$
周波数	frequency	ヘルツ	Hz s^{-1}

ットル中のミリモル濃度 (mmol/l) が使われる。他の慣用表現は vol% である。

1モルの気体という意味は、アボガドロ数だけの分子を含むことで、STPD (Standard temperature and pressure, dry) では22.4リットルを占める。ただし、二酸化炭素では22.26, クリプトンで22.6, 塩素で22.1など、気体により若干の差があるので注意を要する。

気体の密度と粘性

気体の密度は、高度と気圧との関係に明らかである。大気圧 P_B と密度 ρ , 高度 h , 重力加速度 g の間には,

$$P_B = P_0 \cdot \exp(-\rho gh/RT)$$

の関係がある。高度が高くなれば気圧は低下する。

ちなみに、高度63,000フィートでは、大気圧と37°Cでの飽和水蒸気分圧が等しく、人間が曝露されれば沸騰することになる。

気体の相対的な密度は、分子量の比で示される。軽い気体は、水素 (分子量2), ヘリウム (4), ネオン (20) など、重い気体はキセノン (131), 六弗化硫黄 (146) などである。

ヘリウム・酸素や六弗化硫黄・酸素を実際に呼吸してみれば、密度の差がいかに換気に影響するかを体験することができる。後者では、(麻酔作用などで長時間は吸えないが) 換気に努力を必要とするし、ヘリウム・酸素呼吸下のドナルド・ダックのような声とは逆に、低音の太い声になる。

密度が換気力学に及ぼす影響は、すでに多くの論文があるので省略するが、例えば気道のなかの

表3 自己拡散係数と2成分系拡散係数

	H ₂	He	H ₂ O	Ne	CO	N ₂	Air	O ₂	Ar	CO ₂	N ₂ O	SF ₆
H ₂	<u>1.5082</u>	1.6921	0.8201	1.1867	0.7949	0.7898	0.8020	0.8342	0.8221	0.6638	0.6699	0.4646
He	1.6921	<u>1.7790</u>	0.9059	1.1301	0.7506	0.7407	0.7538	0.7907	0.7715	0.6345	0.6467	0.4349
H ₂ O	0.8201	0.9059	<u>0.2039</u>	0.4038	0.2261	0.2315	0.2313	0.2285	0.2219	0.1602	0.1584	0.0992
Ne	1.1867	1.13011	0.4038	<u>0.5349</u>	0.3394	0.3363	0.3399	0.3491	0.3319	0.2678	0.2713	0.1686
CO	0.7947	0.7506	0.2261	0.3394	<u>0.2163</u>	0.2164	0.2172	0.2184	0.2073	0.1647	0.1650	0.1031
N ₂	0.7898	0.7407	0.2315	0.3363	0.2164	<u>0.2162</u>	0.2171	0.2187	0.2073	0.1663	0.1669	0.1047
Air	0.8020	0.7538	0.2313	0.3399	0.2172	0.2171	<u>0.2180</u>	0.2195	0.2079	0.1660	0.1665	0.1037
O ₂	0.8342	0.7907	0.2285	0.3491	0.2184	0.2187	0.2195	<u>0.2204</u>	0.2084	0.1640	0.1641	0.1001
Ar	0.8221	0.7715	0.2219	0.3319	0.2073	0.2073	0.2079	0.2084	<u>0.1957</u>	0.1545	0.1548	0.0921
CO ₂	0.6638	0.6345	0.1602	0.2678	0.1647	0.1660	0.1660	0.1640	0.1545	<u>0.1191</u>	0.1183	0.0707
N ₂ O	0.6699	0.6467	0.1584	0.2713	0.1650	0.1669	0.1665	0.1641	0.1548	0.1183	<u>0.1173</u>	0.0698
SF ₆	0.4646	0.4349	0.0992	0.1686	0.1047	0.1047	0.1037	0.1001	0.0921	0.0707	0.0698	<u>0.0366</u>

気流の状態に直接影響を与える。流れが層流であるか乱流であるかの根拠の1つになるレノルズ数 Re は、密度 ρ 、気道半径 r 、平均流速 v 、粘性 η から、

$$Re = 2rv\rho/\eta$$

で求められる。

この式からも、気体の粘性は密度と逆の影響を与えているが、気体の種類による差は大きくなく、実際上では、低肺気量位での末梢気道の気流への影響を知ることができる位である。ちなみに空気中の粘性は171マイクロポアズ、ヘリウム189、六弗化硫黄153である。

気体の拡散

拡散は、分子それ自体の熱力学的エネルギーによって、化学的活性の高い場所から低い場所へ分子が移動する現象をいう。化学的活性という言葉是分圧と読み替えてもよいが、その後の研究から、この拡散の定義は必ずしも正しくないことも分かっている(条件によっては、例えば分圧が低い側から高い側へ向かって起きる拡散もある)。

1. フィックの拡散第1法則

フィック(Fick)の拡散の第1法則の意味は以下のようである。拡散によって一定時間に界面を移動する物質質量(dM/dt)は、気体の拡散し易さ(拡散係数, D)、拡散の起きる界面の面積 A 、界面の濃度勾配(dC/dx)の積で、 $dM/dt = -D \cdot A \cdot dC/dx$ 、である。

この拡散係数の取扱いにも注意を要する点がある。クロウ(Krogh)の拡散係数(Permeation coefficient)は、溶解度×拡散係数($\alpha \times D$)であり、膜の拡散では、拡散係数/膜の厚さ(D/E)を permeability, permeability coefficient と呼ぶことがある。さらに、呼吸機能では、肺拡散能力 D_L を肺気量 V_A で除したものを permeability と呼ぶことがある。

2. 肺拡散能力

呼吸機能検査での肺拡散能力 D_L は、数式上、フィックの法則を変形した、 $D_L = (dM/dt)/(dC/dx)$ に相当し、それはまた、 $D \cdot A \cdot \alpha/E$ でもある。したがって、この測定法がどこまで拡散を表現しているかは疑問であり、拡散能力という言葉よりは、拡散コンダクタンスという呼称の方がまだ増しであろう。

3. 気相内拡散と組織内拡散

以上は、主として膜を通り抜ける拡散を考えたが、気体が気体のなかを拡散する現象はやや複雑である。

表3には、Chapman-Enskog式で計算したいくつかの気体の拡散係数を示した(拡散係数の理論式ないし経験式にはいくつかの種類があるが、煩雑なので本稿では省略する)。

下線を付した数値が、それぞれの気体の自己拡散係数と呼ばれるものである。自己拡散係数とは、その気体と同じ気体の中の拡散し易さである。例えば、ある仮定の境界を設定し、その両側に分圧

の違う同じガスがあれば、分圧の高い方から低い方へそのガスが拡散する。その拡散し易さを示すのが自己拡散係数である。その他の数値は、2成分系（相互）拡散係数といい、例えばヘリウムと六弗化硫黄(SF₆)の2種類の混合気体では、そのなかをヘリウムあるいは六弗化硫黄が拡散する係数は0.4349であることを示す。その場合、拡散しやすいヘリウム（自己拡散係数1.7790）も拡散しにくい六弗化硫黄（自己拡散係数0.0366）も、ともに同じ拡散係数をもつことである。

組織内を気体が拡散する場合は、組織の組織学的構築の不均一性の問題や、代謝の問題、あるいは測定法の問題などから、拡散係数の報告数値間に非常に大きな差があり、いまだ研究の段階と申して良い。

4. 有効拡散係数

あるチューブのなかに仮にヘリウムと六弗化硫黄の混合気体を流したとする。この場合、チューブと流れの条件によっては、ヘリウムよりも六弗化硫黄の方が早くチューブの末梢に到達するという現象が起きる（ヘリウムと六弗化硫黄の混合気体を、普通に静かに呼吸した場合には、拡散しやすいヘリウムの方が早く肺毛細血管に到達する）。この現象の説明に、有効（effective）拡散係数、あるいは強化（augmented）ないし加速（accelerated）拡散係数という概念が登場する。

詳しくは成書にゆずるが、アリスの理論式では、拡散係数 D_{m01} の気体が、半径 a の管を平均流速 u で流れた場合、その状態での拡散係数（有効・強化・加速） D_{eff} は、

$$D_{eff} = D_{m01} + k \cdot a^2 \cdot u^2 / 48 D_{m01}$$

という関係が成立する。 k は常数である。つまり、通常の拡散係数（分子拡散係数 D_{m01} ）が小さいほど、上式右辺の第2項が大きくなり、有効拡散係数が大きくなる。この概念は、特殊な人工換気を行った場合や、特定部位の気道での流れを考える場合に意味をもってくる。

5. グラハムの法則

上述のような面倒な理論を離れれば、気体の拡散しやすさの相対的比較は、「拡散しやすさはその気体の分子量の平方根に逆比例する」というグラハムの法則が便利である。例えば、ヘリウムと六弗化硫黄の拡散しやすさの比は、 $1/\sqrt{4} : 1/\sqrt{146} = 6 : 1$ である。

気体と液体の平衡

1. ヘンリーの法則

気体と液体が接して平衡していると、その気体の気相と液相の分圧は等しくなる。例えば、若年健康者の肺胞気相の酸素分圧は100Torrで肺毛細血管の分圧も100Torrである。

そのことをヘンリーの法則は、「揮発性の溶質（気体も）を含む稀薄溶液が気相と平衡にある時、その濃度 C は、気相内の溶質の分圧 P に比例する」と表現する。その溶質の溶媒への溶解度を α とすれば、

$$C = \alpha \cdot P$$

である。例えば、酸素の血漿への溶解度は、37°Cで0.0238ml/ml/760Torr（オストワルドの分配係数）であるから、肺胞気酸素分圧が100Torrなら、血液の溶解酸素濃度は、 $0.0238 \times 100 / 760 = 0.003$ ml/ml になる。

血液中の酸素を考える場合には、ヘモグロビンが存在するために、稀薄溶液での現象より複雑になる。若年健康者の動脈血では、酸素分圧100Torr、酸素含量20ml/100mlほどであるが、分圧と含量の間には、図1の酸素・ヘモグロビン解離曲線に示される非直線性の関係がある。酸素含量のうち、溶解酸素はわずか0.3ml/100mlであり、残りはヘモグロビンと結合した酸素である。

2. 溶解度

溶解度の表現には、上述のオストワルドの分配係数のほかに、ブンゼン（人によっては、欧米流の読み方でバンセンという）の吸収係数がある。これはSTPDの条件、すなわち0°C、760Torrの条件での数値である。したがって、例えば笑気が、37°Cで1000mlの水に、760Torrで470ml溶けたとすれば、オストワルドの分配係数は、 $470 / 1000 = 0.47$ である。ブンゼンの吸収係数は、 $470 / 1000 \times 273 / (273 + 37) = 0.41$ である。

溶解度は一般に、低温ほど溶解度は大きく、脂質に対する溶解度は、水に対するものより大きい。臓器保存に、低体温法と高気圧酸素の併用が提唱された時代があったが、その意味は、代謝を抑えることのほかに、溶解酸素量を増加させるという目的があったわけである。

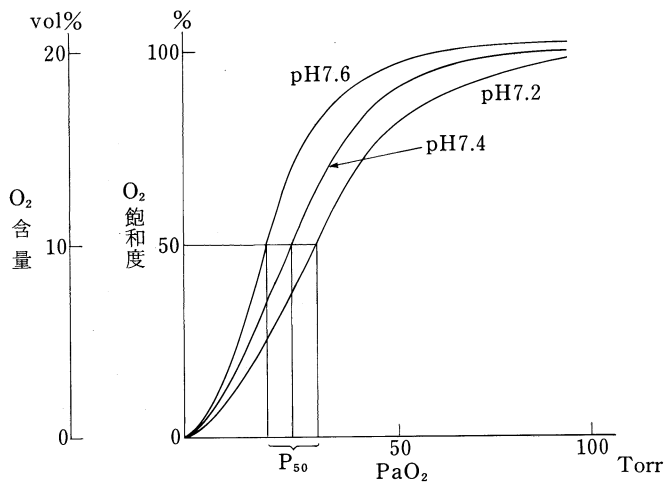


図1 酸素解離曲線

(P₅₀は、酸素飽和度が50%になる酸素分圧)

希ガスと不活性ガス

不活性ガスの物理学的な定義は、単原子分子で、化学的にまったく不活性で、元素同士または他の元素と結合しない気体である。この定義に含まれる気体として、ヘリウム (He)、アルゴン (Ar)、ネオン (Ne)、キセノン (Xe)、クリプトン (Kr)、ラドン (Rn) の6種類がある。それらは、地球上では量的に希少なため希ガス（または貴ガス）とも呼ばれる。しかし上述の定義は、キセノンやラドンなどの化合物が作られるようになって、若干の不都合を生じている。

生理学的には、血液と化学的に結合（反応）せず、生体内で代謝されない気体も不活性ガスと呼ぶ習慣である。例えば、窒素がその代表的な気体

である。不活性ガスは、単純にヘンリーの法則に従い、含量は分圧と溶解度の積で求められるので、生理学的研究では数量的取扱いが容易で、有益な指標ガスになる。

おわりに

その他の気体の物性には、例えば熱線式流速計で流速を測定する場合は、気体の質量、そして熱容量が問題となり、それらの異なる気体を含む場合には誤差を生ずる。環境気の熱容量や熱伝導度の差は、温度的中性を保つ外界気温に差を生ずることになる。

そうした多くの物性が問題となるが、本稿には詳述する余裕がなかった。