麻酔・集中治療とテクノロジー

2006

●編集

滋賀医科大学麻酔科学講座教授
野坂修一

京都府立医科大学大学院医学研究科
麻酔科学准教授
橋本　悟

京都府立医科大学大学院医学研究科
麻酔科学教授
田中義文

simulation
intranet
software
database
network

序　文

第 23 回日本麻酔・集中治療テクノロジー学会は 2005 年 12 月 3 日、滋賀県大津市で開催されました。今回、大いに注目しましたのは、麻酔記録の電子化と輸血業務での電子タグの利用です。

麻酔記録の電子化は多くの麻酔科医にとっては望ましいことと思います。まず、手書きの麻酔記録は大変読みにくいことです。ある患者さんの過去の麻酔記録を見て、新たな麻酔計画を立てる時、読みやすいことより安全性の高い、どのモニターが有効か判断できます。臨床実習での医学生の麻酔科実習でも、講義などでそこそこの麻酔の知識はもっているはずですが、麻酔のチャートの理解が乏しいと時々感じます。この原因の一つとして、手書きによる麻酔記録の判読の困難さがあると思います。麻酔の医事紛争でも麻酔記録の判読の困難さ、再現性の乏しさが医療者側に不利な状況を科す可能性があります。一方、電子化は単なる紙の媒体の代わりではなく、麻酔業務でのモニターのデータをすべて可視化できますので、今まで一過性で意味が少ないと判断されたデータも記載が可能となり、場合により麻酔業務での有害事象がより明白になる頻度が増加するとも思われます。しかし、ＡＳＡの有害事象の報告では、この現実の有害事象のリスクマネジメントでは麻酔記録の電子化は有用であったとされています。より正確なより詳細なデータが明確に判読できますので、いわゆる麻酔担当医の不注意によると司法により指摘される頻度は減少するとしています。また、医事紛争での麻酔の記録での不毛な論争が減り、紛争が早く解決するとしています。勿論、モニターのデータがなければ、モニターをしていたとの医療者側の証言も信頼性が少なくなります。この電子化は保存記録する媒体の時代と共に変遷することに対する対策、確定保存する画像の最終チェック、他の目的への対応などが今回討議される課題です。

次は電子タグの応用です。医療安全上での二重チェックは望ましいとされています。しかし、緊急時の輸血業務においては、より短時間での多くの製剤の同時チェック能力を発揮する電子タグは夜間などの限られた医療従事者の業務を大幅に改善すると考えられます。薬剤の使用把握も平易になります。しかも、この業務が携帯端末器で行えることも大きな助けです。麻酔担当医として、出血する術野を見守りながら同一の方向でこの輸血ができることは、安心感、集中力を保てるという利点があります。これはモニター、麻酔記録においても同様で、前を向いて麻酔業務ができるということは現場では重要なことです。医療従事者がより重要な業務に時間をかけることができることはチーム医療形成に貢献します。危機管理への対応ともなります。

今回は、こうした課題も議論されますし、この研究会の今後の課題でもあり期待できます。

第 23 回日本麻酔・集中治療テクノロジー学会
会長 野坂　修一

– MEMO –

目　次

第 23 回日本麻酔・集中治療テクノロジー学会論文集

DVD 時代のビデオ喉頭鏡映像記録と整理方法 1
岩瀬良範，菊地博達（埼玉医科大学麻酔学教室）

日本麻酔科学会のソフトウェア作品のアクセス 5
諏訪邦夫　（帝京大学八王子キャンパス）

滋賀医大の麻酔記録と電子台帳 7
瀬戸倫義，野坂修一（滋賀医科大学麻酔科）

高齢者の麻酔での高二酸化炭素症 10
葛川顕子，石川ゆうこ，野坂修一　（滋賀医科大学麻酔科）

電子機器の滅菌処理に対する耐久性の検討 14
斎藤智彦，小谷昌弘，藤原 圭一（独立行政法人国立病院機構南岡山医療センター 他）

非専門家のコンピュータプログラミング環境 19
横山博俊　（金沢医療センター　麻酔科）

研究裏話：なぜなぜ，努力，偶然， 22
藤森 貢　（大阪市立大学　名誉教授）

１チップ計測用 IC による心電図計測 24
田中義文　（京都府立医科大学大学院医学研究科麻酔学教室）

Nernst の式を理解する．(Part 1) 27
田中義文　（京都府立医科大学大学院医学研究科麻酔学教室）

第 23 回日本麻酔・集中治療テクノロジー学会抄録 73

第 5 回麻酔科医のためのパソコンセミナーテキスト

第 5 回麻酔科医のためのパソコンセミナーテキスト 81
内田　整、讃岐美智義

Palmacokinetics 2005 の新機能 ..... (8)
内田　整（国立循環器病センター麻酔科）

PowerPoint でオリジナルテンププレートを作る ..... (10)
讃岐美智義　（県立広島病院麻酔・集中治療科）

Excel でデータ入力から基本統計まで ..... (20)
　増井健一　（防衛大学校麻酔学講座）

DVD 時代のビデオ喉頭鏡映像記録と整理方法

岩瀬良範，菊地博達

2002 年の本学会にて我々は miniDV テープと Sony VAIO によるビデオ喉頭鏡映像の取り込みと整理方法を発表した [1]．その際，VAIO 上でのみ使用可能な ”Sony DV codec ”が，負荷の大きい画像処理のボトルネックになっていることを報告した．それから 3 年間が経過し，所属施設の変更を機に画像処理手順の大幅な変更が必要になってしまった．その理由は，同社が miniDV テープから VAIO への取り込み機能を大幅に変更したことと，録画機がテープから DVD や HDD(ハードディスク) へと変遷したためである．DVD と HDD 録画は，完全なデジタル記録であり，無劣化で自由なパソコン上での取り扱いが可能なはずである．ほぼ満足な方法を確立したので報告したい．

予備知識

DVD(digital versatile disc) は，約 4.7GB のディスクで，パソコンファイルの読み書きやビデオ録画および再生ができる．ビデオ録画は，ビデオモードと VR モードに大別され，前者にはほぼ完全な互換性があるが，後者は限定的である．しかし，ビデオモードは閲覧と互換性を重視しているため，編集は困難で後述する画像情報の記録機能はない．一方，VR モードでは録画に付随する情報を記録したり，編集が可能な利点がある．VR モードは，「ファイナライズ」(書き込み禁止の終了処理) を行うと他の DVD 機器と互換性が得られるが，完全な互換性とはいえない．

埼玉医科大学麻酔学教室

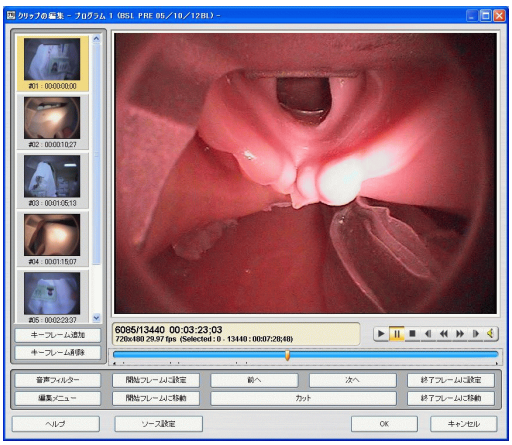


図 1 TMPGEnc Mpeg Editor の画面
画面の左には DVD でチャプターとなるキーフレーム，中央のプログレスバーはキーフレームの位置と削除範囲を示す．

方　法

(I). 臨床用：

主要なビデオ喉頭鏡は，X-Lite(Rusch, Germany) と FVL-601(ファイバーテック) であり，それぞれに DVD レコーダー（パイオニア: 720H-S とフナイ:Toluga）を搭載している．これらにて録画を VR モードで行い，同機上で必要部分を編集する．ＶＲモードは，レコーダー上で編集可能なだけでなく，タイムスタンプも後述のソフトウェアに転送できる利点がある．録画済の DVD-RW は，研究室にて DVD-R に複製し，TMPGEnc 3.0 XPress(ペガシス) で，MPEG 変換する．このとき 1 回のビデオ記録につき 1 つの MPEG ファイルが作成され，ファイル名は録画日時になるが，一括処理のために ”MovieXX([録画日時]).mpg ”となるため，”MovieXX() ”を削

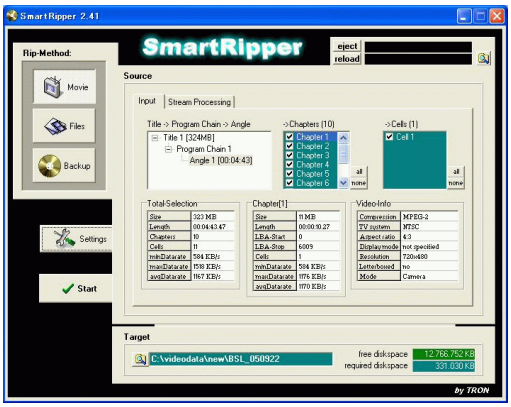


図 2a　SmartRipper 2.41 の操作画面
入力ファイルと出力ファイル名を指示するだけでよい．

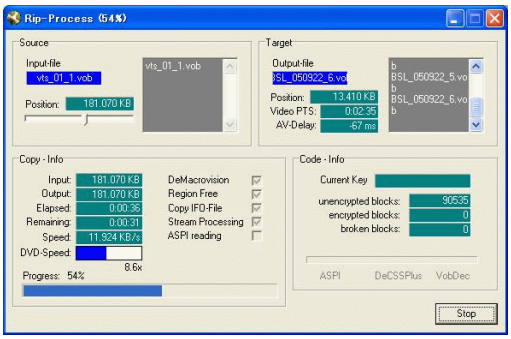


図 2b　リッピング中の画面
スピードはかなり高速で，HDD に DVD ファイルを作るとさらに高速になる．

除して ”録画日時.mpg ”というファイル名に変更するソフト ”namechange.exe ”を Visual Basic で作成した．以後の整理はこの ”録画日時.mpg ” で行っている．

(II). 出張用：

獨協医科大学救急医学の BSL 指導および出張用に FVL-601 と DV テープレコーダーをトランクに入れて使用している．録画済テープは，DV テープ録画取り込み機能のある DVD レコーダー (Sony:RDR-HX72) に転送する．同機で必要部分に分割し，(I) と同様に VR モードで DVD-RW に記録し，パソコン上の TMPGEnc MPEG Editor で必要部分を編集し，MPEG 変換すると同時にチャプター (キーフレーム) 記録を行い，後のファイル分割に備える (図 1)．これらのファイルから TMPGEnc DVD Author でビデオモードの DVD を HDD に作成する．次に，SmartRipper2.41(フリーウェア) でチャプターごとに VOB ファイルを作成し (図 2a, b)，これを TMPGEnc3.0Xpress で MPEG 変換する．ファイル名はタイムスタンプ機能はないが，テープ毎に同一名の連番になる．

結　果

上記の方法で，臨床用では発生源でデータを編集し，以後はパソコン上で一括処理を行えるようになり，出張用も従来より簡便にファイル整理が可能になった．

考察と解説，そしてその後

せっかく新規に購入してもらった機器が，予想通りの働きをしなかったときの落胆は大きかった．その瞬間から，高価な機器は大きなジャンクと化す．筆者にとって，新規の VAIO はまさにこれだった．有効利用できない悔しさと焦りは，新たなる方法への開拓につながった．

1. リッピング

2004 年末頃，帝京大学の諏訪邦夫先生から，「DVD から任意の音声や画像を取り込むことはできないか？」という質問があり，この調査の過程で，1. リッピング (ripping:DVD 内容の吸出し) という技術があること，2. 単なる mpeg エンコーダーだった TMPGEnc が大きく進化していたこと，が判明していた．特に前者のリッピング技術は，ビデオカメラレコーダーに加えて DVD レコーダーが新規参入し始めた頃で，録画済 DVD をパソコンで処理できることがセール

スポイントになっていたので，技術的には比較的早期から確立していたようだ． 2005 年の発表時点では，リッピングソフトとして ”SmartRipper2.41 ”(Tron 作) を紹介したが，”DVDShrink ” や ”DVDdecrypter ”も高機能リッピングフリーウェアとして公開されている． 「リッピングは違法行為」という説がある．これはリッピングソフトの作者が裁判の結果，無罪になったことによるようだ．いろいろと経緯はあるようだが，基本的には個人の使用であること，著作権を侵害しないことが遵守されていれば問題ないようである [2]．

2.TMPGEnc

VAIO の時代には専ら AVI から mpeg へのエンコーディングに使用していた同ソフトであったが，2003 年から 2005 年の間にフリーウェアとしての発展の他に市販ソフトとして着実に発展していた．発売元のペガシス (株) は，DVD や mpeg ファイルから無劣化で映像を取り出し (リッピングそのものである) 編集して新しい mpeg ファイルを作成するソフト (Mpeg editor および Xpress)，Mpeg editor で作成した編集済み mpeg ファイルから DVD を製作するソフト (DVD author) の 3 種を機能限定版ながら，廉価に販売している (TMPGEnc DVD Easy Pack)．このソフトは非常に安定しており，2007 年の現在までほとんど暴走の経験がない．また，機能限定版といいながらも，私自身の業務にはまったく不足はない．

とはいっても VR モードの DVD からの読み込みには多少の「相性」があるようで，フナイの Toluga からファイナライズした DVD-RW は，mpeg editor に読み込む際にエラーを起こしやすかった．一方，パイオニア製はまずエラーを起こさない．そこで，Toluga の DVD-RW の内容を一旦ソニー製の HDD レコーダーにダビングし，

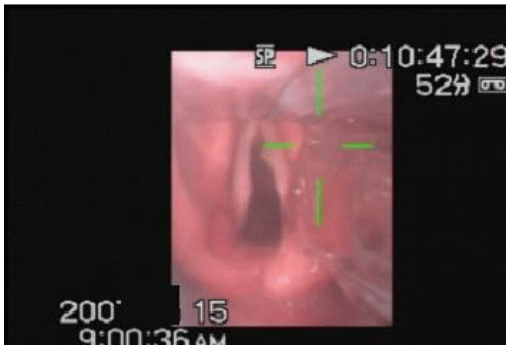


図 3 画像内の録画日時とタイムコードを mpeg ファイルからキャプチャーした例

そこで VR の DVD-RW を作成して mpeg editor に読み込んだところ，エラーが発生しなくなった．他社 VR モード間のダビングはすべてで可能ではなく，Toluga とパイオニアの間では不可能であった．購入前にはなかなか判明しない点で，注意が必要と感じている．

3. 無劣化よりデータ？

ビデオ喉頭鏡は，形状の制約からファイバー内視鏡や比較的低画素数の CCD を用いるため，必ずしも解像度は高くない．そのため，比較的初期からビデオの解像度にはこだわってきた．録画には可能な限り一般的なコンポジット信号は使用せず，Y/C 信号 (S 画像) を使用した．しかし，ビデオ喉頭鏡の普及と同時に，画質は改善される一方で，S 画像端子を装備しないものも増えてきた．

ビデオ喉頭鏡のデータとして，施行日時のタイムスタンプが重要なことは，これまでに何度も説明した．さらに気管挿管を数値化するには，小数点以下のまでの秒数が必要である．秒数データについては，ずっとストップウォッチを使用してきた．これでは，試技時間がそのまま解析に費やされることになる．

MiniDV テープを使用する小型 DV デッキ (GV-1000, Sony) は，S 画像出力も装備されて

いるが，一方で画面情報をそのまま出力するコンポジット信号端子も装備されている．これを使うと，録画日時とテープ位置が画面の隅に表示される．miniDV テープは，一般のビデオテープと同じように 1 秒間が 29.97 フレームである．こちらを通して DVD に取り込んだ mpeg ファイルもすべてのフレームが取り込まれていることが確認できた (図 3)．

テープ位置を含んだ画面コピーが 2 枚あれば，あとは引き算で秒数は正確に計算できる．また，録画日時の情報は管理上大変に有用である．はからずも，このような方法で「ノンリニア」な集計を実践することが可能となり，やっと時代に追い着けた感がある．

参考文献

1. 岩瀬良範, 松島久雄, 崎尾秀彰: ビデオ喉頭鏡による気管挿管記録を支えるビデオ技術について 麻酔集中治療とテクノロジー 2003　28-31, 2004
2. 児玉昭義:「アクセスコントロールと整理されている技術の一部を「技術的保護手段」とする必要性について」　文化審議会著作権分科会法制問題小委員会（第 5 回）議事要旨」より (2003 年 10 月 3 日) http://www.mext.go.jp/b_menu/shingi/bunka/gijiroku/013/03120201/003.htm

ABSTRACT

Contemporary extracting techniques of video records for visualized tracheal intubation in the DVD generation.

Yoshinori Iwase and Hirosato Kikuchi

In the past annual meeting in 2003, we reported “ Video technology for the visualized intubation ”. At that time, we completely depended on specific PC and video recording devices and felt “ bottle-neck ” problem. The mainstream of commercial video devices shifted from tape-base to DVDs. Unprotected private DVD may extract video records into PC directly with PC exchangeable format (mpeg, etc.) by specific software. We discussed the methods; 1. from DVD-RW with VR mode into mpeg1-2 files with time stamp as file name using TMPGEnc mpeg software encoder (Pegasys, Japan); 2. from miniDV tape to individual mpeg files via TMPGEnc mpeg editor, software DVD author with multiple chapter on HDD, DVD image ripping on HDD and file splitting (SmartRipper by TRON), and re-encoding to individual mpeg files. Current method does not depend on specific PC and codec. This enabled optimized workload both PC and operator for processing a number of video records from visualized tracheal intubation.

Department of Anesthesiology,
Saitama Medical University
Moroyama, Saitama 350-0495, Japan

日本麻酔科学会のソフトウェア作品のアクセス

諏訪邦夫

はじめに

日本麻酔科学会ソフトウェアコンテストの作品は，公開するルールに一応なっている．以前は，各種の理由でこのルールをかなり厳しく適用し，事前に作品の提出を義務付けたこともあった．現在では,「公開」は規定としては要求されなくなっているが，公開が望ましいことは当然である．今回，尾崎真先生（女子医大）と共同で，インターネット上に公開されている各種のソフトウェアを調査する必要が生じ，その仕事の一部として日本麻酔科学会ソフトウェアコンテスト作品の所在と詳しいデータを知りたいと考えて調査した．

方　法

対象としたのは，過去 5 年間のソフトウェアコンテストと一部はコンピュータセッションの発表演題で，それをインターネットで検索し，ネットに公開されて検索可能か，ダウンロード可能かを調べた．検索には，第一著者名と，キーワードかタイトルから意味のある単語を組み合わせて入力した．

結　果

その結果，いくつかの問題が判明した．

1. 学会で発表されたソフトウェアと評価して，検索の価値ありとしたものは 80 題であり，その 80 題の演題名と著者名自体は全例検索できた．しかし，検索されたサイトは学会のホームページ関連が多く，そこにはソフトウェアはなかった．
2. 80 題の中に，讃岐美智義先生の作品が 8 題あり，この 8 題は全例ソフトウェアにアクセスできて，ダウンロードも可能だった．
3. 残る 72 題の中で，ソフトウェアとしてダウンロードできたものは 10 題あった．その約半数で，Monitor World での公開が唯一の場であった．
4. この他に，一部の作品は書籍とその付録として発表されていると推測できるものが２編ほどあり，これは書籍を入手すればアクセスが可能かも知れない．

考　察

作品が学会で発表されながら公開されない理由を，以下のように推測する．筆者自身の経験も含めての考察である．

1. 製作者が，発表の時点でソフトウェアの完成度に不満で公開を渋るのは大きな理由であろう.「もう少し完成度を上げて」と考えて公開を逡巡しているうちに，気が抜けて公開の機会を失してしまう場合が少なくないのではないか．
   それと関連するが，ソフトウェアを製作して「自分で使う」のと「他人に使わせる」のとは，レベルが大幅に異なる場合も多い．一般の使用者は，作者の予想もしなかった使い方を試

帝京大学八王子キャンパス

みる場合も多く，それが評価を下げたり作者への無理な質問や注文としてはねかえる恐れもある．現実に被害を蒙った経験もあるかも知れない．そのような懸念を表明した作者も居た．

2. ソフトウェアを「学会で発表はした」が，その後は放置したり自分個人ないし周辺での使用にとどめるのは，一般の演題で「発表したが論文にしない」のと近い関係にあると解釈できる．研究論文の場合，「論文発表」は「学会発表」と学術的に同等あるいはさらにそれ以上に高く評価される．認定医・専門医・指導医などでの評価は同等であり，経歴書や発表論文リストでのインパクトファクターではるかに上位である．したがって，「学会発表後に論文として完成して発表」することにはメリットが大きく，それは論文完成と発表のインセンティブになる．ソフトウェアの場合には，「ソフトウェアとしての公開」を評価するシステムがないので「完成して発表」へのインセンティブが働きにくい．
3. ソフトウェアの一部には，その性質が特定の施設の要求に沿っていて，作者が「公開に適さない」と判断するかもしれない．
4. 作者に掲示する意志はあるが，適切なサイトがない場合もありそうである．
5. 実は掲示されているのに，筆者の探し方が不適切で見つからなかったという作品の存在も否定できない．
6. Monitor World は，日本麻酔・集中治療テクノロジー学会が後援し日本麻酔科学会も関与している．これを，現時点程度のソフトウェア掲示数にとどめているのは管理者の不行き届きであり，もっと積極的に使って場をもたない会員に提供すべきである．

結　論

本学会や日本麻酔科学会でソフトウェアトとして発表されながら，公開されていない作品が多い．製作者の積極的な公開の意欲を望みたいが，公開を助けるメカニズムに工夫が必要であり，特に Monitor World をもっと多用する工夫が望ましい．

ABSTRACT

Availability of the Softwares Presented at the Japanese Society of Anesthesiology (JSA)

Kunio Suwa, M.D.

The softwares presented at the Japanese Society of Anesthesiology (JSA) are, by the original rule, to be made available as free softwares. We attempted to find if they are indeed made public and downloadable. For the programs of the last five years, we considered 80 softwares to be included into this category. In the Internet, we searched them by entering the name of the authors and important keywords. All titles and authors were detected but most of them from the home page of JSA and no softwares were posted. Out of these 80, 8 softwares developed by Dr. Michiyoshi Sanuki of Hiroshima are posted on his home page and downloadable. The other 10 softwares are downloadable, making total of 18 out of 80. We speculate that there are various reasons for not posting their softwares; one reason is that the author consider its quality far from completion and feel hesitant to post them. The softwares, however, become valuable only when they are made available. We encourage the authors to post their softwares or make them available by some method while some measures need to be made to make such posting easier.

key word:
softwares, Japanese Society of Anesthesiology, download, Internet

Professor, Teikyo University Hachioji-Campus Bldg12, Rm:1-15, K. Suwa's Study Rm 359 Ohtsuka, Hachioji, Tokyo 192-0395 Japan.

滋賀医大の麻酔記録と電子台帳

瀬戸倫義，野坂修一

はじめに

滋賀医科大学では麻酔業務運用についてさまざまな問題点をかかえている．麻酔業務が長時間にわたり，業務量の変動も大きい．また，手術終了の見通しがつかないことが指摘されている．麻酔業務とマンパワーの不均衡から，慢性的に業務負担が増大し，麻酔専門医の離職も続いている．解決へひとつのステップとして，1) 正確な業務見通しと 2) 正確な麻酔リソースを配分し，3) 業務リソースバランスの適正化をめざす必要がある．

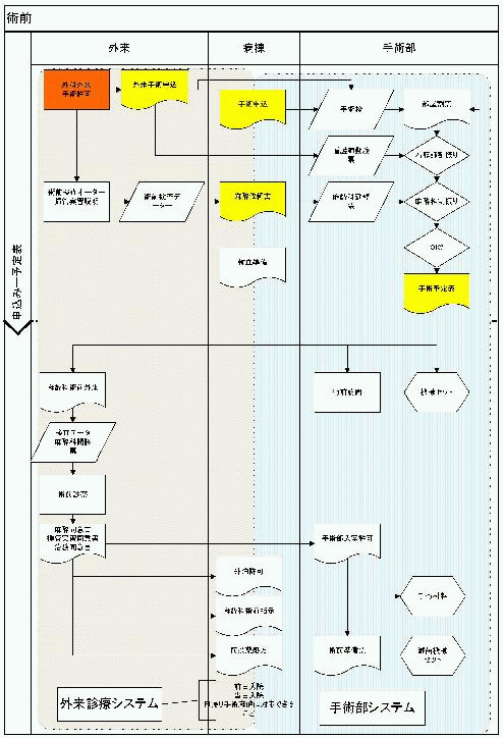


図 1 術前麻酔業務

麻酔業務　業務把握のためには，麻酔スケジュールがどのように実行されているかを正確に

滋賀医科大学麻酔科

データベースの具体的目的

- 手術時間と術式、術者の把握
- 麻酔時間と麻酔医の把握
- 麻酔科時間と手術科時間の把握
- 手術別の手術室時間の把握
- 時間外手術の把握
- 麻酔医あたりの麻酔時間の把握
- 診療科別保険点数
- 偶発症調査の集計
- 術後回診票の出力

表 1 データー項目

捉えておく必要がある．図１に周術期の麻酔業務の流れを示す．広い意味では外科の手術申込みに始まるが，個々の麻酔科医は手術予定表から始まり術前診察，麻酔，術後診察をへてひとつの麻酔業務が完結する．

麻酔業務リソース　指導医師，研修医師，看護師，コメディカルの人的資源，手術室，麻酔機材の設備環境，麻酔材料，薬剤の消耗品が考えられる．人的資源，手術室については時間との積でリソースが決まる．本報告では，表 1 に示す業務時間把握を目的として，データーベースを作成し，2003 年 1 年間の麻酔科管理症例についてデーター収集，分析をおこなった．1) 手術時間の把握，2) 麻酔時間の把握，3) 麻酔科時間，外科時間の把握，4) 診療科別の外科時間の把握，5) 時間外手術の把握，6) 麻酔医あたりの麻酔時間の把握，7) 診療科別保険請求，8) 麻酔学会偶発症例調査の集計，9) 術後回診票の出力を目的に電子台帳を作成し，運用した．業務時間は把握について報告する．

方　法

データベースは汎用性とアプリケーションの作

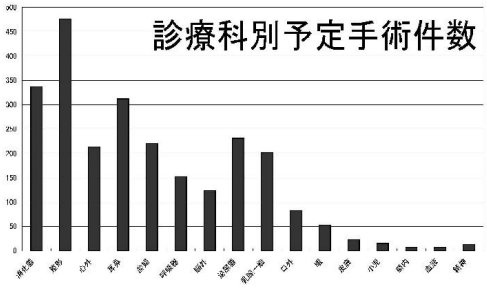


図 2 診療科別予定手術件数

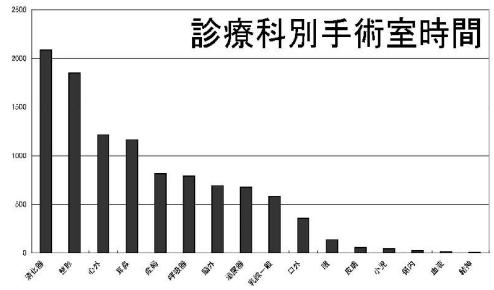


図 3 診療科別手術室時間

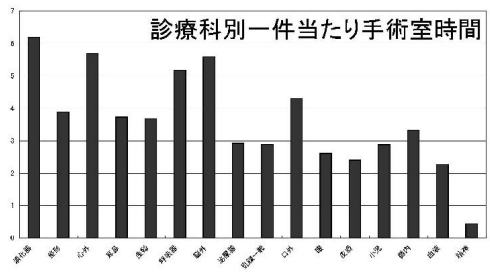


図 4 診療科別一件あたりの手術室時間

りやすさを優先し，MS Access **で作成した．データー項目は，表** 2 **に示す．また，施設間比較を目指して麻酔学会偶発症症例調査項目を網羅するようにした．データー収集を麻酔記録から行うために，麻酔記録を電子台帳に連動するように整理した．麻酔記録からデーター項目を手入力し，**2003 **年** 1 **年間の麻酔科管理症例を解析した．**

結　果

2003 **年の麻酔管理症例は** 2855 **例であった．総手術室時間は** 12670 **時間であった．予定手術は** 2470 **例，緊急手術は** 385 **例であった．予定手術の総手術室時間は** 10510 **時間であった．その内**

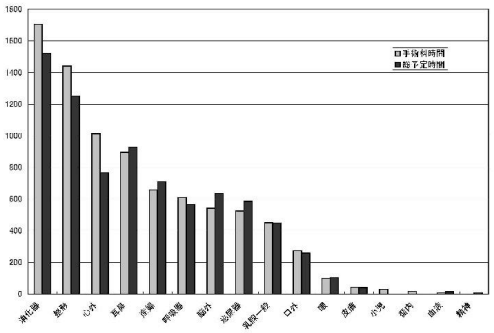


図 5 予定時間と手術科時間 (実際) の診療科別総計

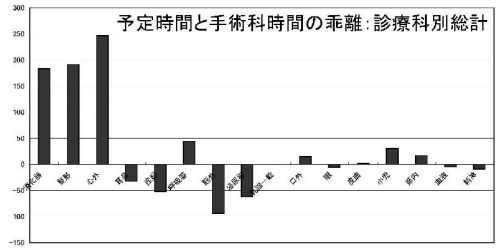


図 6 予定時間と手術科時間の乖離：診療科別総計

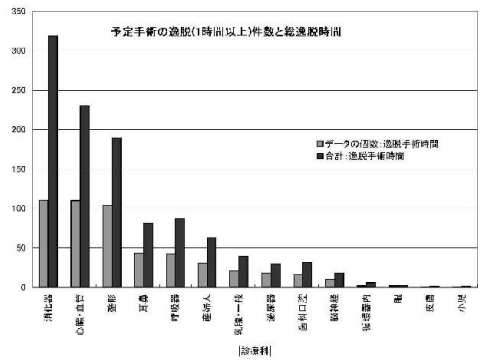


図 7 予定手術の逸脱 (1 時間以上) 件数と総逸脱時間

訳は，手術科時間 (体位とり，手術) が 8321 **時間，麻酔科時間 (導入覚醒) が** 2189 **時間であった．平均手術室時間は** 4.26 **時間であった．診療科ごとの件数，総手術室時間，一件当たり手術室時間を図** 2**，図** 3**，図** 4 **に示す．一件当たりの手術室時間が** 5 **時間を越える科は消化器，心臓外科，呼吸器外科，脳外科であった．診療科ごとの総手術科時間と総予定手術時間，総超過時間，一件あたり超過時間を図** 5**，図** 6 **に示す．消**

化器，整形外科，心臓外科は経常的に申込み時間を越えている．診療科ごとの麻酔科時間は概ね 1 時間であった．

予定手術室時間の 1 時間以上の逸脱症例は 512 例（21%），2 時間以上の逸脱症例は 205 例 (8%) であった．総逸脱時間は 1103 時間で，平均逸脱時間は 2.15 時間であった．逸脱件数と時間を図 7 に示す．逸脱件数は，消化器外科，心臓外科，整形外科に年間 110 件前後と多く，消化器外科は 319 時間，心臓外科は 230 時間，整形外科は 190 時間であった．17 時以降に終了した手術症例は 705 例（29%）であった．

考　察

診療科の特性，一件当たりの手術室時間が 4 時間を越える診療科は，消化器外科，心臓外科，呼吸器外科，脳外科であった．手術室の半日わくが 4 時間程度と考えると，これらの科の症例は 1 日 1 例と小規模な手術しかできないこととなる．整形外科，耳鼻科，産婦人科，泌尿器，乳腺一般外科，口腔外科は 1 日 2 例まで可能となる．総手術科時間で考えると消化器外科，整形外科，心臓外科，耳鼻科が手術科時間を大きく占める．予定時間と手術科時間の解離は，消化器外科，整形外科，心臓外科に著しく，予定時間を超過する運用がなされている．これらの診療科については，予定手術時間を正確には把握して，実運用に反映させる必要がある．逸脱の定義を“ 予定時間を 1 時間越えるもの ”とすると，逸脱症例数でこれらの 3 科が突出している．予定手術件数に対して逸脱する割合は，消化器外科 33%，心臓外科 52%，整形外科 21%，呼吸器外科 27%，耳鼻科 14%，産婦人科 14%であった．定常的に逸脱する科の手術予定時間を修正する必要がある．計画的な手術室運営には正確な予定時間の把握が必須である．術式にごとに予定時間を算出する必要があるが，現在は，術式マスターが存在せず，標準的術式を抽出し実績予定時間を算出することが必要である．

一人 1 日の麻酔科医の手術室業務時間を 8 時から 15 時の 7 時間とし，予定手術の総手術室時間を単純にこれで割ると，1501 人・日であった．2003 年の稼動日は 242 日程度であったので，予定手術は 1 日当たり平均 6 人の麻酔科医を必要とする．一週間では 30 人・日のマンパワー必要とした．当直業務は，平日は 16 時間 (242 日)，土日祝は 24 時間（123 日）で考えると，853 人・日のマンパワーであるので，総計 2354 人日のマンパワーを要した．稼動日 242 日で考えると，麻酔業務だけで専属麻酔科医が 10 人程度必要となる．(年休は含まず）現実には，役職，ペインクリニック等により専属人員は 2006 年 11 月の時点で 7 名程度であり，麻酔科医のリソースと業務がつりあっていない．ひとつの提言としては麻酔科医の負荷を減らすために，業務の担い手をより自立的な研修医師に置き換える．具体的には，現在のような 12 週間で交代するスーパーローテーターに依存する状態をはなれ，業務が自立的にできる医員層を厚くする方法が考えられよう．

手術の内容，経済性についての検討は本報告からはずれるが，時間外になっても，医療，教育，経済的価値のある手術を運営の対象にしなければならない．以上，手術時間の把握をおこなった．

高齢者の麻酔での高二酸化炭素症

葛川顕子，石川ゆうこ，野坂修一

はじめに

呼吸器疾患を有する症例や肥満症例の麻酔管理においてカプノモニター上での P_{etCO_2} の上昇や動脈血 P_{aCO_2} の上昇を時々経験する．麻酔において換気条件をいろいろ変えても P_{etCO_2} の上昇をコントロールできない場合がある．ところで，手術中のこの高二酸化炭素症はどこまで許容されるのか．術後にも有害な症状が発現しないのか．文献では，成人において誤嚥のため P_{aCO_2} が 501 mmHg となった例が報告されている[1]．全身麻酔症例で低換気のため P_{aCO_2} が 375 mmHg となり，P_{aO_2} の 40 mmHg と肺水腫を起こしたが術後は良好と報告されている[2]．また，アクシデントで約 30 分間高二酸化炭素が吸入された麻酔症例では P_{aCO_2} は 248 mmHg, 動脈血の pH は 6.86，Pa_{O_2} は 104 mmHg で不整脈が認められたが，結果は良好と報告されている[2),3]．これらの高二酸化炭素症の原因として麻酔回路のリーク，低換気，CO_2 の吸入などが指摘されている．小児症例において喘息のため P_{aCO_2} が 293 mmHg となった報告がある[1]．この症例ではセボフルレンが吸入されていた．この症例も予後は良好である．麻酔中の合併症としては，痙攣，チアノーゼ，不整脈，頻脈，紅潮，覚醒遅延，VF，心停止，肺水腫，低カリウム血症などが報告されているが，予後は良好である[2]．

循環器系への影響

まず，この循環器系への高二酸化炭素症の影響を検討した論文がある．健康成人男性，平均 33 歳での高二酸化炭素症では，呼気分時換気量はその高二酸化炭素に応じて増加した．心拍出量は P_{etCO_2} が 55 mmHg を超えると増加し，血圧も上昇した[4]．高二酸化炭素 Hypercapnia は冠動脈の拡張をもたらす．羊の実験では心室の壁異常がなかったので，心機能は影響されないとされている[5]．より問題のある症例での検討では，ASA2〜3 の症例での検討がある．これらの症例には高血圧，過去の心筋梗塞の症例も含まれている．15 分間の CO_2 吸入で心拍出量の増加，収縮期血圧の上昇，肺動脈圧の上昇が認められたが，3%イソフルランでは収縮期圧の低下が認められ，心拍出量や肺動脈圧は不変であった．P_{aCO_2} は 65 mmHg に上昇した．この呼吸性アシドーシスによる肺動脈圧の上昇は肺高血圧症では問題を惹起する可能性がある．血中のカテコールアミンの上昇もありえるが，このイソフルレンのカテコールアミン感受性の低下により不整脈は問題なしとされている[6]．

肺切除術では症例によってはこの高二酸化炭素症が発生する可能性が高くなる．高齢者の症例ではどうか．79 歳の男性での肺膿胸の残存肺全摘出術では術中，高二酸化炭素症を経験した．術前の動脈血では pH7.45，P_{aCO_2} 54 mmHg であった．術中は側臥位で分離肺換気を行うも換気は困難で，動脈血の pH は 7.16〜7.24，P_{aCO_2} 75〜84 mmHg となった．しかも約 3 時間もこの高二酸化炭素症が続いた．術中はドーパミンが使用され，心拍数は 100 前後であった．体位が仰臥位になり，この P_{aCO_2} は術前値に戻った．この術中管理では P_{aCO_2} と P_{etCO_2} の較差は ASA2，3 では ASA1 と比較して大きいとされているので P_{aCO_2} で高二酸化炭素症と判断した[7]．術後は術中の出血の影響を考え引き続き人工呼吸が施行されたが，翌日には自発呼吸に戻った．覚醒は良好であった．更により多くの症例での検

滋賀医科大学麻酔学講座

討を行った論文がある．症例はほとんどが肺気腫を有する症例で 50 から 74 歳で全身麻酔と硬膜外麻酔の併用で術中分離肺換気が施行されている．術中高二酸化炭素症が認められた 10 症例では動脈血の pH が 7.03 から 7.26，P_{aCO_2} が 70 から 135 mmHg と呼吸性アシドーシスになった．しかも，この P_{aCO_2} が 70 mmHg 以上は 1.5 から 2 時間続き，同 90 mmHg は 2 時間続いた．5 症例では同値が 100 mmHg 以上となった．抜管前の動脈血の pH は平均 7．2 で P_{aCO_2} は平均 80 mmHg であった．抜管は手術終了後約 30 分で可能とされている．術中管理として，昇圧薬が全例必要で，3 例では心室性期外収縮のためリドカインが投与された．結果として，術中の P_{aCO_2} が 100 mmHg では臨床上問題とならないとされている．また，125 mmHg でも術後の精神活動上は影響がなかったとしている．術後の合併症でも高二酸化炭素症を呈しなかった症例と比べ問題は少ないとされている [2]．

低流量無呼吸管理

肺高血圧症の管理では術前の P_{aCO_2} が 55 mmHg で術中の無呼吸管理で P_{aCO_2} が 80〜90 mmHg（高二酸化炭素許容人工換気 Permissive hypercapnia）となったが Pa_{O_2} は保たれたとしている [8]．別の肺高血圧症例では P_{aCO_2} は 72 mmHg から 162 mmHg まで上昇したが，Pa_{O_2} は 106 mmHg と保たれていたので血圧の上昇もなく，不整脈もなかったとしている．動脈血の pH は 7.34 から 6.99 になったが，循環は安定していた．この症例でも入念な意図的な低換気が用いられた [9]．これらの術中の無呼吸管理とは，低流量無呼吸性換気という方法である．これは無呼吸状態で 100 % 酸素を低流量で肺に吹送する方法である [10]．18 から 55 分間吹送した健康人の報告では，酸素飽和度は 98 % 以上であるが，P_{aCO_2} は 103〜250 mmHg，動脈血の pH は 6.72〜6.97 であった．勿論，無呼吸前には正常な換気を行うものである [11]．臨床的に問題のない健康な症例では高二酸化炭素症と呼吸性アシドーシスへの耐容性は高いとされている [10]．実際，術中管理として 10 分以内の低流量無呼吸性換気は臨床的に問題がないとされている [10]．術中，過換気の後，この無呼吸性換気では P_{aCO_2} が平均 2〜3 mmHg/分の上昇として耐容できるとされている．勿論，体温が低下すれば，より耐容性が増すとされている [12]．

最近，術中の P_{aCO_2} が 60 mmHg では組織の酸素化が上昇するとされている [13]．これは，ASA1 の平均 29 歳の検討で P_{aCO_2} が 60 mmHg になると，pH 7.3 と軽度の呼吸性アシドーシスにはなるが，この高二酸化炭素症は，心拍出量の増加，局所の血流の増加をもたらし，これらが酸素化に関与しているとしている．創部の感染のリスクも減少する．また呼吸性アシドーシスは急性の肺障害において虚血性再還流障害を減少させ，肺組織でのメカニカルストレッチを減少させる．ICU の症例では時に P_{aCO_2} を 65 mmHg と高めに保つ場合がある．勿論，この高二酸化炭素症は脳血流量を増加させ，脳圧を上昇させるので注意が必要である．これはある種の脳外科手術に利用されている．また，この高二酸化炭素症と過呼吸はイソフルレン麻酔の覚醒を早めることが判明した．これは，P_{etCO_2} が 55 mmHg で認められた [14]．

一般的には動脈血の pH が 6.6 に低下すると脳波は完全に抑制されるとの報告がある [15]．人の症例において高二酸化炭素症で動脈血の pH が 6.8 から 7.12 となった症例では脳波は抑制されたとされている [15]．したがって，麻酔からの速やかな覚醒を得ようするなら，抜管前のあまりにも高い二酸化炭素症は避けるのが望ましいと思われる．笑気，フェンタニルの全身麻酔後の精神活動を検討した報告がある．平均 66 歳での症例での検討では，術中の P_{aCO_2} が 55 mmHg の群は 40 や 22 mmHg の群と比べ術後の精神活動が良好であったとされている．また，術後の嘔吐，嘔気，術後痛では有意な差異はなかったとされている [16]．ここで検討した症例では麻酔

後の精神活動では問題が少なかったが，今後はどれくらいのレベルの高二酸化炭素症が有効で，より安全域が高いのかの検討が必要となる．

硬膜外麻酔の影響

次に肺切除術ではよく硬膜外麻酔が併用されるが，この硬膜外麻酔下での高二酸化炭素症の影響はどうであろうか．犬の胸部交感神経切除の場合は非切除の場合と比べ，高二酸化炭素の負荷は血圧や心拍数の大きな減少をもたらしたとされている[15]．より現実的な硬膜外麻酔での検討がある．同じく犬での検討であるが[17]，胸部硬膜外麻酔では，高二酸化炭素の負荷による交感神経副腎機能の亢進がブロックされて心拍出量の低下，末梢血管の拡張，収縮期血圧の低下が認められたとしている．しかし，この高二酸化炭素の負荷 15 分で動脈血の pH は 7.02 から 6.95，P_{aCO_2} は 93 から 110 mmHg と進行しているが，血中のカテコールアミンは上昇している．また，血圧も心係数も上昇しているようにも解釈できる．即ち，硬膜外麻酔の効力が減少したとも解釈できる．ここではメピバカインが用いられているが，一般に局所麻酔薬の pKa は 7 から 8 であるから，このアシドーシスは局所麻酔薬の効力を弱めると推測できる．この硬膜外麻酔の効力の減少も関与して循環動態が改善したとも解釈できる．局所麻酔薬はその環境での pH が減少すると，中性型の局所麻酔薬が減り，その効力は減少する．しかし，細胞内では，荷電型が有効な型と考えられるのでその作用は継続しており，それが心拍数の減少の継続と考えることも可能と解釈できるのではないかと考えられる[18]．

まとめ

呼吸器疾患を有する麻酔管理ではしばしば術中換気困難となり高二酸化炭素症を呈することがある．どこまで高二酸化炭素症は許容されるのか，我々の症例を通して検討した．症例は 79 歳の肺膿胸で肺切除術が施行された．術中は換気が困難で，動脈血の pH は 7.16，P_{aCO_2} は 84 mmHg で呼吸性アシドーシスを呈した．一般に ASA1 の症例では，この高二酸化炭素症への許容性は高いとされているが，こうした高齢者においてもある程度許容されるのではないかと思われた．文献的にも P_{aCO_2} 100 mmHg 前後は臨床上，問題は少なく，術後も良好としている．しかも，最近は術中 P_{aCO_2} が 55 mmHg と高い症例ほど術後の精神活動は高いとの報告がある．また，P_{aCO_2} が 60 mmHg の症例では，組織の酸素化が上昇し創部の感染が少ないとの報告がある．ICU では既にこの高二酸化炭素許容人工換気は流布しているが，術中においてもこの概念は高齢者でも適応できると思われた．

参考文献

1. Mazzeo AT，Spada A，Pratico C et al，Hypercapnia：What is the limit in paediatric patients? A case of near － fatal asthma successfully treated by multipharmacological approach．Pediatric Anesthesia，2004．14：596 － 603
2. Morisaki H，Serita R，Innami Y，et al，Permissive hypercapnia during thoracic anaesthesia．Acta Anaesthesiol Scand，1999．43：845 － 849
3. Prys － Roberts C，Smith WD and Nunn JF，Accidental severe hypercapnia during anaesthesia： A case report and review of some physiological effects， Br J Anaesth，1967，39：257 － 267
4. Serebrovskaya TV，Comparison of respiratory and circulatory human responses to progressive hypoxia and hypercapnia．Respiration，1992．59：35 － 41
5. Lehot JJ，Leone BJand Foex P，Effects of altered Pa_{O_2} and P_{aCO_2} on left ventricular function and coronary hemodynamics in sheep，Anesth Analg，1991．72：737 － 743
6. Magnus L，Wattwil T and Olsson JG，Circulatory effects of isoflurane during acute hypercapnia，Anesth Analg，1987，66：1234 － 1239
7. Joris JL，**腹腔鏡下手術の麻酔，ミラー麻酔科学 第 6 版**，ed **武田純三** 2007，**東京：メディカルサイエンスインターナショナル**．1775 －

1790
8. Haddy SM, Bremner RM, Moore − Jefferies EW et al, Hyperinflation resultihg in hemodynamic collapse following living donor lobar transplantation, Anesthesiology, 2002, 97：1315 − 1317
9. Quinian JJ, and Buffington CW, Deliberate hypoventilation in a patient with air trapping during lung transplantation, Anesthesiology, 1993, 78：1177 − 1181
10. Wilson WC and Benumof JL, k **腰部外科手術の麻酔，ミラー麻酔科学 第** 6 **版．** ed **武田純三** 2007, **東京：メディカルサイエンスインターナショナル．** 1453 − 1522
11. Frumin MJ, Epstein RM and Cohen G, Apneic oxygenation in man, Anesthesiology, 1959, 20：789 − 798
12. Egen EI and Severinghaus JW, The rate of rise of Paco2 in the apneic anesthetized patient, Anesthsiology, 1961, 22：419 − 425
13. Akca O, Doufas AG, Morioka N et al, Hypercapnia improves tissue oxygenation, Anesthesiology, 2002, 97：801 − 806
14. Sakata DJ, Gopalakrishnan NA, Orr JA et al, Hypercapnic hyperventilation shortens emergence time from isoflurane anesthesia, Anesth Analg 2007, 104：587 − 591
15. ClowesJr GHA, Hopkins AL and Simeone FA, A comparison of the physiological effects of hypercapnia and hypoxia in the production of cardiac arrest, Annals of Surgery, 1955, 142：446 − 459
16. Hovorka J, Carbon dioxide homeostasis and recovery after general anaesthesia, Acta anaesth scand, 1982, 26：498 − 504
17. Shibata K, Futagami A, Taki Y et al, Epidural anesthesia modifies the cardiovascular response to marked hypercapnia in dogs, Anesthesiology, 1994, 81:1454 − 1460
18. Nosaka S, Ohkawa T, Okihara K et al, Effecs of local anesthetics on the Chara plasmalemma, Biochimica et Biophysica Acta, 1992, 1106：325 − 334

ABSTRACT

Hypercapnia during anesthesia
in geriatric patient

Kuzukawa A, Ishikawa Y, Nosaka S

While permissive hypercapnia is used in ICU, it remains unclear if the manoeuvres during anesthesia in geriatric patients. A 79-yr-old man received lobectomy for pyothorax. During general anesthesia, the patient developed hypercapnia(P_{aCO_2} 84 mmHg) and respiratory acidosis (pH 7.16) despite the mechanical ventilation. After anesthesia, the patient recovered without serious complication. Which value of hypercapnia can be tolerated in geriatric patient is widely discussed. Previous reports indicated the hypercapnia around 100 mmHg during anesthesia is unlikely to cause serious consequences in adult patients. Another report demonstrated that the better recovery of post operative psychomotor performance in hypercabic aged patients than the normocarbic aged patients. Our case showed the tolerance of prolonged period $>$ 3 hrs of hypercapnia in geriatric patient who recovered. Mild hypercapnia may be the safer method during anesthesia even if the geriatric patient.

key word:
acidosis, permissive hypercapnia, geriatric, anesthesia

Department of Anesthesiology, Shiga University of Medical Science Seta tukinowa Otsu-city Shiga Prefecture 525-2192

電子機器の滅菌処理に対する耐久性の検討

斎藤智彦*，小谷昌弘†，藤原 圭一‡

はじめに

近年，電子機器の小型化・高性能化に伴い，手術室・集中治療室で携帯型端末を使用する頻度は増加している．これらの電子機器は，医療従事者が事務的な用途に使用するだけでなく，処置などに伴い直接患者の血液や体液が付着し汚染される場合や，手術中の術野など清潔な状態での使用が求められる場合がある．

清潔な術野で使用する場合，滅菌されたシートで覆って使用することが多いが，細かな操作を行うことはむずかしく，マウスのようなポインティングデバイスの利用には不向きである．一般の手術機器と同様に，電子機器を滅菌することで，清潔操作での利用や感染の予防が可能となるが，構造の複雑な電子機器を清潔に操作したり，汚染から防いだりする対策はあまり報告がない．今回われわれは，小型の電子機器を滅菌処理することで，機器の性能がどのように変化するか検討したので報告する．

対象と方法

１．予備実験

比較的身近に用いられる電子機器として，LAN ケーブル，電解コンデンサー，マウスを対象として，エチレンオキサイドガス (以下 EOG) 滅菌を行った．EOG 滅菌はゼンメル 601・MDX 型を使用，40 ℃，6 時間，20% EOG ガス，圧力 95〜98 kPa で行った．連続 5 回の滅菌処理後，測定項目として，LAN ケーブルは端子間インピーダンス，電解コンデンサーは容量変化，マウスは滅菌後の使用状態を調査した．マウスは清潔術野での使用を考慮し，正しく滅菌されているかどうか，内部部品の細菌培養を行った．

２．EOG 滅菌

基礎実験の後，実際に使用する可能性のある，より高度な電子機器の滅菌に対する耐久性を調査した．電子機器として，CASIO 社製電卓，WACOM 社製電子タブレット，Panasonic 社製構内 PHS を調査した．構内 PHS では通話機能の他，メモリー機能のチェックも行った．

３．プラズマ滅菌

EOG 滅菌で正常動作した電子機器に対しプラズマ滅菌を行った．滅菌装置には Johnson & Johnson 社製 STERAD50 を用いた．

滅菌は 40〜50 ℃，約 6 分で行った．電卓・構内 PHS が滅菌後も正常に動作することを確認した後，高度な電子機器の代表として，Sony 社製 PDA CLIE および，Gateway 社製ノートパソコンを滅菌，滅菌後の動作チェックを行った．

結果

１．予備実験 (EOG 滅菌)

LAN ケーブルのインピーダンス変化を表１に，電解コンデンサーの容量変化を表２示す．滅菌処理による有意な測定値の変換はみられなかった．滅菌を行ったマウスはいずれも正常動作した．マウスのボールや電子機器の内部バッテリやケース裏面の滅菌状況は，すべて培養結果は

*独立行政法人国立病院機構南岡山医療センター
†岡山理科大学理学部高分子設計研究室
‡国立療養所邑久光明園

表1 LAN **ケーブル滅菌結果**

ケーブル規格 100 ± 5 **Ω**

No.	ケーブル長 (m)	芯線間	滅菌実施後のインピーダンス				
		実施前	1 回	2 回	3 回	4 回	5 回
1	1.3	1-2	98	98	101	98	99
		3-4	97	96	96	97	99
		5-6	108	109	109	109	111
		7-8	110	110	111	111	114
2	2.6	1-2	91	91	90	90	91
		3-4	93	93	94	93	92
		5-6	100	99	99	100	100
		7-8	102	99	101	100	100
3	4.9	1-2	102	101	103	104	92
		3-4	97	96	98	98	94
		5-6	98	96	98	97	102
		7-8	106	104	105	104	100
4	1.3	1-2	92	92	92	92	92
		3-4	93	93	93	94	93
		5-6	100	99	99	101	100
		7-8	100	102	101	101	100
5	2.0	1-2	92	92	91	91	102
		3-4	94	94	94	94	96
		5-6	102	103	102	102	96
		7-8	100	101	101	100	103

FLUKE **社製 統合型ネットワークアナライザ** OptView **で測定**

表2．電解コンデンサーの滅菌結果

(**単位は** μ F)

公称容量	滅菌前容量	3 回滅菌後容量
1000	1005	1015
1000	1006	1020
470	475	480

サンワ製テスタ PC5500 **で測定**

陰性であり，適切に滅菌できていることが確認された．

２．EOG 滅菌

今回実験に用いた電子機器は，滅菌後もすべて正常に動作し外観上の変化もなく，日常使用に問題はなかった．構内 PHS は通話機能，メモリー機能とも正常に動作した．(図１)

３．プラズマ滅菌

EOG 滅菌と同様，実験に用いた電子機器は，滅菌後もすべて正常に動作した．また，外見上の変化もみられなかった．構内 PHS の通話機能・メモリー機能ともに正常に動作した．

Sony 社製 PDA CLIE および Gateway 社製ノートパソコンも，滅菌後正常動作を確認した．ノートパソコンでは，内蔵の CD-ROM ドライブ，フロッピーディスクドライブとも正常に動作することを確認した．

考察

代表的な滅菌方法を表３に示す．

医療現場では，通常高圧蒸気滅菌や EOG によるガス滅菌が行われている．EOG は使用するガスに催奇形性や発癌性の問題やエアレーションに時間がかかる欠点があり，最近はプラズマ滅菌もよく利用されるようになった．高温高圧処理を行うことができない電子機器に対して，高圧蒸気滅菌を行うと電子機器自体が壊れてしまうため，EOG 滅菌やプラズマ滅菌を行う必要がある．

今回は，予備実験として EOG 滅菌を行い，基本的な電子機器が内部まで十分滅菌された，実用に問題が無いことを確認した後，やや高度な電子機器の滅菌を行った．EOG 滅菌は予想通りほぼすべての電子機器に使用可能であることが確認された．

プラズマ滅菌は低温処理であるが，減圧行程が EOG 滅菌よりやや厳しく，電磁波の中で滅菌が行われるため，フラッシュメモリーの記憶内容に影響を与える可能性がある．しかし，滅菌に

図 1 EOG 滅菌準備

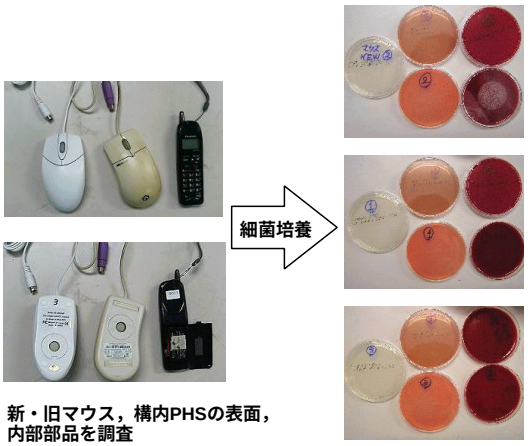


図 2 滅菌機器の細菌培養結果

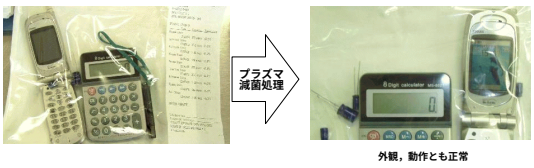


図 3 プラズマ滅菌処理

要する時間が EOG ガス滅菌に比べ劇的に短いため，プラズマ滅菌が与える影響について調査した．

意外にも，電子機器は滅菌に対して強く，内蔵メモリーの内容も滅菌後問題なく読み書きすることができた．また，ノートパソコン内蔵の

表３．滅菌方法の分類

	滅菌方法	滅菌条件	適用器具	備考
高圧蒸気 (オートクレーブ)	高温高圧蒸気による殺菌	110〜120 ℃，2気圧の高温高圧で 20 分以上比較的迅速な殺菌方法	120 ℃前後の湿熱に耐え得るもの鋼製手術器具，手術用リネン類	最も普及している
乾熱滅菌	乾熱による酸化作用	160〜180 ℃で 1 時間以上	金属やガラスなどの耐熱性のあるもの	場合によっては 230 ℃程度で処理
ガス滅菌	エチレンオキサイドガス (EOG) かホルマリンの蒸気による殺菌	ガス充満下，室温から 60 で 2〜5 時間とガス除去に数時間．比較的長期間	加熱によって変性し易い物品電子機器や内視鏡，電気メスコード類	ガスによる腐食がある
紫外線滅菌	紫外線による殺菌	常温，長時間	器具の表面，空気，水の殺菌	器具の滅菌にはあまり利用されない．樹脂関係は劣化する
放射線照射滅菌	60Co などからの放射されるガンマ線	短時間	メーカーのディスポーザブル医療品の大量滅菌用	病院内では使用されない．設備が大規模

引用文献：清潔の確保，独立行政法人 産業技術総合研究所
URL: http://www.aist.go.jp/MEL/soshiki/robot/jiritsu/member/koseki/purity.html

フロッピーディスクドライブ，CD-ROM ドライブともに滅菌後も正常動作した．

今回の実験では，構内 PHS，PDA，ノートパソコンといった電子機器は，限られた種類の製品を数回滅菌した結果なので，日頃使用している電子機器すべてに当てはまるわけではなく，頻回の滅菌に対する耐久性を調べたものでもない．また，メーカーの保証外の利用方法であるため，電子機器だけでなく滅菌装置に悪影響を与える可能性も残されており，あくまでもわれわれの自己責任で行う必要がある．しかし，マウスのようなポインティングデバイスは，安価な製品を滅菌しディスポーザブル使用することで，耐久性を考慮しなくても，清潔な術野で利用することができることが確認された．

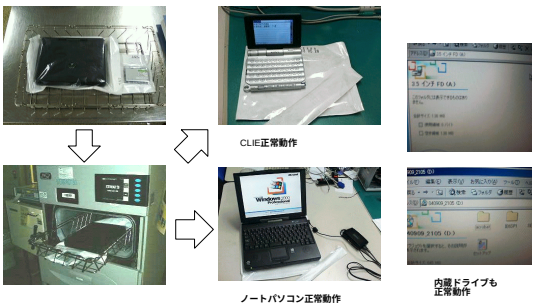


図 4 ノートパソコン，CILE の滅菌結果

まとめ

小型の電子機器を滅菌処理することで，機器

の性能がどのように変化するか検討した．市販の電子機器は滅菌操作に対して十分な耐久性を持っており、内部まで十分滅菌されることが分かった．マウスなどのポインティングデバイスは滅菌を行うことで清潔な術野での使用も可能である．洗浄や頻回の滅菌処理における結果は未知ではあるが、今回の実験で電子機器を滅菌し臨床で実際に利用することの可能性が示唆された．

ABSTRACT

Examination of durability to sterilization processing of the electronic devices

Tomohiko Saito*

How the performance of the equipment changed by sterilizing and processing small electronic devices were examined. As for electronic devices on the market, they have sufficient durability for the sterilization operation. As for the pointing devices of the mouse etc., used in a clean surgical field are also possible by sterilization.

key word: Sterilization, Electric devices, Durability

**National Hospital Organization Minami-Okayama Medical Center, Okayama, 701-0304*

非専門家のコンピュータプログラミング環境

横山博俊

医学研究の分野で、プログラミングが有効な手段になると考えられる場面は多い。しかし、プログラミングは難解な技術である。我々コンピュータの非専門家でも簡単にプログラミングできる方法はないのだろうか。この問題について、検討したい。

私は1986年にNECのパソコンPC9801VM2を購入し、添付されていたN88BASICでBASIC言語を学習した。今では到底信じられないが、5インチのフロッピーディスクから、OSもどきが立ち上がり、BASICでプログラミングできた。OSの主流はMS-DOSだったので、このOS上で動くBASICを利用することもできた。これらは結構便利だったが、私には気になる点があった。それは大きな静的データを扱えないという点である。BASICはその性質上、大きな配列を扱うことができなかった。メモリの一部しかデータに使えない。MS-DOSは640KBのメモリしか扱えなかったが、BASICではその10分の1の64KBしか扱えない。これは、静的データが多く必要な数値計算のプログラムではかなり致命的だった。

このため、その当時人気を集めていたC言語に注目した。この言語を使うと、BASICのプログラムでしばしば生じるスパゲッティープログラムを避けることができるだけでなく、ヒュージモデルを使用すると、大きな静的データ領域を確保することができた。当時のCコンパイラはコンパイル時のオプションで、メモリモデルを指定しなければならないなど、詳細な設定が必要で、非常に煩雑であった。このために多くの人がBASICに帰っていったといわれた。しかし、構造化プログラミングと大きな静的データを得られるメリットは大きいように思われた。

だが、私にとってC言語の習得はBASICのときほど容易ではなかった。これは、C言語のバイブル「プログラミング言語C」が難解であっただけでなく、非常に多く出版されていた本に必要としている情報が見つけられなかったからである。引数を明記した関数のプロトタイプ宣言やキャスト演算子は数値計算のプログラムを作る際には必須だが、なかなか理解できなかった。実際に数値解析をあつかったC言語の本が出て、ようやく理解することができた。

そのうちに、世の中はWindowsの時代になり、プログラミングの主流はCからC++に代わっていった。Cで数値解析のプログラムを作成した人なら気がつくように、プログラムが大きくなるにつれて、Cの不便さが顕著になってくる。大きな静的データを関数に渡していくうちに、関数内の演算の変更に伴う作業が煩雑になっていく。これに対して、C++は数値解析を扱う上で、かなり便利に設計されている。

MicrosoftのVisual C++は非常に多くの人が購入したのではないだろうか。このコンパイラは自動的にプログラムの枠組みを作成し、後は必要な部分を付け足すだけ、というふれこみだった。これで、C++のプログラムも非常に簡単になる、と思ったのは私だけではないだろう。しかし、現実はそんなに甘くはなかった。C++という言語はクラスというものを扱う。用意されたクラスを自由自在に使いこなすにはかなり詳細な研究が必要だった。

非専門家のプログラミングと専門家のそれとは大きな違いがあると私は考える。後者は非常に多くの試行錯誤が許されるが、非専門家には

金沢医療センター　麻酔科

充分な試行錯誤をしている時間が少ない。情報はドキュメントから得なければならない。最小限の試行錯誤でプログラムを作れなければ、プログラムを作ることは非専門家には不可能ではないだろうか。

したがって、VisualC++を使うためには、良いドキュメントが必要である。このコンパイラにはMFCというクラス群が用意されているが、Microsoftの公式ドキュメントは評判が悪い。つまり、わかりにくい。また、VisualC++には独特のルールが満ち溢れている。つまりマクロが多く含まれており、ソースコードがスマートではない。このルールを熟知しなければ、プログラムを作成することはできない。C++のバイブルにはC++にはマクロは必要なくなったと記載されているが、このギャップには葛藤を覚える。

初期のWindowsプログラムはなぜかフリーズし、画面上で固まってしまう現象が認められた。これは、MFCにはガベージコレクション（ゴミ集め）機能がなく、注意深く作成されたプログラムでなければメモリーリークが生じ、パソコンのメモリを食いつぶして固まってしまうというわけだった。Microsoftの製品は今も昔も、華麗さよりもがむしゃらな実用本位で作られており、コンパイルに時間のかかるガベージコレクションは採用できなかったのかも知れない。

VisualC++はWindowsプログラミングの王道のように見えながら、あまりエレガントではないと思う。VisualC++は初学者には不向きな代物なのであろうか。周りを見渡すと、LinuxやFreeBSDなどのフリーなOSがあり、これらには同時に多くの開発環境がついてくる。これらに習熟している人がまわりにいれば、もしかすると非専門家の対象になるかも知れない。しかし、うまくパソコンにインストールできても、周辺機器との問題がまず持ち上がってくる。非専門家は手を出さないほうが無難かも知れない。

Windowsの環境でもフリーで使用できるC++コンパイラなどの開発環境が数多く存在する。（WideStudioなど）多くはC++を対象にしたクラス群である。（wxWidgetsなど）しかし、他人の作ったクラスに習熟することは並大抵のことではない。非専門家にはやるべきことが数多くあり、プログラミングはほんの一部でしかない。どれかひとつのクラスに習熟するだけで精一杯であろう。もし、バグを多く含むクラスだったらどうしよう。恐らく後戻りは難しく、方向転換は大きな時間の損失である。

現在、Windows上でC++によるプログラミングをしようと考えたら、まずWindowsの仕組みに慣れていることが必要だ。これは多くの人が満たす。C言語を知っておくこと。C++の教科書にはその部分集合であるCに関する記述が少ない。Cの教科書を読んだ後にC++の教科書を読まなければならない。さらに、C++コンパイラのクラスの仕様書を読み、やっとプログラムの入り口にたどり着ける。これでは、非専門家のプログラミングになりうるだろうか。

やはり、非専門家のプログラミング言語はBASICなのだろうか。MicrosoftのVisualBASICは有望な選択肢かも知れない。しかし、フリーのBASICがあれば、手が出しやすいし、人にも勧めやすい。このようなものにActiveBASICや99BASICがあげられる。特に、ActiveBASICは有望なのではないだろうか。

プログラミングの世界は非常に困った現象がある。自分の慣れ親しんだプログラミング環境が一番良い環境だと信じている人が多いことである。だから、何かに慣れている人は自分の知っているものが良く、知らないものは良くないと考えがちだ。これはひとつのプログラミング環境を習得することが、かなりの負担であり、一人の人が別の環境にも同程度に習熟することは一般には困難であることに起因するように思われる。したがって、非専門家のプログラミングに何が適しているのかを誰が考えるかは、難しい問題だ。

麻酔集中治療テクノロジー学会ならば、医学

研究に適するプログラミング環境を検討することができるのではないだろうか。コンピュータの専門家ではないが、これに興味を持つ人が多く含まれているからである。全く異なるプログラミング環境ではソースコードを共有できない。同一の環境なら、ソースコードを共有できる。非常に多く存在する開発環境から何を選んだらよいのか、を示すことだけでも有意義ではないだろうか。

北欧の建築で外断熱が有効であることを提言したのは、建築の専門家を排した団体だった。専門家は自分たちの利益や、慣習にとらわれる危険性がある。難しい課題だが、非専門家のプログラミング環境に関する緩やかな提言をまとめることには多くの意義が認められると私は考える。

研究裏話：なぜなぜ，努力，偶然，

藤森 貢

研究心というものは子供の頃からあるが，色々な書物などによってさらに刺激されることが多い．私が影響を受けたと思う書物は林髞（はやしたかし）著「生理学はなぜ何故ならば」や寺田寅彦，中谷宇吉郎先生方の著書等であった．これらの本に共通していることは物事の現象を「なぜなぜと」と少年向けに分かり易く書いてあったように思う．私が米国ペンシルバニア大学で麻酔学を学んだ時も Prof Robert D Dripps は口癖のように「Just think about, Why?」と言っておられたことが私の研究生活に大きく影響した．

1956 年７月から２年間は上記の大学で麻酔科のレジデントとして臨床に専念したが，1958 年夏に研究もしたくなり低体温麻酔で有名な Robert W Virtue 教授のコロラド大学麻酔学教室に移った．そこで与えられた研究課題は低体温ならびに２気圧下の犬にカリウム化合物を投与して酸素消費が変化するかどうかを調べるということであった．朝６時，午後２時，夜 10 時の 1 日 3 回に亘って犬小屋へ出かけてカリウムを含んだ餌を 1 週間投与するという忍耐を要する研究であった．この犬にチオペンタールで麻酔をしてサクシニルコリン投与後に気管挿管をするが，犬ではサクシニルコリンによる無呼吸は 30 分程度持続する．犬を高圧酸素室に入れるのに人工呼吸器を外し手間取っていると状態が悪くなるが，予め純酸素で人工呼吸をしておくと相当長くいい状態で保つことに気が付いた．本来の研究から 1 時的に離れてこの現象をもう少し追求したいと思い Prof Virtue の許可を得て研究し「The value of oxygenation prior to induced apnea. Anesthesiology 21:46-49, 1960」を発表することが出来た．

大阪市立大学　名誉教授

多くの発見は本来の研究を行う過程で偶然に見出されるものが多いが，「なぜ？」という疑問を常に持つことが大切と感じた．本来の研究は，私の後継者としてピッツバーグ大から来た故・田中亮先生（元・北里大学教授）が完成され「Oxygen utilization by dogs after administration of potassium perchlorate, during hypothermia, and at a pressure of 2 atomospheres. Anesthesiology 22:20-23, 1961」として纏められた．

1959 年秋に米国より帰国し，母校の麻酔科の設立を任されたが臨床に専念し研究どころではなかった．講座ではないので，研究費は無きに等しく研究室も無かった．しかし安全な麻酔を行うためには術中の検査が不可欠であると病院当局に交渉し，血中ガス測定器，血中化学検査器具，血液検査器具などを揃え，薬学出身者を検査員として配置してもらった．普通の検査技師ではなく薬大出の薬剤師を採用したのは研究も手伝ってもらう魂胆があったからであった．1960 年頃は製薬会社も麻酔関係の薬剤開発に関心があり，ハロセン，メトキシフルレン，等の全身麻酔薬の他に新しい筋弛緩薬や局所麻酔薬が登場した．局所麻酔薬としてメピバカイン（吉冨），クロロプロカイイン（帝國化学），ホスタカイン（ヘキスト），タナカイン（田辺）等が作られたが，スエーデンのアストラ社が開発したプロピトカイが藤沢製薬を通じて全国規模の治験のため登場した．この薬は商品名チタネストと名づけられチタとは速いという意味で作用発現が速やかとして期待された局所麻酔薬であった．

私の施設でも治験に加えて頂き持続硬膜外麻酔に使用した．順調に臨床に使用し，術中もとくに他の局所麻酔薬と遜色なく使用することが出

来た．しかし外科系病棟の看護婦からプロピトカイを使用した患者の顔色が悪いというクレームが回復室の看護婦に届くようになった．回復室の看護婦は良い状態で患者を病棟へ帰しているのにそのような事をいわれるのは心外であると反論しているということが麻酔科医の耳に入ってきた．

当初は病室の室温が低いからであろうと言っていたが，実際に病棟の患者を診ると確かに唇の色や爪の色がチアノーゼになっていた．しかし患者の状態は見た目にも悪くなく，血液ガスを測定しても正常であった．当時，土曜日は休日ではなく午前中には 1 週間分の症例検討会をし，午後は自分の時間として読み終えてない学術雑誌を読む時間としていた．たまたま Joseph,D.:Methemoglobinaemia and Anaesthesia. Brit.J.Anaesth.24,309,1962. という総説を読んだ．アミド化合物が原因となり，チアノーゼ症状が出現するにも拘らず全身状態はよく，簡易診断として動脈血を採り空気や酸素に接触させても鮮血にならないと書いてあったのを読んでピンと来た．早速に病棟へ行き患者から採血し試験管で振っても，フィルター用の紙に血液を垂らし，そこへ酸素を吹付けても茶色い独特の色をした血液は変化しなかった．

本学の第 2 生理学教室・木村英一教授に相談したところ，メトヘモグロビン血症があればハインツ小体が赤血球に現われると思うから見ましょうと言われ自ら顕微鏡で調べられた．「あった，あった！」と我が事のように叫ばれ私に顕微鏡を覗くように促された．メトヘモグロビンの存在は間違いないと確信し定量することになった．Evelyn & Malloy 法という分光光度計を使用する方法で測定した結果，硬膜外腔にプロピトカインを投与すると約 3 時間後よりメトヘモグロビンが増加し始め 5 時間を過ぎると 1.5g/dl 以上になるものが観察された（図）．

還元ヘモグロビンの場合は血中に 5g/dl 以上存在するとチアノーゼとして認められるが，メトヘモグロビンの場合は１.5g/dl 以上になればチアノーゼ様の色が爪や唇で認められる．患者が回復室にいる間，チアノーゼは認められず病棟へ帰ってから口唇や爪にチアノーゼが認められた理由が判明した．その後，猫による動物実験を行いプロピトカインによりメトヘモグロビンが出現することを確認し，他の局所麻酔薬ではメトヘモグロビンは出現しないことを確かめた[1,2]．

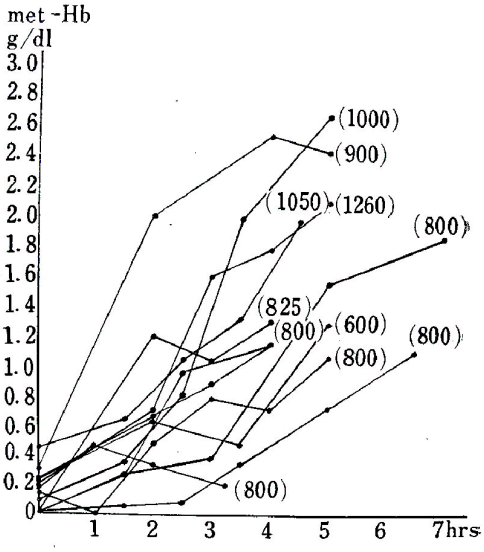


図 硬膜外麻酔により，プロピトカインを投与した際の met-HB 生成の経時的変化．
7 時間以後の経過は不明であるが、24 時間後には met-HB が消失している (括弧内の数字は投与量 mg)．

この研究成果は多くの協力者のお陰で挙げることが出来たのであるが，患者をよく観察した看護婦（師）さん，その訴えを無視せずに「なぜ」と考えたこと．常に文献に目を通していたこと．これらが偶然の幸運を生み出した結果と考えている．

参考文献

1. Fujimori, M, Nishimura, K, and Goto, E: Methemoglobinemia due to local anaesthetics (A preliminary report), Far East J of Anesthesia 4: 22-30, 1964
2. 藤森　貢，西村　清司，後藤　英二：局所麻酔剤による Methemoglobinemia 生成について（第一報）．麻酔 13:372-376, 昭 39

１チップ計測用 IC による心電図計測

田中義文

はじめに

近年の ME 技術はめざましく，市販のラップトップ PC スロットにモジュールを挿入するだけで標準の 12 誘導心電図が計測できる装置が普及している．無線 LAN などと共に使用すれば患者カルテ，医薬品情報，緊急時の対応など，この種のインテリジェントワークステーションとしての応用は近未来的なことではなく現実のものとなってきた．

また一方で，われわれ麻酔医は最近の心電図の使用に際して不便を感じることもある．例えば，一次ペーシングに際してカテーテル先端の電極に胸部誘導を接続すると，カテーテル電位は数十 mV にも達するため，既存の心電図ゲインではオーバースケールする．また，ペーシングジェネレータ出力端を接続したまま心電図を観測することができない．さらに，標準誘導以外の場所で心電図計測を行うことができないなどである．これらの欠点は最近の心電計は CPU 内蔵により最適の感度で計測できるように自動調整され，より簡便に，安定して心電図を表示できるように特化したことによる．つまり，DC レベルの調節やゲインの調節など，従来の生体信号計測アンプとしての基本的機能を操作できないようにしている．そこで，今日開発されている IC ディバイスを利用して簡便に心電図計測アンプが実用化できるかを検討した．このアンプが実用化できれば誰でもが特殊な目的に対応できる心電図システムを構築することができるようになる．

方　法

測定環境

心電図計測は心筋収縮による活動電位の細胞外電位を計測することであり，およそ 1 mV の電位差を検出しなくてはならない．そこには図 1 に示すように，体表電極と非負表面との間でおよそ 0.1 V の接触電位が生じ，また数 V から数十 V の電源ハムが存在する．これらの悪条件のもとで，四肢の間で生じるわずか 1 mV 程度の生体信号を検出するためには，できるだけ品質の揃った電極を装着することは当然ながら，図 2 に示す差動増幅回路を使用する．つまり，OP アンプ C は，＋電極と－電極が共に同一の電気信号が入ればその信号は打ち消し合い，その差分の電位だけを増幅する構造になっている．入力側に示す A および B の OP アンプはボルテージフォロアーとよばれる回路で非常に少ない電流

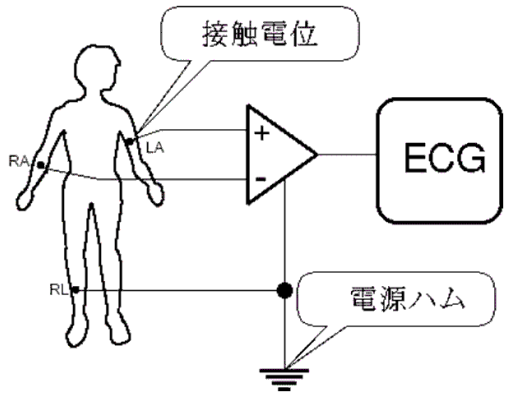


図 1 心電図測定環境

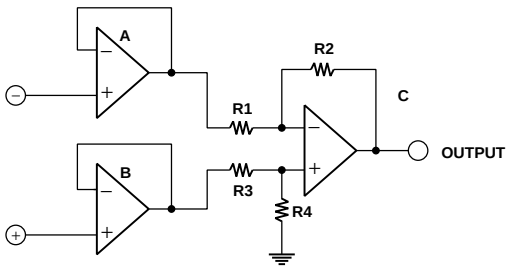


図 2 差動増幅回路

京都府立医科大学麻酔学教室

で信号増幅ができるハイインピーダンス回路である．今日の IC 技術では OP アンプそのものの性能は十分信頼できるが，図に示す 4 個の抵抗の均一性が差動アンプとしての性能を決定づけ，そこには十分な微調整が要求され，安価な市販抵抗は利用できない．したがって，この問題が解決できなければ，自作による ECG アンプの製作は困難ということになる．

AD624AD

アナログデバイス社の製品 AD624 は図 2 に示す 3 個の OP アンプを内蔵し，さらに 4 本の抵抗を IC 回路内に内蔵する差動型 OP アンプであり，図 3 に示す推奨例がカタログに掲載されている．よく見ると，入力側のロータリー SW はゲイン調整回路であり，出力側から入力へのフィードバック抵抗があり，そこに VR を用いてゲインの微調整を行うようになっている．この回路のままでは高入力インピーダンスが保証されない．そこで，図 4 に示す回路を考案し，製作した．ピン設定は 1000 倍になるように接続しているため，1 mV は 1 V に増幅される．入力側の 47 K の抵抗は異常入力電位保護回路であるが，心電図信号に対しては，回路そのものがハイインピーダンス回路であるから抵抗両端の電圧降下は無視できる．出力側の 47 K の抵抗は出力回路が短絡 (ショート) した場合の保護抵抗である．また，続く CR ブロックはローパスフィルターであり，ハムなどの雑音を減衰する．電源ハムを防止するために＋/－電源は 9V の積層電池 (006P) を使用した．部品面を図 5，裏面を図 6 に示す．回路の配線を終え，図 1 に示す電極配置で心電図計測を行った．心電図出力表示はパソコンの USB 接続でオシロスコープとして利用できる SoftScope SDS200A を用いた．

結果および考察

測定結果を図 7 に示す．標準四肢誘導で第 I 誘導である．座位で，両手の甲に電極，そして足首にアース電極を装着しながらで，しかもパソコン，電気スタンド，室内蛍光灯を点灯したま

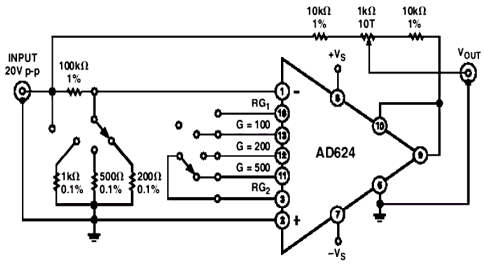


図 3 AD624AD 推奨回路

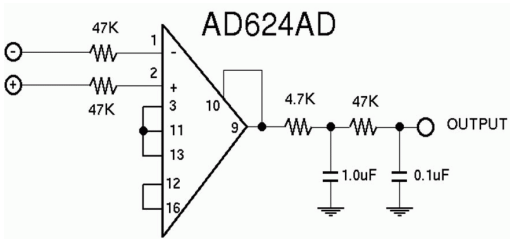


図 4 自作 ECG 回路

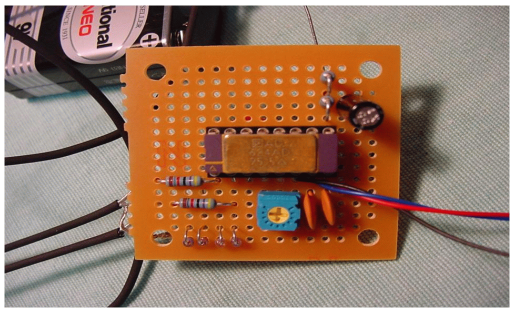


図 5 自作 ECG アンプ部品面

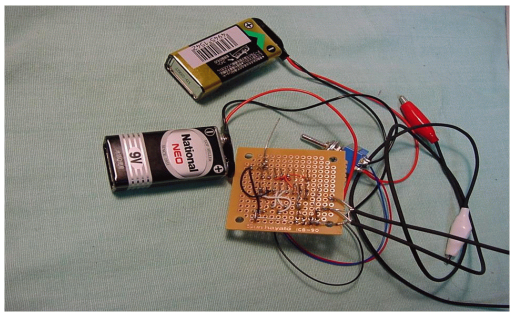


図 6 自作 ECG アンプ裏面

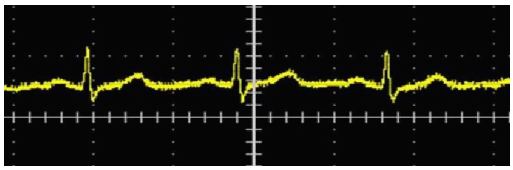


図 7 自作 ECG アンプ測定結果

まで，アンプは裸での状態にもかかわらず，十分実用になる心電図が計測できた．基線のところで，ハムともジッターともとれるノイズが観測されるが，入力側を全て短絡するとそのノイズは消えた．バラックセットではなく，高周波の回り込みの少ないきれいなプリント基板で作成すればこのノイズを減衰できる可能性はある．

本装置は市販心電計ではない純粋の DC アンプであることに特徴がある．そして，そこで表示される T 波形は左右非対称で立上りより鋭い降下曲線を示している．つまり遅延清流 K チャネルの I_{Ks} が正常に機能していることが改めて確認できた．これは CR 結合を用いている市販心電図では非常に低い低周波成分がカットされるために，正しくは証明できていなかった箇所である．

前述のごとく本 OP アンプは DC アンプであるために電極装着から心電図がモニターに表示されるまでの時間は約 1.5 秒と従来の心電図と比べて非常に短い．これは入力側にコンデンサーがないためで，電源 ON と共にコンデンサーに流れ込む不要なストレージ容量をのぞいた結果である．1000 倍のゲインを 100 倍に下げ，後段にドリフト補正回路と 10 倍の増幅回路を接続すれば，ダイナミックレンジが広がり，もっと素早く心電図が表示できる．この問題は非常に重要で，例えば AED の電極を装着してから心電図診断が確定するまでの時間を短縮することができる．今後は DC アンプによる心電図が主流になるであろう．

アンプの入力回路に今回は 47 K の保護抵抗だけにしたが，実用化と意味では不十分であり，市販装置ではショットキーダイオードをアース電位との間に接続している．本装置も一旦試みたが，入力インピータンスが低下して心電図計測ができなかった．ショットキーダイオードの部品選択が難しい箇所である．実用装置にするためには電源とのアイソレーションが必要になるが，ヘッドアンプを電池駆動にしているために問題はない．さらに出力端をオプティカルカプラーで接続すれば，表示装置との接続は完全に遮断される．また，AC 電源より駆動するためには厳重なハム対策が必要になる．これらの問題を処理して実用化すると最終的に 1 個の IC では済まなくなり，本来の簡易 ECG アンプとしての目的とは外れてくる．

結　語

アナログデバイス社の差動アンプ AD624AD を利用して 1 チップ心電図ヘッドアンプを作成した．出力表示は USB 接続オシロスコープを利用して CPU 駆動の装置に仕上げることができた．このアンプは誰にでも作成でき，特殊な用途にあった心電図を作り上げることができる．

参考文献

1. Precision Instrumentation Amplifier AD624. Analog Devices.

ABSTRACT

An ECG amp, which is composed of only one IC tip.

Yoshifumi tanaka, MD, PhD

Analog Device AD624 Precision Instrumentation Amplifier is one of the most suitable IC for detection of ECG head amplifier. It has dual high impedance OP amp. for biophysical electrodes, high gain balanced differential amp. in the package, and is supplied by +9 V an d -9V battery power. There for, we do not need another electrical parts, nor skill of critical adjustment. The circuit is so simple, no adjustment, that we can make the head amp. within tree hours of soldering works. The output signals was detected with reasonable accuracy and stability by means of PC's USB oscilloscope such as SDS200A.

Department of Anesthesiology, Kyoto prefectural University of Medicine Graduate School

Nernst の式を理解する．(Part 1)

田中義文

はじめに

麻酔 (生理学) でわからない言葉が 3 つある．それは麻酔のメカニズムに出てくる分配係数，酸塩基平衡に出てくる Henderson-Hasselbalch の式，そして神経や心筋の活動電位で説明される Nernst の濃淡電池の起電力である．これらの用語は熱力学から派生する概念であるが，生理学や麻酔学の教科書では当然理解されたものとして，その応用編として利用されている．結局，いくら説明を聞いても納得できないまま勉強が終わってしまう．そこで，古典熱力学というものを再度挑戦して，上記 3 つの言葉の意味を理解してもらおうというのが本稿の主旨である．

さて，熱力学の教科書を開き，これら 3 つの用語に至るまでの道のりは，エネルギー保存の法則である熱力学の第 1 法則，エントロピーの概念が含まれた第 2 法則，ギブズの自由エネルギー，ファントホッフの式，物質移動を伴う開放系の自由エネルギー，化学ポテンシャル，そして最後，平衡状態での化学ポテンシャルの応用編までたどって，ようやく，これらの用語の説明がなされる．

カルノーサイクルの説明でダウンし，エントロピーが理解できなかったわれわれにとっては，これらの用語は暗記するよりほかに仕方なかったのは当然であろう．そこで本稿では，成書では充分に説明されない部分に注意を払って，これらの用語の概念を明らかにしていきたいと思う．

京都府立医科大学大学院医学研究科麻酔学教室

1. なぜ理想気体を扱うか．

熱力学といえば，理想気体がモデルになり，その状態方程式 $pV = nRT$ を扱うことから始まる．わざわざ気体を扱わなくても，日常扱う液体や個体ではいけないのかという疑問のまま授業が進む．熱力学は，元来，産業革命に伴って，エンジンの効率の限界を推考するために作られた学問である．だから気体をあつかう学問なのかと単純に考えてはならない．気体とは分子 (粒子) が真空という何もない媒体空間で熱エネルギーにより激しく振動しながら漂っている状態である．したがって，分子運動のモデルとして最も単純で都合がよいわけである．また，統計力学という学問まで掘り下げると，状態方程式 $pV = nRT$ は単にボイル・シャルルが発見した経験式だけではなく，理論的に導かれる方程式であることが証明されているので安心して利用できる [1)]．ここで少し理想気体の状態方程式の意味を考えてみよう．

$pV = nRT$ の p は圧力，V は容積，T は温度であり，nR はまとめて定数と考えてもよい．この方程式の特徴は，圧力，容積，温度，それぞれ任意の値に人が操作できるパラメータであるが，その内 2 個のパラメータを決定すると，残りのパラメータは上記の状態方程式に従って決まり，別の値を指定することができない．例えば気体の圧力と体積を指定すると自動的にその温度が定まる．まさに法則にふさわしい強力な制限がここにある．

$pV = nRT$ について，次元解析をしてみよう．長さの次元を L とすると，面積の次元は L^2 である．面積 L^2 のピストンに圧力 p が加わると，その面に加わる力 F は $F = pL^2$ である．したがって圧力 p を求めると，$p = F/L^2$ となる．体積 V の次元は L^3 であるから

$$pV = \frac{F}{L^2} \times L^3 = F \times L \quad .$$

つまり，圧力と体積の積は力×移動距離，すなわち仕事量を示している．また，力とは質量×加速度であるから，質量を M，速度を V として，

$$F \times L = M \times \frac{L}{T^2} \times L = M\left(\frac{L^2}{T^2}\right) = MV^2 \quad .$$

上式，すなわち pV の意味は仕事量であって，また同じく分子の運動エネルギーに相当する．したがって，理想気体の状態方程式は，

$$pV = \text{運動エネルギー} = nRT$$

となり，気体分子の運動エネルギーは温度だけの関数だといえる．

気体の圧力と体積が決定すれば，その分子の運動エネルギーが定まり，しかも温度をパラメータにして運動エネルギーを表現することができる．これを逆にとらえると，温度の意味が明確になる．温度とは，物質の構成物である分子の運動の強さを示す指標であって，たがいに異なる分子が衝突することにより運動エネルギーが伝達され，熱伝導の現象が生じることになる．また，熱せられた気体を浴びると火傷になるのは，高速で運動する気体分子が皮膚表面に衝突するためだと解釈できる．

温度 T が定まると分子の運動エネルギーが定まるという意味は，分子量が小さいと，その分子の運動速度は早く，分子量が大きくなるに従って運動速度が遅くなる．正確にいうと運動速度の 2 乗と分子量が反比例の関係を保つことである．だから，このような性質をもつ気体を理想気体というわけで，何か分子量が固定した理想気体というものが存在するというわけではない．

絶対 0 度のときは分子の運動は停止する．宇宙空間は真空であり，物質は存在しないことが知られている．しかし，実際は 2.3 K であり，温度が存在する．それなら素粒子などまだ知られていな物質が存在するのかと思ったが，それは間違いで光などの電磁波のエネルギーが温度として測定されていた．この話は物質の粒子性と波動性を論じる量子力学の世界であり，古典熱力学の範囲を越えている．

2. 理想気体の質量と運動エネルギー

前項では理想気体の状態方程式について簡単な次元解析で説明したが，ボアーが提唱した古典的分子論を述べることにする．議論を進める前に，少し力学の復習をしよう．

質量 m の物体が速度 v で動いていれは，その運動量は質量×速度，すなわち mv で表す．例えば，時速 10 km/h で運動している 100 g の物体は手で容易に静止することができるが，1 t の自動車となると，同じ速度でも手で止めることはできない．運動量とはそのことを定量的に示す単位で，示量性状態量の一つである．示量性とは互いに加算可能を意味する．つまり運動量は加算ができる．示量性に対して示強性という言葉も熱力学でよく使われる．これは加算不可能な状態量で，温度とか圧力などの状態量に対してもちいられている．20 ℃の 1 l の水に 20 ℃，1 l の水を加えても 40 ℃にはならない．

運動エネルギーは $\frac{1}{2}mv^2$ で表される．高校の物理で暗記した公式であるが，実は，運動エネルギーとは質量 m の物質の運動量が 0 の状態，す

なわち速度 $x=0$ の状態から現在の速度 $x=v$ に至るまでの運動量 (状態量) の積分値である．E_d を運動エネルギーとすると，

$$E_d=\int_0^v mxdx=\left[\frac{1}{2}mx^2\right]_0^v=\frac{1}{2}mv^2$$

ということで，暗記した公式は証明された．この式を単なる定積分と思ってはいけない．初期値と最終値が定まれば途中の経路に関係なく計算されるところに注目してほしい．運動量を増加させるためには力 (質量×加速度) が必要であるが，加速しすぎて，その後減速し，目的の速度 v に達することもある．しかし，結果の運動エネルギーは同じである．あとで議論するエントロピーは，運動エネルギーと同様に，加算可能な示量性状態量であり，初期値と最終値が定まれば計算可能である．

ついでに力積 (力×時間) についても復習しておこう．1 t の自動車は手で容易に停止させすことができない．しかし，少ない力でも十分な時間をかければ，動く車体を止めることができる，すなわち運動量 0 の状態にすることができる．したがって，「運動量の差は力積に等しい」という公式が生まれる．力積と運動量は同じものである．次元解析をすれば容易にわかる．さて，議論をボアーの古典的分子論に戻そう．

理想気体の分子量を m とし，すべての分子が平均 v_M の速度を持つと考える．N 個の各分子の運動方向はばらばらであるから，x,y,z 方向の添字をつけて，

$${v_M}^2={v_{ix}}^2+{v_{iy}}^2+{v_{iz}}^2 \qquad (2.1)$$

が全ての分子 $(i=1,\cdots,N)$ において成り立つ．3 次元のピタゴラスの定理である．

いま，1 辺 L の立方体容器を考える．また，分子は壁に対して完全弾性衝突するが，分子どうしの衝突はなく，互いにすり抜ける程度の小さな存在だと考える．Δt 秒間に x 軸に垂直な壁に対して分子は

$$\frac{v_{ix}}{2L}\Delta t \text{ 回}$$

衝突する．またこの分子は 1 回の衝突で

$$2mv_{ix}$$

の運動量を壁に与える．従って，すべての分子の Δt 秒間の力積 $F\Delta t$ は

$$F\Delta t=\sum_{i=1}^{N}2mv_{ix}\frac{v_{ix}}{2L}\Delta t=\frac{m}{L}\Delta t\sum_{i=1}^{N}{v_{ix}}^2$$

となる．一つの分子は y 軸，z 軸にも同じ確率で衝突するから，全体の力積は上式の 3 倍となる．従って，

$$\begin{aligned}3F\Delta t&=\frac{m}{L}\Delta t\sum_{i=1}^{N}({v_{ix}}^2+{v_{iy}}^2+{v_{iz}}^2)\\&=\frac{Nm}{L}{v_M}^2\Delta t \qquad (2.2)\end{aligned}$$

となる．いま壁にかかる圧力を p とすると，壁の面積は L^2 だから，

$$F=pL^2$$

を (2.2) 式に代入し，$V=L^3$ を考慮すると，

$$pV=\frac{1}{3}Nm{v_M}^2 \qquad (2.3)$$

となる．つまり「$pV=$一定」で示されるボイルの法則は，分子運動のエネルギーは変化しないという意味であったことがわかる．

また，気体分子の質量が大きくなると，当然運動速度は遅くなると考えれるが，理想気体であれば，その質量と運動速度の 2 乗とが反比例の関係を意味する．従って理想気体の状態方程式に分子量の項が記述されてなくても問題はないわけである．

分子数 N を 1 モルとして，再度，理想気体の状態方程式を書き直すと，

$$pV=\frac{1}{3}Nm{v_M}^2=RT$$

となる．これは，温度だけで分子の運動エネルギーが定まることを意味する．そして，分子の 2 乗平均速度と絶対温度とは正比例する．また，圧力と容積は反比例し，分子の速度は変わらない．容積が大きくなれば壁に衝突する回数が減り，圧力の減少となる．逆に容積が小さくなると分子の衝突回数が増えて圧力上昇となり，ボイルの法則 (1660 年) が成立する．もちろん，ボイルの法則が発見された当時では，右辺に示す RT の項は定数であり，体積もしくは圧力が温度 T に比例するという概念はなかった．

3. シャルルの法則，内部エネルギー，エンタルピー

シャルルの法則は「気体の圧力が一定であれば，その体積と温度との関係は正比例である」と提唱したが，実にボイルの法則の発見後 120 年後の 1787 年である．1714 年にファーレンハイトが水銀温度計を発表，1742 年にセルシウスが水の氷点と沸点を 100 等分する目盛りを発表しているから，シャルルの法則の発見には正確な温度計が必要であったことがわかる．

もう少し古典物理学の概念を展開して，理想気体の状態方程式を検討しよう．質量 m で N 個の分子からなる理想気体の運動エネルギー U は，

$$U = \frac{1}{2} N m {v_M}^2$$

で表される．分子数 N 個を 1 モルとして，前項の (2.3) 式を代入すると

$$pV = \frac{2}{3} U = RT \ .$$

確かに圧力 p が一定であれば，体積と温度は正比例して，シャルルの法則が成り立つ．n モルについて U で書き直すと，

$$U = \frac{3}{2} RT \tag{3.1}$$

となる．これは理想気体の運動エネルギーは温度と比例し，温度だけの関数だといえる．そして，この運動エネルギーを内部エネルギーとよんでいる．なぜ内部エネルギーなのかというと，絶対 0 度でないかぎり，分子は必ず運動をしており，温度が存在するかぎり，それを操作したり，取り除いたりすることができない潜在的なエネルギーとして存在するからである．また，式 (3.1) の比例定数 $3/2 \cdot R$ は 1 モルの定容熱容量 C_V になる．

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} R \tag{3.2}$$

このことから分子の運動エネルギーが熱の本質であることもわかる．具体的なイメージを作るために，理想気体の定容熱容量を計算しよう．R 値は $8.314\ \mathrm{JK^{-1}mol^{-1}}$ であるから C_V はその $3/2$ 倍の $12.47\ \mathrm{JK^{-1}mol^{-1}}$ である．He，Ne などの単原子不活性気体はこの定容熱容量を示す．また，0 ℃，1 モルの理想気体の内部エネルギー U を求めると，

$$U = 3/2 \times 8.314 \times 273 = 3404.6\ \mathrm{J}\ (joule)$$

となる．

大気など外気圧を受ける環境下での熱量は，温度上昇による物質の体積膨脹が外気圧に作用するために，内部エネルギーとは別に，それに見合う分のエネルギー $(p\,dV)$ を加算しなければならない．膨張の仕事を加算した全エネルギー量をエンタルピー (H) とよび，式で示すと，

$$H = U + PV \tag{3.3}$$

と定義する．上式の両辺を微分すると，

$$dH = dU + PdV + VdP$$

となり，さらに定圧条件 $(dP = 0)$ を加えると，

$$dH = dU + PdV$$

となる．1 気圧などの定圧環境で熱容量の測定は容易にできるため，この熱容量を C_P で示すと，

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \qquad (3.4)$$

と表記できる．

したがって，定圧熱容量 C_P は定容熱容量より大きくなり，

$$C_P = C_V + R = \frac{5}{2}R \qquad (3.5)$$

となる．これは，マイヤーの公式とよばれ，次項でエンタルピーの概念と併せて述べる．

種々の気体と理想気体の C_V および C_P の比較を表 1 に示す．He, Ne, Ar などの単原子不活性ガスは理想気体と一致するが H_2, N_2, Cl_2 などの 2 原子分子は分子が直線状になるため，並進運動に加えて回転の運動量が内部エネルギーの加わる．さらに，H_2O, NH_3, CH_4 など複雑な分子構造になると，理想気体とはかけはなれた値を示す．しかし，各ガスの C_V, C_P 値は分子量と関係なく非常に似かよった値を示す．これは各分子の運動エネルギーが分子量に左右されない．そして分子量と運動速度の 2 乗平均の

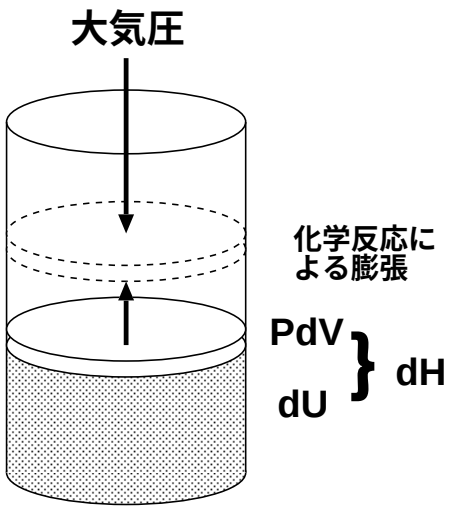


図 1 エンタルピー

積が一定である，すなわち理想気体の状態方程式が成り立つことを示している．

内部エネルギーとは何かといわれても答えることはできないが，物質が，その温度で，種々の方向に盛んに運動しているエネルギーである．さらに，それは内部エネルギーの絶対値はなく，種々の条件での内部エネルギーの差，ΔU として測定可能である．

表 1　気体のモル熱容量の実測値 $(\mathrm{JK^{-1}mol^{-1}})$

物　質		温度 (℃)	C_V	C_P	$\gamma = C_P/C_V$
理想気体	ideal gas	25	12.47	20.79	1.667
ヘリウム	He	25	12.47	20.79	1.667
ネオン	Ne	25	12.47	20.79	1.667
アルゴン	Ar	25	12.47	20.79	1.667
水素	H_2	0	20.29	28.61	1.410
窒素	N_2	16	20.62	28.97	1.405
塩素	Cl_2	15	25.08	34.10	1.360
水	H_2O	400	24.93	33.40	1.340
アンモニア	NH_3	100	29.82	38.29	1.284
メタン	CH_4	15	27.06	35.45	1.310

4. 熱力学 第一法則

1) 圧容積曲線の意味

理想気体についての定温圧容積曲線は単なる反比例の曲線であるが，そこには熱吸収と仕事との関係が含まれる．今，1 気圧の大気の条件下で 3 気圧に圧縮された 1 l の空気がシリンダー内に注入されている例を考える．図 1-a の pV 曲線で示すと A 点にあたる．圧縮した空気はピストンを押し，1 気圧になろうとする．もしピストンの止めがねを外して一気に膨張させると断熱膨張になり図 1-a の破線で示す B’ 点に移動する．シリンダー内の空気の温度は − 84 ℃に低下し，内部エネルギーが低下するために体積は 3 l より少なく，およそ 1.9 l になる．一方，シリンダー内の温度が下がらないように，熱を供給しながら徐々に等温膨張をさせると，$pV = nRT$ の状態方程式に従って，図 1-a の B 点にたどり着く．この膨張過程を等温可逆膨張と呼び，現実のピストン膨張は等温可逆膨張と断熱膨張の間のどこかの軌跡を描く．

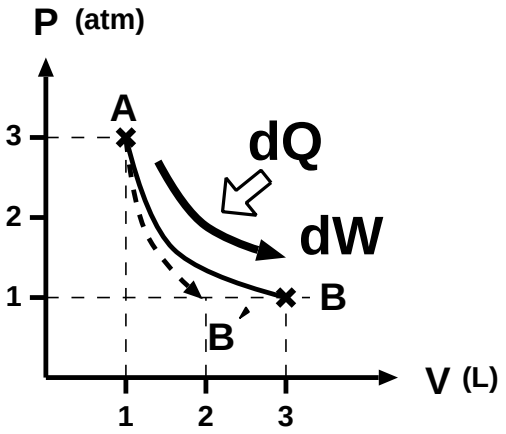


図 1-a 理想気体の等温膨張と断熱膨張
20 ℃，3 気圧，1 l の理想気体を等温膨張させて 1 気圧にすると容積は 3 l になり pV 曲線で AB の軌跡をたどる．一方断熱膨張させると AB’ の軌跡をたどり，体積はおよそ 1.9 l，温度は−84 ℃に低下する．

pV 曲線の軌跡 AB と AB’ との違いを比較すると，AB は温度が低下しないように逐次 dQ の熱を与えた．その結果，温度低下もなく，気体の内部エネルギー U も変化しなかった．受けた熱量 dQ は，全て膨張という形で外部に仕事 dW を行ったことになる．一方，AB’ の方は，膨張したのだから外部に仕事を行った訳であるが，その代償として気体の温度低下という形で内部エネルギーを失ったことになる．これらの気体の膨張過程が理解できれば，エネルギー保存の法則である熱力学の第一法則の意味がわかる．

2) 第一法則

熱力学の第一法則はエネルギー保存の法則であり，次式で表される．

$$dU = dQ + dW \tag{4.1}$$

対象となる系の内部エネルギーの増加量 dU は外界から与えられる熱量[1] dQ と系が外界から与えられる仕事量[2] dW の和である．内部エネルギーとは前項に示した分子が温度 T でもつ運動エネルギーである．

単にエネルギー保存の法則を示すのであれば，微分記号 d を使わなくても良さそうに思えるが，微分式をもちいると，過去の状態は不問にして，これから生じるであろう全ての変化分に対して (4.1) 式が成り立つという意味になる．

われわれは熱を仕事に変換することに興味があるのだから，(4.1) 式を仕事の式に変換してみる．

$$-dW = dQ - dU \tag{4.2}$$

すると (4.2) 式は，大きな熱量 (dQ) ほど外界に取り出せる仕事 $(-dW)$ が増加し，また内部エネルギー (dU) の増加が少ないほど生産する仕事量が多くなると読める．発熱反応を起こす化学反

[1] $dQ > 0$ は系が外界から熱を受け入れる．
[2] $dW > 0$ は系が外界から仕事を受け入れる．

応は内部エネルギーが低下する $(dU < 0)$ ために爆発など大きな外部仕事が得られる．

さて理想的な話に戻るが，この公式 (4.1) を使って理想気体の等温膨張を記述すると，温度 T は一定であるから $dU = 0$ である[1]．したがって，(4.2) 式は

$$dQ = -dW$$

となり，等温可逆膨張で吸収される熱量は仕事量より計算できる．図 1-a の A から B に移動する際の仕事量 ΔW は体積膨脹が外向きの仕事であることを考慮して，

$$\Delta W = \int_A^B dW = -\int_A^B p\,dV$$

となる．外界の圧力を $p = nRT/V$ の関数に従って徐々に減少させると，上式の p に代入して，

$$\Delta W = -nRT\int_{V_A}^{V_B}\frac{dV}{V} = -nRT\ln\frac{V_B}{V_A} = -\Delta Q$$

となり，これが A から B に至る過程で系が得た熱量に等しい．$V_A < V_B$ なら膨張過程で $\Delta Q > 0$ となり熱吸収になり，逆なら圧縮過程で熱放散しなければならないことがわかる．

3) エンタルピーの定義

熱力学の第一法則の仕事 dW は体積膨張 $(-p\,dV)$ だけとは限らない．大気などの定圧条件下での化学反応では内部エネルギーの変化 dU と外界への膨張の仕事量 pdV を一まとめにする方が都合がよい (図 2)．それがエンタルピーが生まれた理由である．つまり，われわれが求めている真の仕事を dW_{real} とすると

$$dW = dW_{real} - p\,dV$$

となり，その仕事 dW_{real} を解析しなくてはならない．この考え方はギブズの自由エネルギーや化学反応，化学ポテンシャル，そして Nernst の式などに使われる．

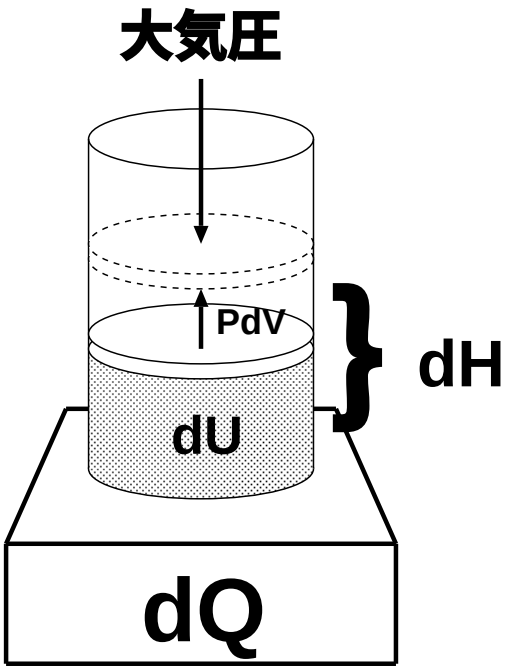


図 2 エネルギー保存の法則

第一法則 (4.1) に $dW = -p\,dV$ を代入し，移項すると，

$$dQ = dU + p\,dV$$

となる．そこでエンタルピーを，

$$H = U + pV \qquad (4.3)$$

と定義して，両辺を微分すると，

$$dH = dU + pdV + V\,dp$$

と表記できる．反応する環境を 1 気圧などと定圧条件にすると $dp = 0$ であるから，上式は，

$$dH = dU + pdV$$

となる．従って，

$$dQ_p = dH$$

となり，実際の仕事を加えた定圧反応の熱量を

$$dQ_p = dH + dW_{real}$$

などと，混乱なく表記できる．

図 2 は熱力学の第一法則を示すもので，加えた熱量 dQ は系の分子に作用して dU に変化をも

[1]注：理想気体の粒子の運動エネルギーが内部エネルギーであったことを思い出してほしい

たらし，また系の体積にも作用して pdV として外界に作用するであろう．その他に系の蓋がピストンとなり，別の仕事に変換することもありえる．それらを包括して第一法則は成立ち，エンタルピーとは特に系について内部エネルギーと体積膨脹についてまとめたエネルギーの総称と思えばよい．

化学反応では，例えば水の生成反応 ΔH_f° は，

$$\mathrm{H_2(g)} + \frac{1}{2}\mathrm{O_2(g)} \rightarrow \mathrm{H_2O(g)},\ \Delta H_f^\circ = -241.8\ \mathrm{kJ}$$

と書ける．なお第一法則の定義から，発熱反応のエンタルピーの変化は負の値となる．

上記に示す定圧条件で水の生成反応の内，pdV における仕事量を計算すると，0.5 モルが外界から仕事を受けたことになり，本来の内部エネルギーを求めるには大気圧からの圧縮分を差し引くことになる．水蒸気を理想気体と仮定して，1 気圧，293 K で $Joule$ 換算すると約 1.22 kJ となる．つまり膨張の仕事量は生成によるエネルギー喪失の 0.5 %以下であることがわかる．このことから，水の生成エンタルピー変化のほとんどは内部エネルギーの変化 (dU)，つまり反応基質の分子間結合の切断や再結合のエネルギー，に由来する．

4) 理想気体の定圧熱容量 (マイヤーの関係式)

定圧下のエンタルピーの変化 (dH) は，定圧吸収熱量 (dQ_p) に等しい．従って，

$$C_p = \frac{dQ_p}{dT} = \frac{dU + pdV}{dT} = \frac{dH}{dT} \qquad (4.4)$$

と書ける．理想気体は $pV = RT$ よりエンタルピー H は，

$$H = U + pV = U + RT$$

で，温度 T で微分すると，

$$\frac{dH}{dT} = \frac{dU}{dT} + R$$

となる．$C_V = dU/dT$ であることは (3.2) 式で示した．したがって，理想気体の定容，定圧熱容量の関係は，マイヤーの関係式とよばれる

$$C_p = C_V + R = \frac{5}{2}R \qquad (4.5)$$

となる．

エンタルピーには 0 となる基準点がないが，例えば 0 K を 0 として，0 ℃，1 モルの理想気体の絶対エンタルピー H を求めると，

$$H = 8.314 \times 273 \times 5/2 = 5674.3\ \mathrm{J}$$

となる．これは理想気体の分子運動に自分の持っている体積と圧力を掛けたものの和である．つまり，0 ℃，1 モルの条件を付けた理想気体は，気圧や体積に関係なく同じエンタルピーになる．

なお，定圧熱容量/定容熱容量，

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V}$$

は断熱膨張の式などによく使われ，理想気体では $\gamma = 5/3$ である．

5) 理想気体の断熱膨張

断熱膨張の「$P - V$ 曲線」はポアッソンの式として有名であり，大学入学試験の範疇でもある．暗記の学問のすき間を少しでも埋めようというのが本稿の趣旨であるから，その導き方を述べる．熱力学の第一法則がうまく利用されている．

断熱膨張では膨張に必要な熱の補充は行われない．従って $dQ = 0$ での第一法則は，

$$dU = -p\,dV$$

となり，膨張により系の内部エネルギー (分子の運動エネルギー) は低下する．理想気体の内部エネルギーは温度のみの関数であるから，(3.2) 式

$$dU = C_V dT$$

を利用して，第一法則の式は，

$$C_V dT = -p\,dV$$

となる．$pV = RT$ を p に代入，変形すると，

$$\frac{C_V}{R}\frac{1}{T}dT = -\frac{1}{V}dV$$

となり，C_V, R は定数であるから積分できる．

マイヤーの関係式 (4.5) を変形して，

$$\frac{C_V}{R} = \frac{C_V}{C_p - C_V} = \frac{1}{\gamma - 1}.$$

上式を利用して，与式は

$$\frac{dV}{V} = -\frac{1}{\gamma - 1}\frac{dT}{T}$$

となり，積分すると，

$$TV^{\gamma-1} = Const. \qquad (4.6)$$

となる．つまり，ある状態 T_1, V_1 より，V_2 へ断熱膨張させると，そのときの温度 T_2 が計算でき，また，状態 2 における圧力 P_2 は $pV = RT$ から求められる．老婆心ながら (4.6) 式の意味は，

$$T_1{V_1}^{\gamma-1} = T_2{V_2}^{\gamma-1}$$

である．

再度，$pV = RT$ の T を (4.6) 式に代入すると，「ポアッソンの式」と呼ばれる

$$pV^{\gamma} = Const. \qquad (4.7)$$

が導かれる．(4.7) 式の $Const.$ は (4.6) 式の $Const.$ に R 倍した値であって，同じ値ではない．

図 1-a の断熱膨張のグラフは 3 気圧から 1 気圧に断熱膨張するのであるから，(4.7) 式をもちいて体積を求め，その体積，圧，分子量から $pV = nRT$ を用いて温度を算出した．

断熱膨張の説明だけであれば上述で十分であるが，熱力学の第二法則の理解のために，系と外界について説明を追加する．図 1-a で示す 20 ℃，3 気圧，1 l の気体は系である．系とは注目する対象であり，その系を取り巻く周囲を外界とよぶ．系は 3 気圧の環境から 1 気圧になった．しかし，断熱膨張では外界から熱を吸収しなかったので，系の内部エネルギーは低下し，結果として系の温度は下がった．この変化は (4.7) で計算でき，系の体積が求められる．

$${V_2}^{\gamma} = \frac{p_1{V_1}^{\gamma}}{p_2}$$

である．したがって，

$$V_2 = \exp\left(\frac{1}{\gamma}\ln\left(\frac{p_1{V_1}^{\gamma}}{p_2}\right)\right) = 1.933\ l$$

となる．そのときの温度は状態方程式を利用して 188.7 K が求められる．系の失った内部エネルギーは (3.2) 式をもちいて，

$$\Delta U = nC_V(293 - 189) = 162\ \mathrm{J}$$

である．一方外界は外界温を 20 ℃とすると，1 気圧で 0.933 l だけ最終的に収縮したのであるから，少なくとも 1 気圧× 0.933 l の仕事量を外界は受けたことになる．というのは，系が膨脹を始めたときは 3 気圧で外界を圧縮するが，それがどのような軌跡をたどって 1 気圧になるかはわからない．また，途中の仕事量は空気の摩擦熱として消失する．また外界は熱容量無限大の温浴と考えるから外界温度はその経過によって上昇しないと暗黙の了解がある．というわけで，気圧・l の仕事量を Joule 単位に変換する．

Joule は MKS 単位系であり，単位は J と表現する．1 J は 1 N の力で 1 m 移動する仕事量である．1 N は 1 kg の質量を秒速 1 m/sec^2 の加速度の力である．

1 気圧 (atm) は水銀柱で 76 cm，水銀の比重は 13.6，したがって，水銀の質量は 1.0336 kg である．また，地球の重力の加速度は 9.8 m/sec^2 より，1 cm^2 あたり，10.13 N の圧力を受けている．1 N は 10^5 dyn で 1 bar[1] は 10^6 dyn であるから，1 気圧は 1.013 bar となる．気象学ではその 1/1000 を $mbar$ として 1013 ミリバールと

[1] 1982 年 IUPAC が標準状態の圧力を 1 bar に改定

よくいっている．圧力の慣用単位をもちいるとMKS 単位系と CGS 単位系とが混乱するから今はもちいない．1 気圧は 10.13 N/cm^2 であるからMKS 単位系で表現すると，1 気圧は 10.13 × 100 × 100 N/m^2 となる．1 l は 1000 cm^3 であるから，10^{-3} m^3 である．したがって，1 気圧 × 0.933 l の仕事量は，

$$\begin{aligned} PV &= 1 \text{ 気圧} \times 0.933\ l \\ &= 10.13 \times 100 \times 100 \times 0.000933 \\ &= 94.5\ \mathrm{J} \end{aligned}$$

となる．

断熱膨張の公式をもちいて系の失う熱量を 162 J と計算したが，それとは別に外界が得る熱量が 94.5 J 以上ということで，概算で合っていることがわかる．もちろん，断熱膨張は外界とは遮断され，系の中で熱力学の第一法則が完結し，外界に還元された熱量は断熱膨張の前に 3 気圧 1 l の気体を作成した作業の何割りかが還元されたものである．

ついでに気体定数についても述べておく．気体定数 R については種々の単位系での値が知られているが，8.314 $\mathrm{JK^{-1}mol^{-1}}$ の構成単位系はMKS である．状態方程式 $PV = RT$ より

$$\begin{aligned} R &= \frac{PV}{T} \\ &= \frac{10.13 \times 100 \times 100 \times 0.0224}{273} \\ &= 8.31 \end{aligned}$$

となり，目的の気体定数が求められる．

x 気圧・y l の仕事量を $Joule$ に変換するには，1 気圧が 1013 $mbar$ であることは知っていると思うので，

$$x \times y \times 101.3\ \mathrm{J}$$

と覚えれば簡単である．

6) 第一法則のまとめ

第一法則はエネルギー不変の法則として理解

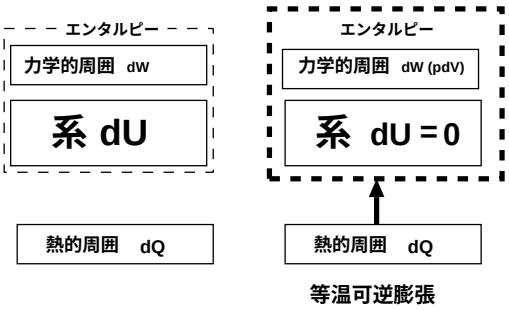


図 1-b 熱力学的世界

できるが，第二法則ではエントロピー (S) という熱力学的単位が定義され，その値は自発的に (自然と) 増加する．またそれが一定値を示す間 ($dS = 0$) は平衡状態を保つ．熱力学の議論が進むと，われわれは何に注目し，何を論じているのか見当がつかなくなるので，今のうちに図 1-b を見て，熱力学的世界を把握しておきたい．すなわち，注目する物質を系という．物質は変化 (反応) することにより物質の形態が変わり，その変化は内部エネルギーの変化 (dU) に反映する．同時に外界に力学的作用 (dW)，熱的作用 (dQ) をもたらす．この全てを含めて熱力学的世界という．熱力学的世界の全エネルギーが不変であることが熱力学の第一法則である．一方「エントロピーは自然に増加する」という言葉は，この熱力学的世界の全エントロピーが上昇するのであって，系のエントロピーについて述べているのではないことに注意してほしい．

理想気体を系とすると，内部エネルギーは温度だけの関数である．したがって，系に加熱すると，系の温度は上昇し，また膨張する．うまく系外の圧力 p を調節することで系を膨脹させ，温度上昇を防げば (準静的過程 $dU = 0$) 等温膨張ができる．このとき加熱した熱は膨張 ($p\,dV$) という仕事に変換できる．したがって，系における熱力学の第一法則により $dQ = -\,dW$ が成り立

つ．系のエンタルピー $dH = p\,dV$ となる．一方，熱的周囲のエンタルピーは $-dH$ となる．さらにいえば，全エントロピーは変化せず $(dS_{all} = 0)$，等温可逆膨張とよばれる．

断熱膨張は $dQ = 0$ で力学的周囲に作用した結果 $(dW = -pdV)$，dU が減少し $(dU = -dV)$，そのために系の温度が低下した．系のエントロピーは変化せず $(dS = 0)$，また系外のエントロピーは変化しない $(dS_{all} = 0)$．

ジュールの実験で有名な自由膨張 (真空膨張) は $dW = 0$ で，$dQ = 0$ であるから第一法則に従って $dU = 0$，すなわち系の温度に変化はなかった．しかし系の形態は変化したのだから何かが変わったはずである．結論をいうと，変わったものはエントロピーの増加である．この自由膨張には次章で述べる．

熱力学の第一法則の特徴は力学的周囲や熱的周囲を測定することにより系の性質を知ることができる点にある．つまり，$dU = dQ + dW$ もしくは $dU = dQ - dW$ として dU の挙動を推定する．dW について符号が異なる成書があるが，本稿では系に与える熱 dQ を＋に，また系が外界から受ける力学的周囲 (仕事) を＋にしている．また dW で示す仕事は体積膨張 (pdV) だけではなく，重力に作用したり，電気に作用したり，その仕事はさまざまである．

化学反応では系の変化，すなわち反応物から生成物への内部エネルギーの変化 (dU) が大きく，膨張の仕事はあまり役立てていない．そのために $dU + PdV$ をまとめてエンタルピー (H) という概念が生まれた．各種試薬の化学反応の熱量測定と，第一法則の応用であるヘスの法則をもちいることにより，系の変化 (dU)，すなわち分子を構成する原子の組み換えや原子の結合エネルギーなどが推定できる．エンタルピーの概念は熱化学のみならず，ギブズの自由エネルギーに重要である．

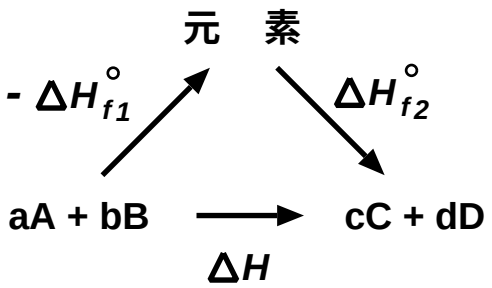


図 1-c エンタルピー
化学反応のエンタルピーは元素または安定な分子状態までもどれば計算できる．

7) エンタルピーについての補足

エンタルピーは等温等圧条件で発生した化学反応熱を測定し，その熱量をいう．また，その値の主な要素は dU であるから，その測定値から，分子を構成する元素の結合エネルギーを推定することもできる．一般的な化学反応の条件は 25 ℃，1 気圧 (最近は $1\ bar$) であり，標準状態とよばれ，標準状態の反応熱を標準反応エンタルピーとよぶ．単元素や安定な分子 ($\mathrm{O_2}$，$\mathrm{N_2}$，$\mathrm{H_2}$など) のエンタルピーは 0 である．酸素と炭素 (グラファイト) の反応で $\mathrm{CO_2}$ が作成されるが，このときの熱量を標準生成エンタルピーとよび，$\Delta H_f^\circ[\mathrm{CO_2(g)}] = -393.5\ \mathrm{kJmol^{-1}}$ などと記述する．エンタルピーがマイナスであることは発熱反応を意味する．

エンタルピーは加算可能な状態変数であり，ヘスの法則を利用すれば実現不可能な化学反応でもエンタルピーが計算できる．図 1-c に示すように，

$$\mathrm{a\,A + b\,B \rightarrow c\,C + d\,D}$$

の化学反応のエンタルピー ΔH_{298}° を求めるには，反応物 A，B と生成物 C，D の標準生成エンタルピーを調べ，a, b, c, d などの各試薬の係数に気をつけて，

$$\Delta H^\circ_{298} = \Sigma(\text{生成物}\Delta H^\circ_f) - \Sigma(\text{反応物}\Delta H^\circ_f) \tag{4.8}$$

を計算する．理由は図 1-c に示すようにエンタルピーの計算は反応経路によらないためである．したがって，元素や安定分子にまで遡り，マイナス符号を付けて加算すればよい．

例えばグルコースの燃焼のエンタルピーを求めるには，全ての生成エンタルピーを調べる．

$$\begin{array}{cccccc} & C_6H_{12}O_2 & + 6O_2 & \rightarrow & 6CO_2 & + 6H_2O\,(l) \\ H_f{}^\circ & -1274.5 & 0 & & -393.51 & -285.83 \end{array}$$

したがって，燃焼のエンタルピー Q は，

$$Q = 6 * (-393.51) + 6 * (-285.83) - (-1274.5)$$
$$= -2801.54$$

と，—2801.54 kJ/mol であることがわかる．

ついでに後述するギブズの自由エネルギー ΔG°_{298} についても同様の計算ができ，

$$\Delta G^\circ_{298} = \Sigma(\text{生成物}\Delta G^\circ_f) - \Sigma(\text{反応物}\Delta H^\circ_f) \tag{4.9}$$

となる．

イオンのエンタルピーは希薄溶液の H^+ イオンの標準生成エンタルピー $\Delta H^\circ_f[H^+(aq)] = 0$ と決めることにより，その他のイオンエンタルピーが定まる．例えば Cl^- イオンの場合，

$$HCl(g) \rightarrow H^+(aq) + Cl^-(aq)\ \ \Delta H = -74.85\,\text{kJ}$$

の発熱反応で溶解する．塩酸の標準生成エンタルピー ΔH°_f は –92.31 kJ であるから

$$-74.85 = \Delta H^\circ_f[H^+(aq)] + \Delta H^\circ_f[Cl^-(aq)]$$
$$-(-92.31)$$

と式がなりたつ．上述の水素イオンのエンタルピーを 0 にすることにより，

$$\Delta H^\circ_f[Cl^-(aq)] = -167.16\ \text{kJmol}^{-1}$$

となる．実は，われわれは物質の溶解熱や中和熱を知りたいのであるが，標準的な教科書では記載されてなく，逆にイオンエンタルピーが記載されている．上記の方法で逆算すれば溶解熱や中和熱を知ることができる．

例えば，NaOH と Hcl など強酸強塩基の無限希釈の中和反応では，

$$\begin{array}{cccccc} & H^+ & + & OH^- & \rightarrow & H_2O \\ H_f{}^\circ & 0 & & -229.99 & & -285.83 \end{array}$$

となり，$\Delta H^\circ = -55.84$ kJ/mol である．

内部エネルギー ΔU への換算

ΔH と ΔU の関係は

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$$

であるから化学反応の ΔH から $\Delta(PV)$ を差し引けば ΔU が計算できる．しかし個体，液体は $\Delta(PV)$ について無視することができるため，反応系の気体の体積の増減 $(\Delta \nu_g)$ のみを考えればよい．また $\Delta(PV) = \Delta(RT)$ をもちいて $Joule$ 換算する．式で示すと，

$$\Delta H = \Delta U + \Delta \nu_g(RT)$$

となる．1 モルの体積増加を標準状態で示すと，$RT = 8.314 \times 293 = 2436\ \text{Jmol}^{-1}$ となる．

標準状態以外の温度での生成エンタルピーは定圧熱容量の式を積分することにより得られる．すなわち，

$$C_p = \frac{dH}{dT}$$

であるから，

$$\Delta H_T = H^\circ - H^\circ_{293} = \int_{293}^{T} C^\circ_p\ dT \tag{4.10}$$

として計算できる．教科書の付録に $(H^\circ - H^\circ_{293})$ の項目があり，また各温度での C_p 値は温度 T の近似多項式として公表[1] されており，それらをもちいて計算する．式で示すと，

$$\Delta H^\circ_{f,T} = \Delta H^\circ_f + \Sigma(\text{生成物}\Delta H_T)$$
$$-\Sigma(\text{反応物}\Delta H_T) \tag{4.11}$$

となる．例えば，水の 25 ℃での生成エンタルピーは –241.83 kJ/mol で，1000 K での値は –

[1] NIST Chemistry WebBook http://webbook.nist.gov/chemistry/name-ser.html

247.88 kJ/mol となっているが，表 2 の各パラメータを参考にすると，

$$\Sigma\Delta H_T = 25.98 - (20.69 + 22.71/2) = -6.065$$

$$\Delta H^\circ_{f,1000} = -241.83 - 6.065 = -247.89$$

と 1000 K での水生成エンタルピーが計算できる．特に C_p 値は各物質のエントロピー計算に重要で，

$$S(T) - S^\circ = \int_{293}^{T} \frac{C_p^\circ}{T}\, dT \qquad (4.12)$$

となる．

また，これらの式は標準状態と異なる温度での化学反応の計算にもちいられるから，知っておく必要がある．

ここでもう一度エンタルピー H と生成 H_f の違いを明らかにする．H は (4.10) 式に示すようにある物質の熱容量から温度 T まで蓄積した熱量を示す．もし絶対 0 度の熱量を 0 とするなら，温度 T まで蓄積した物理的熱量を示すことになる．しかしエントロピーの第三法則のようなエンタルピーについての約束は生成エンタルピーの約束事からできない．したがって，通常標準状態との差 $(H^\circ - H^\circ_{293})$ をもちいて標準状態からの熱量の差を示してる．

一方，生成エンタルピー H_f は標準状態の基本元素や分子のエンタルピーを 0 として，定圧条件下での化学反応により発生した熱量を示す．そのために標準状態以外の温度での物質の生成エンタルピー $H_{f,T}$ を求めるには (4.11) 式に示す反応物の物理的なエンタルピーで補正をする必要が生じる．その補正も pdV であるから個体や液体では小さいが，気体であれば無視することができない．基本的に通常のエンタルピー ΔH は物理的な熱量を示し，生成エンタルピー ΔH_f は主として化学反応により生じた内部エネルギー ΔU の変化に伴う熱量を示すと考えればよい．

表 2　水生成に関する物性表　(バロー物理化学より抜粋)

	$H_2(g)$	+	$\frac{1}{2}O_2(g)$	→	$H_2O(g)$	H°_f (kJ)	G°_f (kJ)
H°_f (kJ)	0		0			-241.83	-228.58
$H_{1000} - H_{298}$ (kJ)	20.69		22.71/2		25.98	-247.88	-192.58
$H_{3000} - H_{298}$ (kJ)	88.74		98.10/2		126.36	-253.26	-76.98
S° (J/K)	130.68		205.14/2		188.83		
S_{1000} (J/K)	166.22		243.58/2		232.71		
S_{3000} (J/K)	202.89		284.51/2		286.38		

5. エントロピーと第二法則

1) エントロピーの定義と特徴

エントロピーにはクラウジウスが提唱した古典熱力学の定義と，ボルツマンの提唱する確率論の定義[1]があるが，ボルツマンの定義は Nernst の式の理解には必要ないので省略する．しかしボルツマンによると，エントロピーとは系の状態を確率で示しており，エントロピーが大きいことは確率が高いことと同じ意味である．言葉を換えれば，系がより安定な状態になるという意味であることを覚えておく必要がある．

さて，クラウジウスが提案したエントロピーという単位は S で示され，

$$dS = \frac{dQ_r}{T} \tag{5.1}$$

となっている．T は絶対温度，Q_r は等温可逆膨張に必要な熱量である．S は加算可能な示量性状態変数である．したがって，エントロピーの単位は $\mathrm{J/K}$ で表され，また，モル単位であることを明らかにするために $\mathrm{JK^{-1}mol^{-1}}$ と表示することもある．

図 1-b で示した熱力学的世界をエントロピーに変換して表示すると図 5-a のようになる．系のもつエネルギー変化 dU をその時の温度 T で割ると，系のエントロピー変化 dS になる．同様に力学的周囲や熱的周囲も J で計算できる熱エネルギーに換算できるから，それらのエントロピー変化が計算でいる．これら 3 因子のエントロピー変化の総和が全体のエントロピー変化 dS_{all} となる．

このように定義されたエントロピーには二つの特徴がある．第一の特徴は示量性単位であるからエントロピーどうしの加算ができる．つまり 2 モルのエントロピーは 1 モルのエントロピー

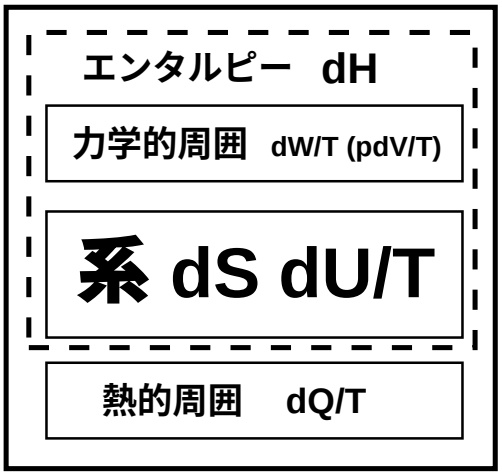


図 5-a 熱力学的世界でのエントロピー
熱力学的世界の各エネルギー (熱) 変化を温度で割るとそれぞれのエントロピーになり，その総和が全世界のエントロピー変化を示す．

の 2 倍である．またこの性質より，どの様な経路をたどっても，状態 A から状態 B に至るまでのエントロピーの変化量は同じになる．

第二の特徴は不可逆変化の場合，系と外界を含めた全エントロピーは必ず増大する．つまり系のエントロピー変化量を ΔS_{sys}，力学的周囲と熱的周囲を合わせた外界のエントロピー変化量を ΔS_{env}，そして全体のエントロピー変化量を ΔS_{all} とすると，不可逆変化では，

$$\Delta S_{all} = \Delta S_{sys} + \Delta S_{env} > 0$$

となる．可逆変化では，この値が 0 である．また，不可逆変化と自発反応とは同じと考えてよい．なぜかというと，エントロピーが大きくなることは，自然がより安定な方向に向かうからである．これだけを聞いても何の意味かわからないので，温度変化の簡単な例をあげて，エントロピーを計算しよう．

2) 温度の均一化

いま図 5-b に示すように高温物質 A(温度 T_A) が低温物質 B (温度 T_B) と接しており，外界か

[1] k をボルツマン定数，W を微視的状態の数として，$S = k \ln W$

ら熱遮断されている状態を考える．温度とは物質の運動エネルギーを示しているから物質 A の熱 (運動エネルギー) は物質 B に伝導し，最終的に両者共に均一の温度になることが予想される．この変化をエントロピーで表現する．

dt 時間に A の失う微小な熱を dQ_A，B が得られる微小な熱を dQ_B とすると，物質 A, B のエントロピーの微小変化は，

$$dS_A = \frac{dQ_A}{T_A}dt,\ dS_B = \frac{dQ_B}{T_B}dt$$

と書ける．

上式から系全体のエントロピーの微小変化は

$$dS = dS_A + dS_B = \left(\frac{dQ_A}{T_A} + \frac{dQ_B}{T_B}\right) dt$$

となる．外界とは熱遮断されているから，

$$dQ_A + dQ_B = 0$$
$$dQ_A = -dQ_B$$

である．従って与式は $T_A \geq T_B$ を考えて，

$$dS = \left(\frac{1}{T_B} - \frac{1}{T_A}\right) dQ_B dt \geq 0$$

と書ける．時間は不可逆，一方通行であるから $dt > 0$ であり，系全体としてのエントロピーは増加し，熱は高い温度から低い温度へ流れ，また元には戻らない不可逆反応であることがわかる．$dS = 0$ の場合は $T_A = T_B$ であって，熱平衡状態となり，エントロピーは最大値を示す．

例では物質 A と B との 2 物質を示したが，1 つの物質で部分的に温度差のある状態を考えてもよい．その中で熱移動が生じるからエントロピーの差が生じ，その差が無くなるまで熱移動が継続する．よく均一な温度とか，均一な濃度という表現があるが，その意味は注目する系のエントロピーが変化せず平衡状態，すなわち $dS = 0$ であることを示している．また例からもわかるように，熱力学は最終的な平衡状態は教えてくれるが，どの程度の早さで平衡状態に達するかは問題にされない．

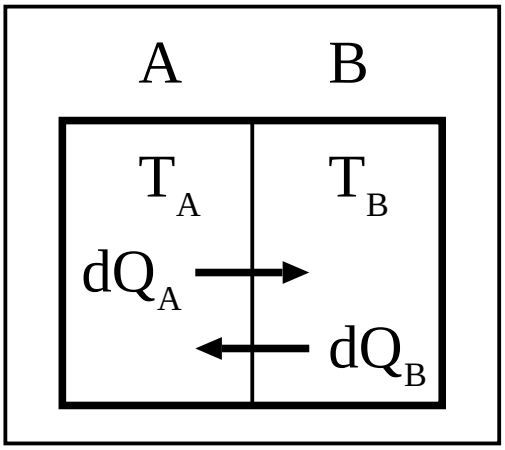


図 5-b 温度の異なる物質の熱伝導
温度遮蔽された空間内で高温物質 A と定温物質 B が接触し熱伝導する．最終的には両者とも同一温度になって平衡状態を保つ．

微分方程式のままでは具体性に欠けるため，幾つかの例を示す．今，図 5-b のように断熱箱の中に 400 K の金属片 A と 200 K の金属片 B それぞれ 1 g が接触し，熱が伝導する状態である．熱容量 C は双方とも同じ $C\,\mathrm{JK^{-1}g^{-1}}$ であり，しかも温度により体積変化は生じないとする．十分な時間をおけば双方の温度差は無くなり，300 K で平衡状態になることが予想される．この過程での金属片 A は低下するからのエントロピーは減少，また金属片 B の温度は上昇するからエントロピーは増加することが予想される．具体的には

$$C = \frac{dQ}{dT}\ \therefore\ dQ = CdT$$

をエントロピーの定義式に代入すると，

$$\Delta S_A = \int_{400}^{300} \frac{CdT}{T} = C \ln \frac{300}{400} = -0.2876\,C$$

となる．同量の熱量が金属片 B に移動するから，

$$\Delta S_B = \int_{200}^{300} \frac{CdT}{T} = C \ln \frac{300}{200} = 0.4054\,C$$

となる．したがって，全体のエントロピーの変化 ΔS_{all} は

$$\Delta S_{all} = \Delta S_A + \Delta S_B$$
$$= (-0.2876 + 0.4054)\, C = 0.117\, C$$

となり，たしかに全エントロピーは増加する．ポイントはエントロピーの定義 (4.9 式) に出てくる温度 T を変数あつかいにしてもよい点にある．

ついでにエントロピーの変化という言葉を定義しておく．エントロピーの変化とは，ある系が状態 I から状態 II へ変化したときのエントロピーの差である．式で表すと，

$$\Delta S = S_{II} - S_I = \int_I^{II} dS = \int_I^{II} \frac{dQ_r}{T} \quad (5.2)$$

となる．変化を求めるには単に dS を示すのではなく，正しく積分して，差を求めなければならない．上記の計算で平衡に達したときのエントロピーの増加量はわかるが，途中経過についてはわからない．この分析には熱伝導のシミュレーションが利用できる．今，dt 時間に dq の熱量が金属片 A から B に移動し，そのときの移動量は温度差に比例すると仮定する．比例定数 (熱伝導度) を k とすると，

$$dq = k(T_A(t) - T_B(t))\, dt$$

と表記できる．したがって，$t + dt$ 時間後の各金属片の熱量は，

$$CT_A(t + dt) \leftarrow CT_A(t) - dq$$
$$CT_B(t + dt) \leftarrow CT_B(t) + dq$$

となる．また各金属片のエントロピーの変化量 ΔS_A，ΔS_B そして全体の変化量 ΔS_{all} は，

$$\Delta S_A(t + dt) \leftarrow \Delta S_A(t) - \frac{dq}{T_A(t)}$$
$$\Delta S_B(t + dt) \leftarrow \Delta S_B(t) + \frac{dq}{T_B(t)}$$
$$\Delta S_{all}(t + dt) \leftarrow \Delta S_A(t + dt) + \Delta S_B(t + dt)$$

で計算できる．C，k，dt に適当な数値を当てはめ，シミュレーションした結果を図 5-c に示す．

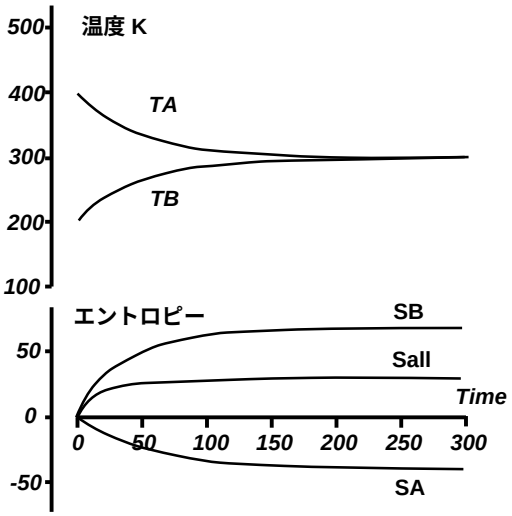


図 5-c 温度の異なる物質の熱伝導
温度遮蔽された空間内で高温物質 A と定温物質 B が接触し熱伝導する．シミュレーションによる各温度とエントロピーの時間変化．

双方の金属片の温度は時間とともに一致していき，高温の S_A は低下，定温の S_B は上昇する．そして全体のエントロピーである S_{all} も増加し，最大値に収束する．ΔS_A の変化が ΔS_B より少ないのは $T_A > T_B$ であるためである．また，シミュレーションでは熱伝導度 k が必要であったが，純粋のエントロピー計算では不要である．これは途中経過に関係なく，最終の平衡状態が求められる熱力学の特徴である．

3) 理想気体の断熱膨張

第二の例は図 1-a に示す理想気体の断熱膨張の例である．断熱膨張は，系の体積が膨張するのと引き換えに系の温度が低下する．熱の出入りはないので，$dQr = 0$．したがって，$dS = 0$ となり，系のエントロピーの変化はない．$dS = 0$ の意味は平衡状態を維持している意味でもあることから，この断熱膨張を可逆断熱膨張と呼ぶこともある．しかし系の力学的周囲に注目すると，少なくとも最終的に 1 気圧 $0.9\ l$ の仕事量が力学的周囲に吸収されるわけであるから，それ

に見合ったエントロピー増加が計算できる．したがって，

$$\Delta S_{all} = 0 + \frac{0.9 \times 101.3}{273 + 20} = 0.311 \text{ JK}^{-1} > 0$$

となり，全体として見れば，やはり断熱膨張は不可逆反応である．

4) 理想気体の等温可逆膨張

第三の例は等温可逆膨張である．これは，状態 A より等温で温度が下がらないようにゆっくりと熱を供給させながら (準静的に) 状態 B まで膨脹させる過程である．等温過程であるから上式の dQ_r を計算する方法は理想気体の状態方程式と熱力学の第一法則をもちいる．$dU = dQ + dW$ で等温膨張過程であるから，理想気体の内部エネルギーに変化はない．したがって，内部エネルギー $dU = 0$ である．その結果，$dQ_r = -dW$ となり，系が吸収した熱量 dQ_r は $-dW$ を積分して求める．dW は系に与える仕事をプラスに定義したのだから，系が膨張すると $dW = -pdV$ となる．したがって，系のエントロピー ΔS は，

$$\Delta S = \frac{\Delta Q_r}{T} = -\frac{\Delta W}{T} = \frac{p\Delta V}{T}$$
$$= \frac{1}{T}\int_{V_A}^{V_B} p\, dV = \frac{1}{T}\int_{V_A}^{V_B} \frac{RT}{V} dV$$

分母分子の T は消えて，

$$\Delta S = R\,[\ln V]_{V_A}^{V_B} = R \ln \frac{V_B}{V_A}$$

となる．

上記の等温可逆膨張を図 5-a に対応させると，系は $dU = 0$ の条件で pdV だけ体積膨張し，系のエントロピーはその分だけ増加し，力学的周囲は圧縮され，エントロピーは減少する．しかし系の周囲は加圧分だけ熱的周囲が加熱され，その熱が系の体積膨張に還元される．したがって，全エントロピーに変化なく，等温膨張は可逆的変化だといえる．

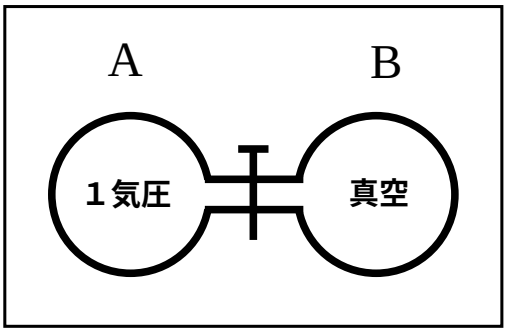


図 5-d ジュールの真空フラスコ実験
温度遮蔽された空間内で 1 気圧の空気が入ったフラスコ A と真空フラスコ B を活栓で接続，活栓を開くと空気はフラスコ B に流入したが全体としての温度変化は認めなかった．

5) 理想気体の自由膨張

もうひとつ別の例をあげてみよう．この例は物質拡散を示す原理であるから大変重要である．ジュールは図 5-d に示すような容器を水槽に入れ，一方のフラスコに空気，他方を真空にして連結部の活栓を開ける実験を行ったところ，水槽の温度，そして気体の温度に変化が生じなかった．これを気体の自由膨張実験という．

フラスコ A の気体が B に拡散した状態はもはや元に戻らないからエントロピーは増大している．エントロピーの求める熱量は dQ ではなく，dQ_r である．つまり，等温可逆膨張に必要な熱量を計算しなければならない．フラスコ A の気体は，活栓を開いて B に拡散しても温度変化が生じなかったことと，理想気体の内部エネルギーは温度だけの関数であることを思い出せば，$dU = 0$ である．従って，熱力学第一法則より

$$dU = dQ_r + dW_r = 0$$
$$\therefore dQ_r = -dW_r$$

の関係となる．次に定温可逆膨張実験と一部繰り返しになるが，フラスコ A だけの体積を V_1，A と B をあわせた体積を V_2 として，理想気体 1 モルを体積 V_1 から V_2 に膨張する可逆的仕事量

W_r は

$$W_r = \int_{V_1}^{V_2} p\,dV = -\int_{V_1}^{V_2} \frac{RT}{V} dV = -RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\therefore \Delta S = \int_{V_1}^{V_2} \frac{Q_r}{T} dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{-W_r}{T} dV = R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

となり，理想気体の自由膨張におけるエントロピーの増加量 ΔS が計算できる．上式の場合，$V_1 < V_2$ であるから，当然 $\Delta S > 0$ である．このような自由膨張は断熱非可逆変化とも呼ばれている．

自由膨張の実験は，容器 B の空気の圧縮により生じる熱が水を介して容器 A の減圧による冷却を補い，結果として水の温度に変化が生じなかったと説明するのは間違いである．容器 A，B 共に熱遮断した容器を用い，水槽を用いなくても，空気の温度変化は生じない．

次に，最初容器 B が真空でなく，幾らかの空気が存在し，自由に可動する隔壁で分離しておけは，始めの容器 B の空気を圧縮する仕事量があるではないかと反論するが，これも間違いである．容器 B 内の圧力は常に均一になるように準静的な実験を行えば問題は生じない．

最後に，両容器の間の活栓を風車に取り換え，風車の回転で荷物を持ち上げる実験を行うと，この場合は，余分な仕事が増え，容器 B の温度が低下する．つまり一部断熱膨張が混合した状況になる．

図 5-e に P-V 曲線で自由膨張と等温可逆膨張の違いを示す．等温可逆膨張では常に dq の熱量を受けて dw の仕事として体積膨張を行っている．一方の自由膨張では圧力が 0 になり，そのまま V_2 にまで体積膨張し，それに見合う圧力 P_2 に移行すると考えてもよい．この自由膨張で作られたエントロピーは系が変化することに成し得た系のエントロピーの増加であり，外界のエントロピーは変化しない．そして全体としてエントロピーが上昇しているのであるから不可逆的変化である．

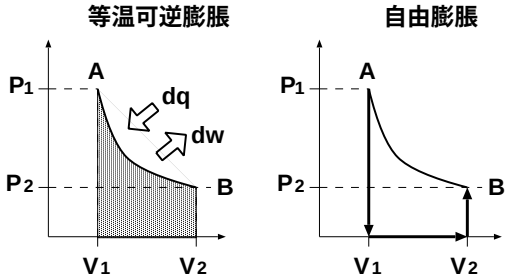


図 5-e 理想気体の等温膨張と自由膨張
左図は等温可逆膨脹，右図は不可逆的自由膨脹を示す．両者とも P_1, V_1 の状態から P_2, V_2 に移行する．等温膨脹の仕事量は網で示した面積に相当するが，真空への自由膨脹には仕事量がない．

ジュールの真空フラスコ実験は必ずしも容器 B が真空でなくてもよく，2 種以上の混合ガスの拡散にも適応できる．例えば，初めにフラスコ A，B 共に窒素で満たされており，更にフラスコ A には酸素が添加されているとする．活栓を開くと酸素は A，B 共に均等な濃度になるまで拡散する．このときの酸素分子の拡散は，窒素分子の存在如何に関わらず，自由膨張として取り扱うことができ，ドルトンの分圧の法則が成り立つ．また，窒素分子が充満している空間は酸素分子を拡散させるための溶媒だと考えることができる．この溶媒という考え方を気体だけに制限せず，水などの液体にまで適用させると，ファントホッフの式になる．溶媒とは溶質分子が入り込む余地がある空間だと認識すればよい．

6) 理想気体のエントロピー計算

理想気体 1 モルが状態 1 から状態 2 へ変化へ可逆的に変化するときの ΔS を求める．状態 1 および状態 2 の温度，体積，圧力をそれぞれ $T_1, V_1, P_1, T_2, V_2, P_2$ とする．また定容，定圧モ

ル熱容量をそれぞれ C_V, C_p とする．

第一法則 $dU = dQ – dW$ に対して，$dU = C_V\,dT$，また $dW = p\,dV$，状態方程式 $p = RT/V$ を代入すると，

$$C_V\,dT = dQ_r - \frac{RT}{V}dV$$

$$\therefore\ dQ_r = C_V\,dT + RT\frac{dV}{V}$$

となる．dQ_r をエントロピーの定義式に代入すると，C_V 一定とみなして，

$$\Delta S = S_2 - S_1 = C_V \int_1^2 \frac{dT}{T} + R\int_1^2 \frac{dV}{V}$$

となり，容易に積分でき，任意の T_2, V_2 に対して，

$$\Delta S = C_V \ln\frac{T_2}{T_1} + R\ln\frac{V_2}{V_1} \qquad (5.3)$$

となる．一般形で表示すると，

$$S(T,V) = C_V \ln T + R\ln V + C \qquad (5.4)$$

となるり，エントロピー S を温度と容積の関数で表せる．図 5-f は図 1 を書き直したものであるが，A → B の行程は等温可逆膨脹では容積が $3\ l$ に膨脹したので，(4.11) 式において $T_1 = T_2$ が等温条件となる．したがって，エントロピーの増加量 ΔS は，モル数 $n = 0.125$ を考慮して，

$$\Delta S = nR\ln 3 = 0.125 \times 8.314 \times 1.1$$

$$= 1.14\ \mathrm{JK}^{-1}$$

となる．

次は，温度と圧力の変化によるエントロピー計算を行う．(4.10) 式の V_1, V_2 に対して $pV = RT$ を適応させると，右式第 2 項は，

$$R\ln\frac{V_2}{V_1} = R\ln\frac{T_2P_1}{T_1P_2} = R\left(\ln\frac{T_2}{T_1} + \ln\frac{P_1}{P_2}\right)$$

となり，

$$\Delta S = (C_V + R)\ln\frac{T_2}{T_1} + R\ln\frac{P_1}{P_2}$$

$$= C_p \ln\frac{T_2}{T_1} + R\ln\frac{P_1}{P_2} \qquad (5.5)$$

と計算できる．一般形で表示すると，

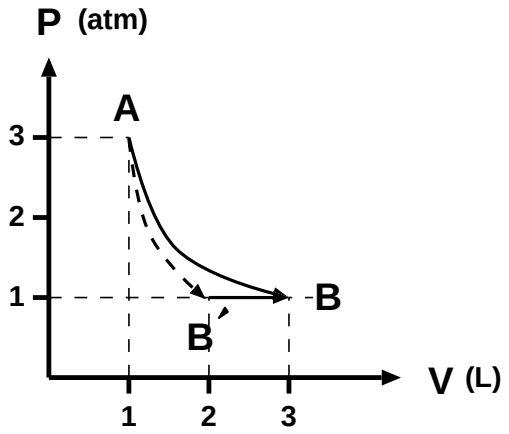


図 5-f 理想気体の等温膨張と断熱膨張
等温可逆膨張 A → B の行程と，断熱膨張 A → B’，その後の定圧加温の行程 B’ → B もエントロピーの増加量は同じである．

$$S(T,P) = C_p \ln T - R\ln P + C \qquad (5.6)$$

となる．図 5-f の例では B’ → B の行程，すなわち断熱膨脹の後では -84 ℃，$1.9\ l$，1 気圧になる．その状態から上式を利用して 20 ℃,$3\ l$，1 気圧になるためのエントロピーの増加量を求めると，

$$\Delta S = nC_p \ln\left(\frac{273+20}{273-84}\right)$$

$$= 0.125 \times \frac{5}{2} \times 8.314 \times \ln\frac{293}{189}$$

$$= 1.14\ \mathrm{JK}^{-1}$$

となり，上記に示した等温可逆膨張の答えと同じになる．したがって，断熱膨脹のエントロピー増加量は 0 であり，またエントロピーの増加量が経路の違いによらないこともわかる．

圧力と体積だけ，すなわち P_1, V_1, P_2, V_2 を指定した場合のエントロピー計算は $pV = RT$ で温度 T_1, T_2 がわかるから，断熱過程で目的の温度 T_2 に一致させ，次に等温過程で目的の体積に一致させる．ところが断熱変化では熱の出入りがないからエントロピーの変化は生じない．従って，断熱変化で温度 T_2 になった状態での体積 V_3 を求め，そこから体積 V_2 に至る等温変化のエン

トロピーを求めればよい．従って，エントロピーの変化は式 (4.10) を利用して，

$$\Delta S = R \ln \frac{V_2}{V_3}$$

となり，V_3 を断熱過程で求めればよい．V_3, P_3 と V_2, P_2 は等温変化であるから，

$$V_3 P_3 = V_2 P_2$$

であり，V_3, P_3 と V_1, P_1 は断熱変化であるから，$\gamma = C_p/C_V$ を利用して，

$$V_3{}^{\gamma} P_3 = V_1{}^{\gamma} P_1$$

となる．P_3 を消去して V_3 を求めると，

$$V_3{}^{\gamma-1} = \frac{P_1 V_1{}^{\gamma}}{P_2 V_2{}^{\gamma}}$$

対数変換すると，

$$(\gamma - 1) \ln V_3 = \ln P_1 V_1{}^{\gamma} - \ln P_2 V_2$$

この $\ln V_3$ をエントロピーの式に代入すれば良く，結果は

$$\Delta S = \frac{R}{\gamma - 1} \left(\ln P_2 V_2{}^{\gamma} - \ln P_1 V_1{}^{\gamma} \right) \qquad (5.7)$$

となる．一般形で表示すると，

$$S(p, V) = \frac{R}{\gamma - 1} \ln p V^{\gamma} + C \qquad (5.8)$$

となる． 4.15 式を使って図 3 の例を計算すると，圧力は同じ 1 気圧，体積は 1.9 l より 3 l になっている．与式に代入すると，

$$\begin{aligned} \Delta S &= n \frac{R}{\gamma - 1} \left(\ln V_2{}^{\gamma} - \ln V_1{}^{\gamma} \right) \\ &= 0.125 \times \frac{3}{2} \times 8.314 \times \frac{5}{3} \times \ln \frac{3}{1.9} \\ &= 1.14 \ \mathrm{JK}^{-1} \end{aligned}$$

となり，再び上記の答えと同じになる．したがって，エントロピーの増加量は経路の違いによらないことがわかる．

4.11 式，4,13 式，4.15 式を利用すれば全ての理想気体の状態 1 から状態 2 への可逆的変化のエントロピー計算ができる．また，エントロピーの変化は始めと終りの状態だけで計算でき，途中の積分経路には関係しない．また状態方程式を用いれば温度，体積，圧力のうち 2 変数のみでよいことが立証された．

7) 一般物質のエントロピー計算

一般の物質は理想気体と異なり，温度上昇とともに個体，液体，気体と変化する．そしてその相変化に伴って分子の自由度は増えるからエントロピーも上昇する．定圧条件でのエントロピーの温度による変化を示す (5.6) 式を見ると，第 1 項は定圧熱容量 C_p に温度の対数変換，第 2 項は圧差であるから 0，そして第 3 項が定数項となっている．そこで全ての物質が絶対 0 度のとき，エントロピーを 0 と定義 (熱力学の第三法則) とすると，(5.6) 式は

$$S(T) = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT = C_p \ln T \qquad (5.9)$$

となり，物質の種々の温度での熱容量を測定することにより，各温度でのエンタルピーの絶対値が求まる．この式により ΔS と表示していたものが S として数値を表すことができる．また標準状態 (25 ℃, 1 atm) のエントロピーを S° と表示できる．

固体から液体，そして気体と相変換するときはそれぞれの温度で融解 (fusion) と蒸発 (vaporization) の潜熱を蓄積してエントロピーが増加する．そのときのエントロピーの増加分は

$$\Delta S(T_{fus}) = \frac{\Delta H_{fus}}{T_{fus}}, \Delta S(T_{vap}) = \frac{\Delta H_{vap}}{T_{vap}} \qquad (5.10)$$

で計算できる．したがって，温度 T における物質のエントロピーは (5.9) 式と (5.10) 式を合わせ，固体，液体，気体の熱容量を $C_{ps}(T),\ C_{pl}(T),\ C_{pg}(T)$ とし，融解，気化の温度をそれぞれ $T_{fus},\ T_{vap}$ とすると

$$S(T) = \int_0^{T_{fus}} \frac{C_{ps}(T)}{T} dT + \frac{\Delta H_{fus}}{T_{fus}} + \int_{T_{fus}}^{T_{vap}} \frac{C_{pl}(T)}{T} dT + \frac{\Delta H_{vap}}{T_{vap}} + \int_{T_{vap}}^{T} \frac{C_{pg}(T)}{T} dT \qquad (5.11)$$

で計算できる．氷の熱容量 $C_{ps}(T)$ [1]は footnote の資料を参考にし，

$C_{ps}(T) = -0.9468 \times 10^{-6}T^2 + 0.162T - 0.0279$

と，二次方程式で近似でき，氷の融解熱は 6002 J/mol，水の C_{pl} は $75.3\,\mathrm{JK^{-1}mol^{-1}}$ で温度にほとんど変動しない定数，沸騰の潜熱は 40593 J/mol，そして蒸気の熱容量 $C_{pg}(T)$ は

$C_{pg}(T) = 1.184 \times 10^{-6}T^2 + 9.623T30.36$

で近似できる．各温度条件で (5.11) 式の積分を行うと，図 5-g に示す水のエントロピーが描ける．

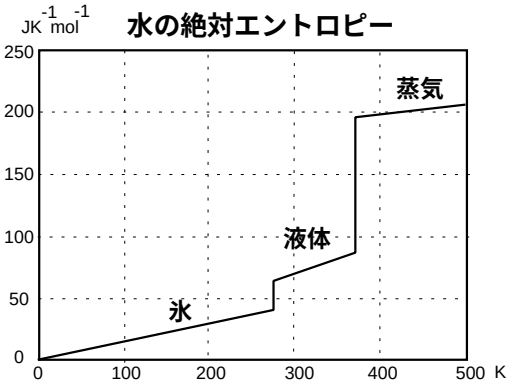


図 5-g 水の絶対エントロピー
絶対 0 度のエントロピーを 0 とすることにより物質の比熱測定より絶対エントロピーが計算できる．

[1] http://www.engineeringtoolbox.com/ice-thermal- properties-d_576.html

6. 自由エネルギー

ある系が自発的な変化により状態 I から状態 II に至るまでの過程で仕事をさせる．その仕事量を W とする．自発的な変化とは，全エントロピー S_{all} が最大値にまで増大するという意味であり，また不可逆反応でもある．エントロピーは状態量であるから全ての状態で唯一の値が計算できる．また自発的な変化より，当然 $S_{Iall} < S_{IIall}$ である．

1) ヘルムホルツの自由エネルギー

ここで系に注目して，熱力学第一法則とエントロピーの定義より期待できる仕事量を考えよう．第一法則を dW について書き直すと，

$$dW = dU - dQ$$

となる．定義より， $dW < 0$ であれば系が外部に仕事をする．したがって，

$$dW = dU - dQ < 0 \tag{6.1}$$

である間は系が外部に仕事を行える条件となる．(6.1) 式を眺めると，系に熱を与えるとその分 dW のマイナス $(-)$ は大きくなり，外部に仕事ができる．また，$dQ = 0$ つまり断熱膨張では内部エネルギーの低下が外部への仕事となる．

系が自発反応においてどこまで熱を吸収することができるかを考える．熱力学の第二法則よりエントロピーの式を示すと，

$$TdS = dQ_r \geq dQ$$

である．上式の dQ を第一法則に代入すると，

$$TdS \geq dU - dW \tag{6.2}$$

と書ける．dW について書き直すと，

$$dW \geq dU - TdS \tag{6.3}$$

となる．つまり系に熱を与えることにより外部に仕事をさせることができるが，自発な熱吸収は最大 TdS (dQ_r) までであって，(6.3) 式で引き出せる最大仕事量が決まる．外向きの仕事の条件を加えると，

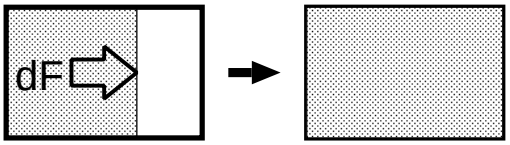


図 6 ヘルムホルツの自由エネルギー
左図に示すように，初期状態では閉じられた容器の中で分子が一方向に留まり，不均一な状態だとする．系はこの状態では維持できなく，右図に示すように均一になろうとする．

$$0 > dW \geq dU - TdS \tag{6.4}$$

となる．

ここでヘルムホルツの自由エネルギーを，

$$F = U - TS \tag{6.5}$$

と定義して，両辺を微分すると，

$$dF = dU - (TdS + SdT)$$

となり，定温条件 $(dT = 0)$ を設定すると，

$$dF = dU - TdS \tag{6.6}$$

となる．この式の右辺は (6.4) 式の右辺と同じであるから，

$$0 > dF \tag{6.7}$$

であれば外部に仕事をさせることができる．

ここで系を理想気体だと仮定すると，(6.6) 式の内部エネルギーは定温条件であるから $dU = 0$ であり，

$$dF = -TdS \tag{6.8}$$

となる．この式は，系のエントロピーが増大する間はヘルムホルツの自由エネルギーは外部に仕事ができる．そして $dS = 0$，すなわち系のエントロピーがこれ以上増大出来なくなれば，外部に仕事を取り出すことができないことを意味する．この結果は図 6 を見れば分かる．今左図に示すように閉じられた容器の中に系が網掛け

の部分を占めており，空白の部分があるとすると，それを満たそうとするのが自然である．つまり系のエントロピーは最大値にまで達していない．そして最終的に右図に示すように $-TdS$ の拡散力により均一な状態になる．ヘルムホルツの自由エネルギーは，ある孤在空間 (閉鎖で断熱状態) ，または閉鎖空間 (熱だけは出入りできる) で均一になろうとする能力を示しており，ジュールの真空膨張，拡散，温度や濃度の均一化などいたるところで働いている．

エントロピーの概念で見るために，(6.6) 式の両辺を T で割り，両辺に -1 を掛けて書き直すと，

$$-\frac{dF}{T} = -\frac{dU}{T} + dS > 0$$

となる．右辺第 2 項の dS は系のエントロピーの変化であるから dS_{sys} を意味する．第 1 項の dU は系の内部エネルギーの変化である．それに $-$ をつける意味は，熱力学第一法則，エネルギー保存の法則を考えると，系外，すなわち熱的周囲のエネルギー変化を示す．それを T で割る意味は系外のエントロピー S_{env} を示す．左辺は自由エネルギーのエントロピーであるから，

$$\begin{aligned} -\frac{dF}{T} &= -\frac{dU}{T} + dS \\ &= dS_{env} + dS_{sys} \\ &= dS_{all} \geq 0 \end{aligned}$$

となる．したがって，$dF < 0$ が成立する間は，系と系周囲を加えた全エントロピーは上昇し，自発反応は進む．このことから，ヘルムホルツの自由エネルギーの定義は全エントロピーの変化を計算しなくても，暗黙のうちに第二法則を利用し，さらに系のエントロピーも計算しなくてもよいという特徴をもつ．

それでは，圧力 p の理想気体が，温度 T の定温条件で，体積 dV だけ膨張するときの dF を求める．$dF = dU - TdS$ に $dU = TdS + dW$ を代入すると，

$$dF = (TdS + dW) - TdS = dW$$

となる．$dW = -pdV$ であるから，結局

$$dF = -pdV \qquad (6.9)$$

が求める答えである．(6.8) 式で $dF = -TdS$ と書き，それが (6.9) 式で $-pdV$ となっているのは系が自由膨張するためである．第一法則を適応させると，

$$dU = dQ_r + dW = TdS - pdV = 0$$

となり，$TdS = pdV$ だから (6.8) 式と (6.9) 式は同じことをいっている．しかし，具体的な計算となると，dS に関して $pV = RT$ の条件で等温可逆膨張を行わなければならないので，(6.9) 式の方が都合がよい．以下にヘルムホルツの自由エネルギーの応用例を示す．

2 相に分割される空間において平衡が成立するためには，温度はもちろんのこと，それぞれの圧 $P_A,\ \ P_B$ が等しくなる必要がある．温度についての平衡条件は図 5-b で説明した．したがって，圧力について F を使って証明する．

全体の体積を一定，$P_A > P_B$ と仮定し，A 相の体積が dV だけ増加し，B 相の体積は同量減少する．2 相の自由エネルギーの変化量を $dF_A,\ \ dF_B$ とすると (6.8) 式をもちいて，

$$dF_A = -P_A dV,\ \ dF_B = P_B\, dV$$

で与えられる．平衡の条件は全体の dF が 0 であるから，

$$dF = (-P_A + P_B)\, dV = 0$$

となる．したがって，$P_A = P_B$ を得る．もし平衡でなければ自発反応により

$$dF = (-P_A + P_B)\, dV < \ 0$$

であるから，各相の構成成分が等温であれば，圧力の高い相の体積は増加し，圧力の低い相の体

積は減少しなければならないという当り前の結論が導き出せる．

今，図 6-a に示すように，体積 $2\ l$ の容器に 2 気圧 $1\ l$ と 1 気圧 $1\ l$ の理想気体が移動する隔壁を挟んで充填されている．温度を T，2 気圧の気体の圧力を P_A，体積を V_A，モル数を n_A，1 気圧の気体の圧力を P_B，体積を V_B，モル数を n_B とすると，全容積は $2l$ であるから，

$$V_A + V_B = 2\ ,$$

また，2 気圧のモル数は 1 気圧の 2 倍であるから，

$$n_A = 2n_B$$

である．各気体は等温可逆膨張するから理想気体の状態方程式に従う．したがって，全自由エネルギー dF_{all} を求めると，

$$\begin{aligned} dF_{all} &= (-P_A + P_B)\, dV \\ &= RT\left(-\frac{n_A}{V_A} + \frac{n_B}{V_B}\right) dV \\ &= RTn_B\left(-\frac{2}{2-V_B} + \frac{1}{V_B}\right) dV \end{aligned}$$

となる．平衡状態は $dF_{all} = 0$ であるから，

$$\frac{2}{2-V_B} = \frac{1}{V_B}$$

となればよく，$V_B = 2/3$,$V_A = 4/3$ が求める答であり，圧力は 1.5 気圧になる．

理想気体のエントロピー変化についても学んだことから，上記の問題をエントロピーの公式をもちいて解いてみよう．

$$\begin{aligned} \Delta S_{all} &= R(2\ln V_A + \ln V_A) \\ &= R\left(\ln {V_A}^2 + \ln(2 - V_A)\right) \\ &= R\ln\left({V_A}^2(2 - V_A)\right) \end{aligned}$$

と V_A についての 3 次方程式になり，$0 < V_A < 2$ までの最大値を求めればよい．ΔS_{all} のグラフを図 6-b に示す．ln の中の式を x, y の関数で示すと，

$$y = 2x^2 - x^3$$

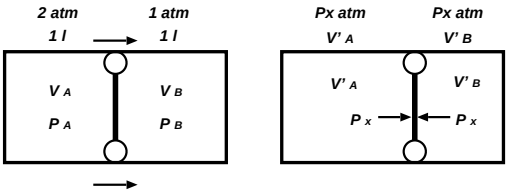


図 6-a 移動する隔壁を挟んだ容器での圧平衡
熱移動が可能な $2\ l$ の閉鎖空間にそれぞれ 2 気圧，1 気圧の理想気体を $1\ l$ づつ充填する．平衡状態では隔壁が移動して同じ圧力になる．

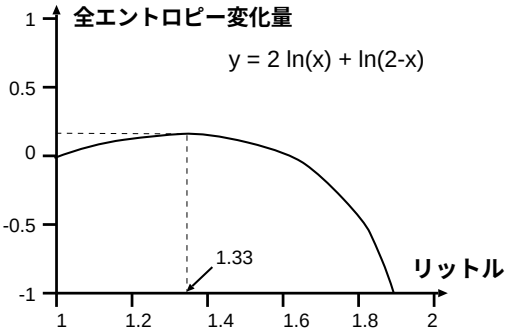


図 6-b 体積変化に対する全エントロピー変化量
V_A が $1\ l$ ではエントロピーの変化はなく，0 を示す．体積増加とともに全エントロピーは増加し，$1.33\ l$ で最大値になる．

となりその微分は，

$$\begin{aligned} y' &= 4x = 3x^2 \\ &= x(4 - 3x) \end{aligned}$$

となり $x = 4/3$ が V_A についての求める答である．

2) ギブズの自由エネルギー

ギブズの自由エネルギーは，系の仕事に外界の気圧に対する体積膨張の仕事分を差し引く方法として考えられた．体積膨張の仕事は熱機関のピストン膨張には利用できるが，多くの化学反応では体積膨張の仕事は役立てていないためである．

熱力学の第一法則に体積膨張の仕事を dW_v，それ以外に実質的な仕事を dW_r として書くと，

$$dU = dQ + dW_v + dW_r \qquad (6.10)$$

となる．dW_r は dW_v と同様，系に作用する場合を＋に，系が外に作用する場合を－とする．

$dW_v = -pdV$，dQ に熱力学の第二法則を当てはめ，さらに定温定圧条件と仮定して，$dH = dU + pdV$ を代入し，dQ で式を整理すると，

$$\begin{aligned} TdS = dQ_r \geq dQ &= dU - dW_v - dW_r \\ &= dU - (-pdV) - dW_r \\ &= dU + pdV - dW_r = dH - dW_r \end{aligned} \quad (6.11)$$

となる．(6.11) 式はヘルムホルツで示した (6.2) 式の dU を dH に，また仕事 dW を実際の仕事 dW_r に置き換えたものである．したがって，dW_r について書き直すと，

$$dW_r \geq dH - TdS \quad (6.12)$$

となる．dW_r の仕事を外向きにするためには $0 > dW_r$ が条件になるから，

$$0 > dW_r \geq dH - TdS \quad (6.13)$$

となる．上式の意味は，TdS が系が自発的にエネルギーを放出する最大値と考えてよく，それが dH，すなわち内部エネルギーと膨張の仕事量を上まわったときに実質的な外向きの仕事が発揮でき，それ以下になると内向きの仕事となる．

ギブズの提唱した自由エネルギーは，

$$G = H - TS \quad (6.14)$$

と定義されている．ギブズの自由エネルギー G を微分すると，

$$dG = dH - TdS - SdT$$

となり，定温条件から $dT = 0$，従って，

$$dG = dH - TdS \quad (6.15)$$

となる．(6.15) 式の右辺は (6.13) の右辺と同じであるから

$$0 > dG$$

であれば，dW_r は外向きに仕事を抽出できる可能性がある．

ここで系に定温定圧条件を付け加え，$dH = dU + pdV$ を (6.14) 式に代入すると，

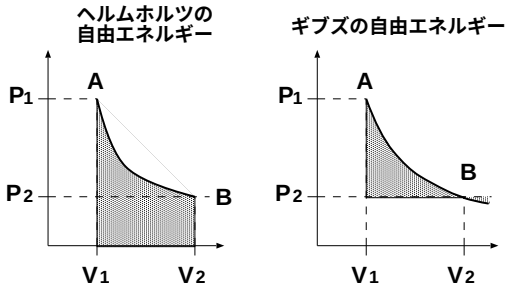


図 6-1 ヘルムホルツとギブズの自由エネルギーの違い

$$dG = dU + pdV - TdS$$

となり，さらに理想気体として，$dU = 0$ を代入すると，

$$dG = pdV - TdS \quad (6.16)$$

となる．(6.16) 式とヘルムホルツで求めた (6.8) 式と比較すると，右辺に pdV がついている．この意味は系のエントロピーが pdV 以上に増加する能力がなければ外向きの仕事ができないことを示す．言い換えれば，外気圧を 1 気圧と仮定すれば，1 気圧に対する仕事を越える能力がなければ外向きのしごとができないことを意味する．ヘルムホルツとギブズの自由エネルギーの違いを図 6-1 に示す．ヘルムホルツでは系は容器いっぱいに広がることができる．図では V_2 で示す．したがって，増加できる最大エントロピーは左図に示す等温可逆膨張の網掛けの部分となる．ギブズでは外気圧 P_2 以上でなければ外向きの仕事ができないから，外向きの仕事は P_2 から下の部分を切り捨てなければならない．また，右図に示す B 点より右の P_2 以下になると，$dG > 0$ となり，内向きの仕事が始まる．B 点は $G = 0$ で平衡点である．

$dG < 0$ という意味をエントロピーの概念で解釈するために (6.16) 式の両辺に -1 を掛けて，T で割ると，

$$-\frac{dG}{T} = -\frac{dH}{T} + dS$$

となる．右辺の第 2 項は系のエントロピーの増加を意味するから dS_{sys} であり，右辺の第 1 項は $-$ 記号が付いているから，「全エネルギーは一定」という熱力学の第一法則を適応すると，図 5-a に示す熱的周囲のエントロピーを示すことになる．したがって，第 1 項は dS_{env} を意味する．つまり，上式を書き直すと，

$$\begin{aligned} -\frac{dG}{T} &= -\frac{dH}{T} + dS \\ &= dS_{env} + dS_{sys} \\ &= dS_{all} \geq 0 \end{aligned}$$

となる．$dG < 0$ という条件は $dS_{all} > 0$ ということであり，dG を計算する意味は全エントロピーを計算していることと同じ意味だといえる．

実際はヘルムホルツよりギブズの自由エネルギーの方がよく利用されている．

ここで，1 モル，2 気圧の理想気体が 1 気圧に等温可逆膨張する際のヘルムホルツおよびギブズの自由エネルギーを計算しよう．再度基本原理から求めることにする．

ヘルムホルツの自由エネルギーは，

$$F = U - TS$$

であった．両辺を微分すると，

$$dF = dU - (TdS + SdT)$$

となり，定温条件 $(dT = 0)$ と第一法則の平衡条件，すなわち

$$dU = TdS - pdV$$

を適応させると，

$$dF = dU - TdS = TdS - p\,dV - TdS = -p\,dV$$

となる．定温条件でのヘルムホルツの自由エネルギーは体積を増加させようとする能力であることがわかる．従って，

$$dF = -p\,dV$$

を積分すると答えが得られる．$p = RT/V$ を代入し，体積が 2 倍になることを配慮して，

$$\Delta F = -\int_1^2 \frac{RT}{V} dV = -RT\ln 2$$

となる．こんどは，ギブズの自由エネルギーを計算してみよう．

$$G = H - TS$$

の両辺を微分すると，

$$dG = dH - TdS - SdT$$

また，$H = U + pV$ の両辺を微分して，

$$dH = dU + p\,dV + V\,dp$$

これを dG の式に代入すると，

$$dG = V\,dp - SdT \tag{6.17}$$

定温条件であるから $dT = 0$ を上式に代入すると，

$$dG = V\,dp$$

となる．$V = RT/p$ を代入，圧力が 2 気圧から 1 気圧になることを考えて，両辺を積分すると，

$$\Delta G = \int_2^1 \frac{RT}{p} dp = -RT\ln 2$$

となり，ヘルムホルツの自由エネルギーと同じ値が得られ，次元は RT だから分子の運動エネルギーである．

上記の計算で明らかなように，両者共に自由エネルギーの制限事項は定温条件だけであり，圧力や体積の制限がない．準静的に外部から等温可逆膨張する場合は系は常に TdS の最大熱量を吸収するために，両者の自由エネルギーは同じ値になる．

3) 化学反応と自由エネルギー

われわれは化学反応は発熱を伴う方向に進むと習った．このことをギブズの自由エネルギーで解釈すると，発熱反応は ΔH が負であり，またエントロピーは正の値であるから，ギブズの自由エネルギー $dG = dH - TdS$ は必ず負の値になる．従って，化学反応が発熱の方向に進行するのは正しい結論だといえる．しかし，我々はギブズの自由エネルギーというもう少し詳し

い知識をもっているので，その視点から化学反応の意味を考えてみよう．

ギブズの自由エネルギー $dG = dH - TdS$ では負の値であれば反応が進み，0 になれば反応が停止して平衡状態になり，正であれば反応は逆向きになる．これでは直感的に理解できないので，仮に式の統合を逆にして自由エネルギーを $dX = -dG$ とする．つまり $dX > 0$ であれば反応が進むと考える．

$$dX = TdS - dH$$

すると，上式右辺第 1 項は系のエントロピー (dS) は大きい方が反応は進みやすい．つまり反応は安定な方向に進むと読める．安定とは反応する分子が自由に動きまわれるという意味で，個体より気体のほうがより安定であるという意味になる．また，温度 T が高いほど反応は進むと読める．これは反応する分子間の衝突の確率が高くなるという意味で当然であろう．一方，エンタルピー dH は発熱反応 $(dH < 0)$ であれば化学反応は進むが，吸熱反応であっても反応系が高温になれば TdS の効果が強くなり，右向きの反応が進むことを示す．

一般に化学反応では，数学で使う微小量 dG ではないので，差分を示す ΔG などの表示をするのが通例である．定温条件下に反応物の集合を状態 I，生成物の集合を状態 II とすると

$$G_I = H_I - TS_I$$
$$G_{II} = H_{II} - TS_{II}$$

ΔG は状態 II より状態 I を引くことで得られるから，

$$\begin{aligned}\Delta G &= G_{II} - G_I \\ &= H_{II} - H_I - T(S_{II} - S_I) \\ &= \Delta H - T\Delta S\end{aligned}$$

と表示される．標準状態では右上に ° を付ける．

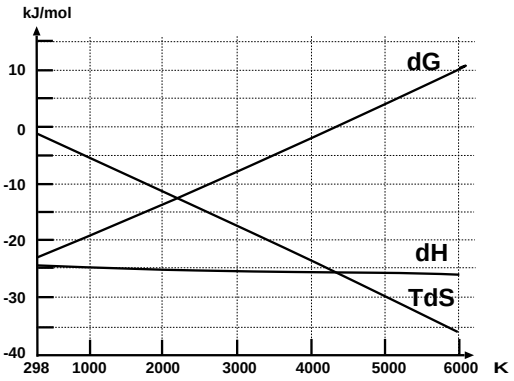


図 6-2 水生成反応における ΔG,ΔH,$T\Delta S$ 標準状態では $\Delta G < 0$ により水が生成されるが，4400 K を越えると水が水素と酸素に分解される．

化学反応の例として水素と酸素を燃焼させて水を作成する際のギブズの自由エネルギーを計算する．化学便覧，教科書などの資料より水素，酸素の標準生成エンタルピーは 0 で，水は -241.83 である．したがって，$\Delta H_f^\circ = -241.83$ kJ となる．またエントロピーの合計は

$$\Delta S^\circ = 188.83 - (130.68 + 205.14/2) = -44.42$$

となる．これらの値よりギブズの自由エネルギーは，

$$\begin{aligned}\Delta G_f^\circ &= \Delta H_f^\circ - T\Delta S^\circ \\ &= -241.83 \text{ kJ} - 298 \times (-44.42) \\ &= -228.6 \text{ kJ}\end{aligned}$$

となり，強い自発反応であることが分かる．

1000 K での $\Delta G_{f,1000}$ の求め方は，

$$\Delta G_{f,1000} = \Delta H_{f,1000} - T\Delta S_{1000}$$

を計算する．$\Delta H_{f,1000}$ についてはエンタルピーの項で計算済みであり，-247.88 kJ/mol である．ΔS_{1000} の計算は，

$$\begin{aligned}\Delta S_{1000} &= 232.71 - (166.22 + 243.58/2) \\ &= -55.30\end{aligned}$$

となり，

$$\begin{aligned}\Delta G_{f,1000} &= -247.88 \times 1000 - 1000 \times (-55.30) \\ &= -192.5 \ \text{ kJmol}^{-1}\end{aligned}$$

となる．

水の生成反応は，表 2 および図 6-2 に示されるように，温度 T が高くなると，エンタルピーよりエントロピーの効果が強くなる．どの程度の高温で水の分解反応が生じるか，NIST の資料をもとにして温度 T に対する ΔH,$T\Delta S$,ΔG のグラフを作成したところ，4300 K で平衡に達し，それ以上の温度では水が水素と酸素分子に分解する逆反応になる．太陽表面温度は 6000 K といわれているから水分子は合成できず，酸素と水素分子が存在することも納得できる．

吸熱反応の例では食塩の水での溶解が有名である。反応式と熱力学定数を示すと，

	$NaCl_{(c)} \rightarrow$	Na^+	+	Cl^-
$\Delta H_f{}^\circ$	–411.12	–240.12		–167.16
S°	72.10	59.0		56.5

である．溶解の ΔH° を求めると，

$$\begin{aligned}\Delta H^\circ &= (-240.12) + (-167.16) - (-411.12) \\ &= 3.84\text{kJ/mol}\end{aligned}$$

となり，確かに吸熱反応である．溶解の ΔS° を求めると，

$$\begin{aligned}\Delta S^\circ &= 59.0 + 56.5 - 72.10 \\ &= 43.40\text{J/mol}\end{aligned}$$

となり，ΔG° は

$$\begin{aligned}\Delta G^\circ &= \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \\ &= 3.84 \times 1000 - 43.40 \times 298 \\ &= -9093.20\text{J/mol}\end{aligned}$$

となり，標準状態で 1 モルの食塩は溶解する．ただ，この反応は無限希釈において成り立つことを忘れてはならない．高濃度食塩水の場合はイオンに活量係数が加えられ，イオン化の能力が低下し，分子状態の比率が増加する．

7. 平衡と自由エネルギー

前項のギブズの自由エネルギーの利用法に G そのものよりも dG もしくは ΔG の符号に注目し，仕事の方向性，または化学反応の進行方向を考えた．数学にたとえると，原関数 $f(x)$ ではなく，その微分 $f'(x)$ を求めて $f(x)$ の勾配の上向き，下向きを判別するのに似ている．平衡状態は $dG = 0$ の状態であり，それにはどの様な特徴があるのか明らかにするのが本項の主題である．この考え方の延長線上に化学ポテンシャルの考え方がある．

1) 原関数 G の取り扱い

理想気体の自由エネルギーを考える．前項に示した (6.17) 式

$$dG = -SdT + Vdp \tag{7.1}$$

を熱力学世界で考えてみよう (図 1-b 参照)．

まず，第一法則，エネルギー保存の法則である．どのような状態でも系のエネルギー変化 dU と熱的，力学的周囲とは

$$dU + dU_{therm} + dU_{mech} = 0 \tag{7.2}$$

が成り立つ．$dU_{mech} = pdV$ である．dU_{therm} については，系のエントロピー変化を dS とすると，可逆的変化では，

$$\begin{aligned} dS_{univ} &= dS + dS_{therm} \\ &= dS + \frac{dU_{therm}}{T} = 0 \end{aligned}$$

が成り立つ．上式において，dU_{therm} を求めると，

$$dU_{therm} = -TdS$$

となる．今，求めた dU_{mech} と dU_{therm} を (7.2) 式に代入すると，

$$dU - TdS + pdV = 0$$

が成り立つ．dU で書き直すと，

$$dU = TdS - pdV \tag{7.3}$$

となる．これまで等温可逆膨脹，もしくは自由膨脹での熱量 dQ_r に TdS を代入してきたが，熱力学的世界から考察すると当然のことである．

さて，(7.1) 式に至る過程を復習すると，$H = U + pV$ より，

$$dH = dU + pdV + Vdp$$

となり，dU を代入すると，

$$\begin{aligned} dH &= TdS - pdV + pdV + Vdp \\ &= TdS + Vdp \end{aligned} \tag{7.4}$$

となる．$G = H - TS$ を微分し，dH に (7.4) 式を代入すると，

$$\begin{aligned} dG &= dH - TdS - SdT \\ &= TdS + Vdp - TdS - SdT \\ &= Vdp - SdT \end{aligned}$$

となり，(7.1) 式が求められた．

系を理想気体と仮定して，定温条件で自由エネルギーを求めるには (7.1) が利用できる．

$$G = \int dG = \int Vdp$$

である．理想気体の状態式 $V = RT/p$ を与式に代入すると，

$$G = RT \int \frac{1}{p} dp = RT \ln p + C \quad .$$

したがって，25 ℃で理想気体 1 モル，1 bar を標準状態として，その自由エネルギーを G° とすると，任意の圧力 p での自由エネルギー G は，

$$G = G^\circ + RT \ln p \tag{7.5}$$

となる．これで定温条件での G の実態が表示できた．

さっそく (7.5) 式を利用して，前項で示した 1 モル，2 bar の理想気体が 1 bar になる過程の ΔG を計算する．状態 I は 2 bar であるから，

$$G_I = G^\circ + RT \ln 2$$

である．状態 II は 1 bar になるから，

$$G_{II} = G^\circ + RT \ln 1 = G^\circ$$

となる．したがって，ΔG は，

$$\begin{aligned}\Delta G &= G_{II} - G_I = G^\circ - (G^\circ + RT\ln 2)\\ &= -RT\ln 2\end{aligned}$$

となって，前項で示した解が得られる．

2) 純物質の２相平衡

原関数 G の応用として，われわれに親しみのある水蒸気の分圧 (湿度) を検討しよう．水の液体 (l) と水蒸気 (g) の熱力学パラメータは以下の通りである．

	$H_2O_{(l)}$	$\longleftrightarrow$	$H_2O_{(g)}$	
$\Delta H_f{}^\circ$	–285.83		–241.83	kJ/mol
S°	69.95		188.83	J/mol
$\Delta G_f{}^\circ$	–237.14		–228.58	kJ/mol

この表より $\Delta H_f{}^\circ$ を比較すると，液体の方が 44 kJ 少ないのは蒸発の潜熱を蓄積していないためだと解釈できる．また水蒸気のエントロピーが大きいのは，それだけ分子状態で自由に動き回れるためと解釈できる．また $\Delta G_f{}^\circ$ が水蒸気の方が高いのは，水蒸気のエントロピーが大きいためである．分子論的には液体の水は水素結合をしているためにエンタルピーは低く，またエントロピーも低い．水蒸気とは水素結合が切断されて分子が自由に運動できる状態である．

a) 単純な蒸気圧曲線の求め方

水は標準状態 (25 ℃) で液体と水蒸気の気体が共存する．液体の自由エネルギーを G_l，そして水蒸気の自由エネルギーを G_g で示すと，液体の水の体積は気体の水の体積の 0.08%であるため分圧の項を無視すると，

$$G_l = -237.14\ \mathrm{kJmol^{-1}}$$

$$G_g = -228.58\ \mathrm{kJmol^{-1}} + RT\ln p$$

と記述できる．平衡状態とは $\Delta G = 0$，すなわち $G_l = G_g$ であるから，

$$\begin{aligned}\ln p &= \frac{((-237.14) - (-228.58)) * 1000}{RT}\\ &= \frac{-8560}{8.314 * 298.15} = -3.45325\end{aligned}$$

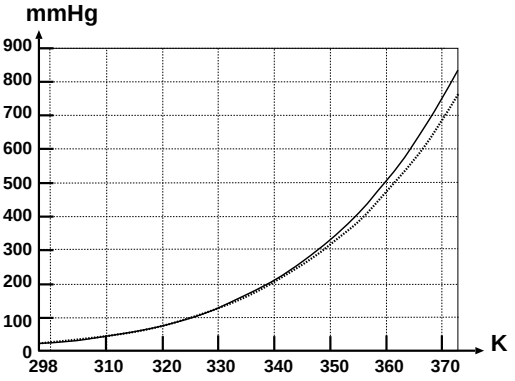


図 7-0 水の蒸気圧曲線 (1)
水を理想気体と見なし，さらに液体の水の体積を無視して，25 ℃から 100 ℃までの飽和乗気圧を求めた．実線は計算値，破線は実測値を示す．

となり，$e^{-3.453} = .03165$ bar が求める水蒸気圧である．気圧 bar を水銀柱に換算 $(1000/1013 \times 760)$ すると 23.7 mmHg となる．実際の飽和水蒸気圧は 23.8 mmHg と報告されているから非常に近い値が得られる．

このように dG や ΔG ではなく，標準状態の G° を利用すれば原関数 G は非常に実用的なツールであることがわかる．せっかく飽和水蒸気圧を求めたから，後述する (7.13) 式を利用して 37 ℃および 100 ℃での飽和水蒸気圧を求める．それぞれの正しい値は 47.1 mmHg および 760 mmHg である．

まず水の液体でのエンタルピーを–285.83 kJ/mol，水蒸気のエンタルピーを–241.83 kJ/mol で温度で変化しないと仮定する．液体および気体の ΔG_1 に上記の G_l および G_g を (7.12) 式に代入し，37 での G_l および G_g を計算すると，–235179 J/mol および–228046 J/mol となる．上式の手順で $\ln p$ を求めると，.06281 となり，水銀柱に換算すると 47.12 mmHg と実際の値に近い値が得られる．同様に 100 ℃の計算を行うと，842 mmHg となり，やはり水を理

想気体として取り扱って，この方法で沸点の気圧まで推定するには無理がある．上記の方法で計算した飽和水蒸気圧曲線を図 7-0 に示す．

b) クラウジウス-クラペイロンの式 (共存曲線)

前記の蒸気圧曲線の求め方は標準状態を始点にして，気化熱である ΔH が一定との仮定の元に，(7.13) 式を利用して算出した．クラウジウス-クラペイロンの式は温度差 dT について一次近似法をもちいている．その方法は，まず，全ての温度 T と圧力 p において気体と液体が平衡状態を維持するから

$$G_l(T,p) = G_g(T,p)$$
$$G_l(T+dT,p+dp) = G_g(T+dT,p+dp)$$

がなりたつ．一次近似法を利用すると，

$$\begin{aligned} &G_l(T+dT,p+dp) \\ &= G_l(T,p) + \frac{\partial G_l}{\partial T}dT + \frac{\partial G_l}{\partial p}dp \\ &= G_l(T,p) - S_l dT + V_l dp \end{aligned}$$

である．同様に気体 G_g についても記述すると，

$$\begin{aligned} &G_g(T+dT,p+dp) \\ &= G_g(T,p) + \frac{\partial G_g}{\partial T}dT + \frac{\partial G_g}{\partial p}dp \\ &= G_g(T,p) - S_g dT + V_g dp \end{aligned}$$

となる．$G_l(T,p) = G_g(T,p)$ より，両式より差をとると，

$$-S_l dT + V_l dp = -S_g dT + V_g dp$$

となる．dT, dp でまとめると

$$(S_g - S_l)\, dT = (V_g - V_l)\, dp$$

となり，上式は，

$$\frac{dp}{dT} = \frac{(S_g - S_l)}{(V_g - V_l)}$$

と書き直せる．$(V_g - V_l)$ は 1 モルの気体と液体の体積差を表す．そして $(S_g - S_l)$ についてはエントロピーの定義を思い出すと，

$$(S_g - S_l) = \Delta S = \frac{Q_r}{T} = \frac{\Delta H}{T}$$

すなわち，気化熱のエンタルピー ΔL_B に相当する．したがって，

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta L_B}{T\Delta V_B}$$

となる．液体の体積を無視し，水蒸気に理想気体と仮定し，上式を書き直すと，$V = RT/p$ より

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta L_B}{T\Delta V_B} = \frac{\Delta L_B p}{RT^2}$$

となり，変数分離型で容易に積分でき，

$$\begin{aligned} \ln p &= \frac{L_B}{R}\left[-\frac{1}{T}\right]_{T_1}^{T} \\ &= \frac{L_B}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T}\right) \end{aligned}$$

と記述できる．上式を対数逆変換すると

$$p = \exp\left(\frac{L_B}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T}\right)\right)$$

となる． 1.013 bar での L_B は 40.66 kJ/mol で 298 ℃の飽和水蒸気圧を計算すると，27.67 mmHg とやや高めの値となるが，100 ℃では指数項が 0 となるために，1 bar となる．つまり，この方程式は気化熱と温度が既知であると，その近傍では正確な飽和水蒸気圧が推定できる特徴がある．

ここに飽和水蒸気圧を二通りの方法で求めたが，もっとも重要なことは原関数 G が扱え，容易に気液平衡が求められる点にある．

2) $G°$ と平衡定数 K_p との関係

次は窒素と水素とから直接アンモニアを合成する反応を例にして，平衡反応と自由エネルギーとの関係を考える．反応式は，

$$\mathrm{N_2(g)} + 3\mathrm{H_2(g)} \rightleftharpoons 2\mathrm{NH_3(g)}$$

である．質量作用の法則をもちいて，平衡定数 Kp は，

$$K_p = \frac{[p_{\mathrm{NH_3}}]^2}{[p_{\mathrm{N_2}}][p_{\mathrm{H_2}}]^3}$$

で表される．$p_{\mathrm{NH_3}}, p_{\mathrm{N_2}}, p_{\mathrm{H_2}}$ は平衡時における各気体分圧である．もし各成分が理想気体であるなら，モルあたりの各自由エネルギーは，(7.5) 式をもちいて，

$$\begin{aligned} G_{\mathrm{NH_3}} &= G^{\circ}{}_{\mathrm{NH_3}} + RT\ln p_{\mathrm{NH_3}} \\ G_{\mathrm{N_2}} &= G^{\circ}{}_{\mathrm{N_2}} + RT\ln p_{\mathrm{N_2}} \\ G_{\mathrm{H_2}} &= G^{\circ}{}_{\mathrm{H_2}} + RT\ln p_{\mathrm{H_2}} \end{aligned} \tag{7.6}$$

で表される．

ここで，$\mathrm{N_2}$ が dn だけ右へ反応すると，$\mathrm{H_2}$ は $3dn$ が対応し，$\mathrm{NH_3}$ が $2dn$ 生成される．従って系全体の自由エネルギー変化は，

$$\begin{aligned} dG &= 2dnG_{\mathrm{NH_3}} - (dnG_{\mathrm{N_2}} + 3dnG_{\mathrm{H_2}}) \\ &= \{2G_{\mathrm{NH_3}} - (G_{\mathrm{N_2}} + 3G_{\mathrm{H_2}})\}dn \end{aligned}$$

となる．平衡状態では $dG = 0$ であるから，

$$2G_{\mathrm{NH_3}} = G_{\mathrm{N_2}} + 3G_{\mathrm{H_2}}$$

の関係がなり立つ．ここで各成分のモル当り自由エネルギーを代入すると，

$$\begin{aligned} 2(G^{\circ}{}_{\mathrm{NH_3}} + RT\ln p_{\mathrm{NH_3}}) &= (G^{\circ}{}_{\mathrm{N_2}} + RT\ln p_{\mathrm{N_2}}) \\ &+ 3(G^{\circ}{}_{\mathrm{H_2}} + RT\ln p_{\mathrm{H_2}}) \ . \end{aligned}$$

また，$\Delta G^{\circ} = 2G^{\circ}{}_{\mathrm{NH_3}} - (G^{\circ}{}_{\mathrm{N_2}} + 3\ G^{\circ}{}_{\mathrm{H_2}})$ とおくと，

$$\begin{aligned} \Delta G^{\circ} &= -RT\{2\ln p_{\mathrm{NH_3}} - (\ln p_{\mathrm{N_2}} + 3\ln p_{\mathrm{H_2}})\} \\ &= -RT\ln\frac{[p_{\mathrm{NH_3}}]^2}{[p_{\mathrm{N_2}}][p_{\mathrm{H_2}}]^3} \\ &= -RT\ln K_p \end{aligned} \tag{7.7}$$

となり，各成分ガスが理想気体と仮定すると，平衡定数は実際に反応させなくても各成分の標準生成自由エネルギー ΔG_f° の計算だけで求めることができる．25 ℃での ΔG° は，

$$\begin{aligned} \Delta G^{\circ} &= \Delta G^{\circ}_{f\,\mathrm{NH_3}} - 0.5 \times (\Delta G^{\circ}_{f\,\mathrm{N_2}} + 3 \times \Delta G^{\circ}_{f\,\mathrm{H_2}}) \\ &= 2 \times (-16.5) - 0.5 \times (0 + 3 \times 0) \\ &= -33.0\ \mathrm{kJmol^{-1}} \end{aligned}$$

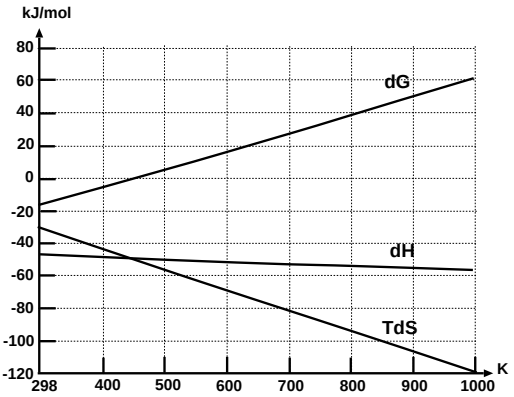


図 7-1 アンモニア生成反応における ΔG,ΔH,$T\Delta S$ 標準状態では $\Delta G < 0$ によりアンモニアが生成されるが，450 K を越えると水素と窒素に分解される．

と右向きの反応となる．一般に標準状態での自由エネルギーは，

$$\Delta G^{\circ} = \Sigma(\text{生成物}\Delta G_f^{\circ}) - \Sigma(\text{反応物}\Delta G_f^{\circ})$$

で計算できる．$\Delta G^{\circ}_{f\,\mathrm{N_2}}$ や $\Delta G^{\circ}_{f\,\mathrm{H_2}}$ の値が 0 であるのは基本元素であるから当然である．

また，平衡定数は (7.6) 式より求められる．式を $\ln K_P$ で書き直すと，

$$\ln K_P = -\frac{\Delta G^{\circ}}{RT} = \frac{33.0 \times 10^3}{8.314 \times 298} = 13.32$$

となり，$\ln K_P$ を逆変換すると $K_P = 6.1 \times 10^5$ となり強い右向きの反応であることが分る．

実際は 25 ℃の条件では窒素と水素はほとんど反応せずアンモニアは生成できない．工業的なアンモニア合成は 500 ℃，200 気圧の条件で 18%の収量を得ている．温度による ΔG の変化を図 7-1 に示す．また，表 3 にアンモニアの各定数を示す．

2) 化学反応の進行度と圧力の影響

化学反応がどの程度進行して所定の平衡定数に達しているかを容易に知るために ξ なる反応度変数を用意する．$0 \le \xi \le 1$ で，0 ならまったく反応せず，1 なら完全反応である．また，反応の進行度を表示するためには dG や ΔG ではな

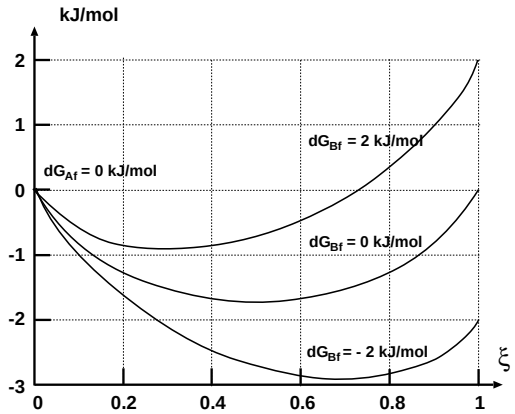


図 7-2 化学反応進行度 ξ と ΔG_f の関係

く，(7.5) 式に示す原関数 G を利用する．G は示量性関数であるから加算ができる．

いま理想気体 A が B に変化すると考える．反応の進行度を示すと，

$$\begin{array}{ccc} \mathrm{A} & \rightleftarrows & \mathrm{B} \\ 1 & & 0 \\ 1-\xi & & \xi \end{array}$$

となる．2 段目は初期状態のモル数，3 段目は進行度 ξ に対する反応物，生成物のモル数を示す．それぞれのギブズの自由エネルギーは，反応系の圧力を P とすると，

$$G_{\mathrm{A}}(\xi) = (1-\xi)\left(G^{\circ}_{f\mathrm{A}} + RT\ln((\xi-1)P)\right)$$
$$G_{\mathrm{B}}(\xi) = \xi\left(G^{\circ}_{f\mathrm{B}} + RT\ln(\xi P)\right)$$
$$G(\xi) = G_{\mathrm{A}}(\xi) + G_{\mathrm{B}}(\xi)$$

となる．数値計算のために $P = 1$，$G^{\circ}_{f\mathrm{A}} = 0$，$G^{\circ}_{f\mathrm{B}} = -2, 0, 2\ \mathrm{kJmol}^{-1}$ として，全体の $G(\xi)$ を示すと，図 7-2 の結果が得られる．進行度が 0 のとき，すなわち $G(0)$ は反応物 A の生成自由エネルギーが 0 を示す．また進行度が 1 の場合は，それぞれの生成自由エネルギー，–2，0，2 kJ/mol が表示される．また曲線の最小値が平衡定数で，0 の場合は丁度 0.5 となり，–2 kJ/mol では 0.7 まで反応が進んで平衡となり，2 kJ/mol では 0.3 程度の進行で反応は平衡になる．いま

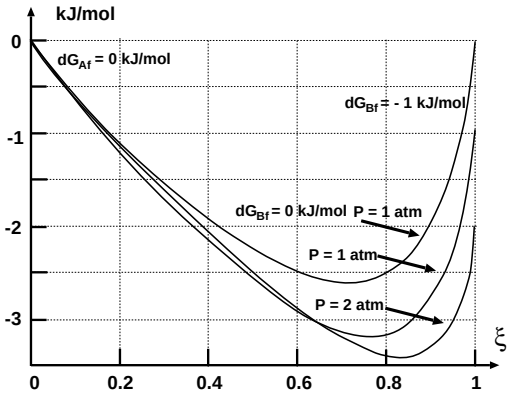


図 7-3 化学反応進行度 ξ の圧力による影響
立て軸の座標値は 1 atm の場合を示している．2 atm になると，モル数が 2 倍になることと同じであり，スケールが異なる．

まで dG が負 (マイナス) であれば反応が右に進行するといっていたが，原関数 G で表示するとよく分かる．上記の反応では系の圧力を変更しても平衡点はかわらない．反応式の係数，化学量論係数，に差がないことからも明らかである．

次いで，2 モルの A から 1 モルの B が生成される反応を検討する．上記と同様に進行度を表記すると，

$$\begin{array}{ccc} 2\mathrm{A} & \rightleftarrows & \mathrm{B} \\ 2 & & 0 \\ 2-2\xi & & \xi \\ \frac{2-2\xi}{2-\xi} & & \frac{\xi}{2-\xi} \end{array}$$

となる．上式の 3 段目は進行度 ξ で変化するモル分率を示す．前記と同様に，系の圧力を P，初期状態に A を 2 モル，B を 0 モルとして，自由エネルギーを示すと，

$$G_{\mathrm{A}}(\xi) = 2\frac{2-2\xi}{2-\xi}\left(G^{\circ}_{f\mathrm{A}} + RT\ln\left(\frac{2-2\xi}{2-\xi}P\right)\right)$$
$$G_{\mathrm{B}}(\xi) = \frac{\xi}{2-\xi}\left(G^{\circ}_{f\mathrm{B}} + RT\ln\left(\frac{\xi}{2-\xi}P\right)\right)$$
$$G(\xi) = G_{\mathrm{A}}(\xi) + G_{\mathrm{B}}(\xi)$$

となる．この反応の場合，平衡定数 K_p を求めると，

$$K_p = \frac{[\mathrm{pB}]}{[\mathrm{pA}]^2} \propto \frac{\mathrm{B}}{P\mathrm{A}^2}$$

であるから，

$$\mathrm{B} \propto K_p P\mathrm{A}^2$$

となる．すなわち，系を加圧した場合，「反応系は生成物の分子数の少ない方向に平衡移動する」というル・シャトリエの原理が説明できる．また，2 モルから 1 モルになるから系の圧力が変化するのではないかと一瞬不安に感じるが，そのために定圧系のギブズの自由エネルギーやエンタルピーで計算しているから問題ない．前例と同様に $G(\xi)$ の進行度を図 7-3 に示す．系の気圧は $P = 1$ として，$G^\circ_{f\mathrm{A}} = 0$，$G^\circ_{f\mathrm{B}} = 0$ を図示すると，起点も終点も 0 になるが，平衡点は 0.7 程度と右方移動している．自由エネルギーが同じであってもル・シャトリエの原理の効果が表れる．次に $G^\circ_{f\mathrm{B}} = -1\mathrm{kJmol}^{-1}$ に設定すると，起点は同じであるが終点は –1 kJ/mol になる．平衡点は 0.75 程度になる．系の圧力を，$P = 2$ に設定すると，平衡点はさらに右方移動する．$P = 2$ での曲線の Y スケールは相対的な値を示しており立て軸の値は正しくない．

化学平衡の進行度と自由ーエネルギー $G(\xi)$ の関係について，ここまで知識を準備しておけばアンモニア生成反応の進行度を興味深く観察することができる．アンモニアの生成反応の初期状態では窒素 1 モル，水素 3 モルが存在している．反応の進行度は 3 段目のように表示でき，全モル数は，$4 - 2\xi$ であるから，各物質のモル分圧は 4 段目のようになる．

$\mathrm{N_2}$	+	$3\mathrm{H_2}$	⇆	$2\mathrm{NH_3}$
1		3		0
$1-\xi$		$3-3\xi$		2ξ
$\frac{1-\xi}{4-2\xi}$		$\frac{3-3\xi}{4-2\xi}$		$\frac{2\xi}{4-2\xi}$

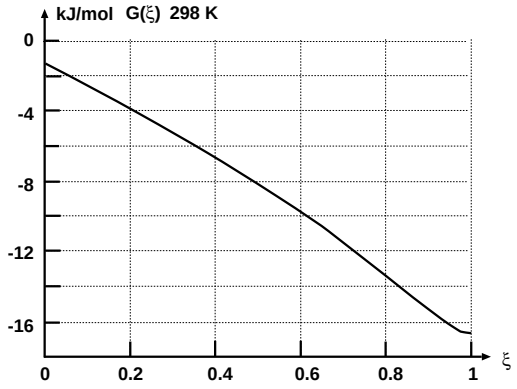


図 7-4 アンモニア生成反応の進行度 ξ

したがって，各物質の自由エネルギーは

$$G_{\mathrm{N_2}} = n_{\mathrm{N_2}} \left(G^\circ_{f\mathrm{N_2}} + RT \ln(n_{\mathrm{N_2}} P) \right)$$
$$G_{\mathrm{H_2}} = n_{\mathrm{H_2}} \left(G^\circ_{f\mathrm{H_2}} + RT \ln(n_{\mathrm{H_2}} P) \right)$$
$$G_{\mathrm{NH_3}} = n_{\mathrm{NH_3}} \left(G^\circ_{f\mathrm{H_2}} + RT \ln(n_{\mathrm{NH_3}} P) \right)$$

となる．但し，$n_{\mathrm{N_2}} = \frac{1-\xi}{4-2\xi}$，$n_{\mathrm{H_2}} = \frac{3-3\xi}{4-2\xi}$，$n_{\mathrm{NH_3}} = \frac{2\xi}{4-2\xi}$ とする．
全体の自由エネルギーは

$$G(\xi) = G_{\mathrm{N_2}}(\xi) + G_{\mathrm{H_2}}(\xi) + G_{\mathrm{NH_3}}(\xi)$$

で示される．窒素および水素の標準生成エネルギーに 0 を上式に代入し，窒素 1/4 モル，水素 3/4 モルを初期状態として $0 \le \xi \le 1$ の変化に対する全体の自由エネルギー $G(\xi)$ を図 7-4 に示す．$G(0)$ は反応物，窒素 0.5 モル，水素 1.5 モル，のみの自由エネルギーを示し，$G(1)$ は生成物，アンモニア 1 モル，の自由エネルギーを示す．平衡定数 $K_p = 6.1 \times 10^5$ であるために平衡点は非常に 1 に近くなる．しかし，よく観察すると $\xi = 1$ に近くなると $G(\xi)$ の勾配が緩やかになっていることがわかる．またその値はアンモニアの標準生成自由エネルギーである –16.5 kJ/mol に近くなる．$G(0)$ の値は水素，窒素の生成自由エネルギーは 0 であるが，$RT \ln P_{\mathrm{H_2}}$ および $RT \ln P_{\mathrm{N_2}}$ の和の影響が表れている．

3) 種々の温度での自由エネルギー G の求め方

前項では自由エネルギー dG について，定温条件の元に圧力変化の影響を述べた．要約すると，(7.1) 式，

$$dG = -SdT + Vdp$$

について温度一定の条件であるから，

$$dG = Vdp$$

となり，さらに $V = RT/p$ を代入すると

$$dG = RT\frac{1}{p}dp$$

となり，両辺を積分すると，

$$\int dG = G = RT\int \frac{1}{p}dp = RT\ln p + C$$

となって，積分定数 C を G° として (7.5) 式が導出できる．これは，圧力変化がエントロピーや温度に影響を及ぼさないという全微分可能という数学的原理に基づくことを忘れてはならない．

次は圧力一定の条件で，温度 T に対する自由エネルギー G の影響を考える．種々の物質はそれぞれ熱力学的性質が異なるため，もっとも信頼できるデータを参照するのがよい．例えば，アメリカ国立標準局化学データベース (NIST) でアンモニアを検索すると，温度 T の多項式で定圧熱容量 ${C_p}^\circ(T)$，標準状態とのエンタルピーの差 $H^\circ(T) - {H^\circ}_{298.15}$，$S^\circ(T)$ エントロピーが以下のような項式とパラメータで公開されている．

$${C_p}^\circ = A + B*t + C*t^2 + D*t^3 + E/t^2 \tag{7.8}$$

$$H^\circ - {H^\circ}_{298.15} = A*t + B*t^2/2 + C*t^3/3 + D*t^4/4 - E/t + F - H \tag{7.9}$$

$$S^\circ = A*\ln(t) + B*t + C*t^2/2 + D*t^3/3 - E/(2*t^2) + G \tag{7.10}$$

ただし，

$$C_p = \text{heatcapacity(J/mol} * \text{K)}$$
$$H^\circ = \text{standardenthalpy(kJ/mol)}$$
$$S^\circ = \text{standardentropy(J/mol} * \text{K)}$$
$$t = \text{temperature(K)}/1000$$

を意味する．A から H までの係数は，

Temperature (K)	298. - 1400.	1400. - 6000.
A	19.99563	52.02427
B	49.77119	18.48801
C	-15.37599	-3.765128
D	1.921168	0.248541
E	0.189174	-12.45799
F	-53.30667	-85.53895
G	203.8591	223.8022
H	-45.89806	-45.89806

である．エンタルピーを示す (7.8) 式をよくみると，熱容量の (7.7) を積分していることに気がつく．つまりエンタルピーの項で説明した (4.8) 式の応用である．また，定数項に $F - H$ と記述されているが，H はアンモニアの生成エネルギー ${H_f}^\circ = -45.90$ kJ/mol を引いていることがわかる．同様に，エントロピーを示す (7.9) 式をよくみると，エントロピーの定義を積分した (4.10) 式，または (5.9) 式，(5.11) 式の応用であることがわかる．

NIST には dG の資料提供はないが，上記の資料，また水素，窒素の資料を利用して，任意の温度の ΔG_{fT} を算出することができる．すなわち，任意の温度 T で

$$\Delta G_{fT} = \Delta H_{fT} - T\Delta S_T \tag{7.11}$$

がなりたつ．ΔH_{fT} は

$$\Delta H_{fT} = H_{fT\mathrm{NH_3}} - \frac{1}{2}H_{fT\mathrm{N_2}} - \frac{3}{2}H_{fT\mathrm{H_2}}$$

で計算でき，また ΔS_T は

$$\Delta S_T = S_{T\mathrm{NH_3}} - \frac{1}{2}S_{T\mathrm{N_2}} - \frac{3}{2}S_{T\mathrm{H_2}}$$

で計算できる．H_{fT} の計算であるが，アンモニアの生成エンタルピーに関しては前述のごとく係数 H に 0 を代入すればよい．また，水素，窒素に関しては NIST の資料に既に 0 と記述されている．水素および窒素の任意の温度 T での生成エンタルピーは定義より 0 である．水素および窒素の ΔG_{fT} であるが，自分から自分に対するエンタルピー，エントロピーの差，すなわち ΔH_{fT} および ΔS_T は 0 である．したがって，これらの生成自由エネルギーは 0 となる．

これまでの議論で $G(\xi)$ の進行度表示を $\Delta G(\xi)$ にすり替えてきたが，実は問題はない．例えば，

$$\Delta G_A = G_A - G_{A0}$$
$$\Delta G_B = G_B - G_{B0}$$

である．したがって，G は

$$G = G_A + G_B$$
$$= \Delta G_A + G_{A0} + \Delta G_B + G_{B0}$$

となり，初期状態の G_{A0} および G_{B0} が既知であれば ΔG_A と ΔG_B の式のまま計算できる．

実際の計算は GNUPLOT を利用すれば温度の条件による係数切替え，さらにグラフ表示まで容易にできる．このようにしてアンモニアの 450 ℃での条件で 1 気圧および 200 気圧の反応の進行度を求めた結果を図 7-5 に示す．図 7-4 と異なり，ΔG_{fT} は強くプラスの値を示すから反応はほとんど進行せず，18%の進行度が平衡点になっている．反応を加圧し，200 気圧になるとル・シャトルエの法則とおりに平衡点は右に移動することもわかる．窒素と水素ガスの化学反応は常温では平衡点は完全反応に近い．しかし，現実に反応速度は非常に遅く，常温では反応しない．一方，450 ℃では平衡点は低いが反応速度は早くなる．工業生産では，生成されたアンモニアを含む混合ガスを冷却すれば容易に液体アンモニアを抽出でき，また，残余となる水素，

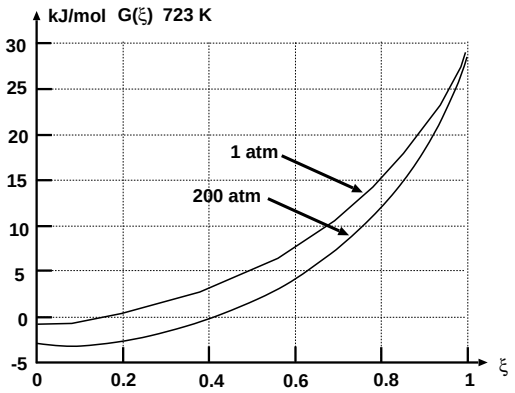


図 7-5 アンモニア生成反応の進行度 ξ 立て軸座標は 1 atm の進行度グラフを示す．200 atm では曲線の形だけを示し，立て軸は相対表示になっている．

窒素ガスは反応装置に再利用することができる．ハーバー・ボッシュ法はこのような熱力学の原理を利用して近代世界を築いたと思えば興味深くグラフを読み取ることができる．

有機化学や生化学領域の資料となると，NIST に多項式として掲載していない物質が数多くある．この場合標準状態のデータを参考にして目的となる温度の自由エネルギーを計算しなければならない．そこで，

$$dG = -SdT \tag{7.12}$$

から G を導出する方法を示す．化学反応であるから反応物の添字を $reac$，生成物の添字を $prod$ とすると，

$$dG_{reac} = -S_{reac}dT$$
$$dG_{prod} = -S_{prod}dT$$

の関係が成り立ち，

$$d(G_{prod} - G_{reac}) = -(S_{prod} - S_{reac})\,dT$$

である．この差を Δ で表すと，

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = -\Delta S$$

である．上式の ΔS を G の公式に代入すると，

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = \Delta H + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$$

と書ける．つまり S の項を消去し，G についての微分方程式を作成した．さらに両辺を T^2 で割り，整形すると，

$$-\frac{\Delta G}{T^2}+\frac{1}{T}\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p=-\frac{\Delta H}{T^2}$$

となる．上式の左辺について積の微分公式[1] を使うと，

$$\left(\frac{\partial(\Delta G/T)}{\partial T}\right)_p=-\frac{\Delta H}{T^2} \qquad (7.13)$$

と，ギブズの自由エネルギーの温度に関する式 (ギブズ– ヘルムホルツの式) が得られる．上式は

$$d(\Delta G/T)=-\frac{\Delta H}{T^2}dT$$

と読めるので，両辺を積分すると

$$\frac{\Delta G_2}{T_2}-\frac{\Delta G_1}{T_1}=-\int_{T_1}^{T_2}\frac{\Delta H}{T^2}dT$$

と書け，ΔG_1 の値と，ΔH が所定の温度範囲で定数とみることができるか，または温度の関数で表記できれば ΔG_2 の値は定まる．ΔH を定数とすると，

$$\frac{\Delta G_2}{T_2}=\frac{\Delta G_1}{T_1}+\Delta H\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right) \qquad (7.14)$$

となる．この公式は標準状態である 25 ℃のデータから 36 ℃のデータを推定するために好んでもちいられている．

(7.13) 式をもちいる例としてグルコースの 36 ℃での燃焼を挙げる．NIST で調べると $H^\circ=-2805.0$ kJ/mol，S° =209.19 J/mol と記述されているが ΔG° のデータがない．そこで復習を兼ねてグルコースの燃焼のパラメータを引き出すことにする．

$C_6H_{12}O_6$ を燃焼させるには $6O_2$ を要し，$6CO_2$ と $6H_2O$ が作成される．そこで $6O_2$ と $6CO_2$ の熱力学パラメータを求める必要が出てくる．

[1] 積の微分公式：$(\Delta G T^{-1})'=\Delta G' T^{-1}-T^{-2}\Delta G$

a) CO_2 の生成自由エネルギー ΔG_f

NIST には $H_f{}^\circ$ および S° は記述されているが ΔG_f がない．そこで ΔG_f を求める．

	C	+	O_2	→	CO_2
$H_f{}^\circ$	0		0		–393.51
S°	5.69		205.15		213.785

$$\begin{aligned}\Delta G_f{}^\circ &= \Delta H_f{}^\circ - \Delta S^\circ \\ &= (-393.51*1000)-(213.785 \\ &\quad -(5.69+205.15))*298 \\ &= -394387.610\end{aligned}$$

と計算でき，CO_2 の $\Delta G_f{}^\circ$ は–394.4 kJ/mol となる．

b) H_2O の生成自由エネルギー ΔG_f

	H_2	+	$\frac{1}{2}O_2$	→	H_2O (l)
$H_f{}^\circ$	0		0		–285.83
S°	130.68		205.15		69.95

$$\begin{aligned}\Delta G_f{}^\circ &= \Delta H_f{}^\circ - \Delta S^\circ \\ &= (-285.83*1000)-(69.95 \\ &\quad -(130.68+205.15/2))*298 \\ &= -237165.1\end{aligned}$$

と計算でき，H_2O の $\Delta G_f{}^\circ$ は–237.165 kJ/mol となる．

c) $C_6H_{12}O_2$ の生成自由エネルギー ΔG_f

$C_6H_{12}O_2$ の生成エンタルピーを Q として，

	$C_6H_{12}O_2$ +	$6O_2$	→ $6CO_2$	$+6H_2O$ (l)
$H_f{}^\circ$	Q	0	–393.51	–285.83
S°	210.3	205.15	213.785	69.95

と記述する．常に右辺–左辺が差であるから

$$\Delta H^\circ=-(393.51+285.83)*6-Q=-2805$$

したがって，Q=$H_f{}^\circ$=–1271.04 kJ/mol となる．改めて，$C_6H_{12}O_6$ の生成式を記述すると，

	6C +	$6H_2$ +	$3O_2$	→ $C_6H_{12}O_6$(s)
$H_f{}^\circ$	0	0	0	–1271.04
S°	5.69	130.68	205.15	210.3

となる．

$$\begin{aligned}\Delta G_f{}^\circ &= \Delta H_f{}^\circ - \Delta S^\circ \\ &= (-1271.04 * 1000) - (210.3 \\ &\quad - (6 * 5.69 + 130.68 * 6 + 205.15 * 3) \\ &\quad * 298 \\ &= -906475.7\end{aligned}$$

と計算でき，$C_6H_{12}O_6$ の $\Delta G_f{}^\circ$ は–906.475 kJ/mol となる．

グルコース燃焼自由エネルギーを $\Delta G^\circ[C_6H_{12}O_6]$ と記述すると，

$$\begin{aligned}\Delta G^\circ[C_6H_{12}O_6] &= 6\Delta G_f{}^\circ[CO_2] + 6\Delta G_f{}^\circ[H_2O] \\ &\quad - \Delta G_f{}^\circ[C_6H_{12}O_6]\end{aligned}$$

で計算できる．上式を展開すると，

$$\begin{aligned}\Delta G^\circ[C_6H_{12}O_6] &= 6\Delta H_f{}^\circ[CO_2] - 6TS[CO_2] \\ &\quad + 6TS[C] + 6TS[O_2] \\ &\quad + 6\Delta H_f{}^\circ[H_2O] - 6TS[H_2O] \\ &\quad + 6TS[H_2] + 3TS[O_2] \\ &\quad - 6\Delta H_f{}^\circ[C_6H_{12}O_6] - 6TS[C] \\ &\quad - 6TS[H_2] - 3TS[O_2] + 6TS[C_6H_{12}O_6] \\ &= 6\Delta H_f{}^\circ[CO_2] + 6\Delta H_f{}^\circ[H_2O] \\ &\quad - 6\Delta H_f{}^\circ[C_6H_{12}O_6] - T(6S[CO_2] \\ &\quad + 6S[H_2O] - 6S[O_2] - S[C_6H_{12}O_6])\end{aligned}$$

となる．これまで得られた値を元にして実際に計算すると，

$$\begin{aligned}\Delta G^\circ[C_6H_{12}O_6] &= 6 * (-394.4) + 6 * (-237.2) - (-906.5) \\ &= -2883.1\end{aligned}$$

となり，一般に公表されている値になる．

このことから物質の生成反応は右辺の生成物に対して，左辺の基質を $\Delta H_f{}^\circ = 0$ となる元素または基本分子に分解した反応式を作成することが重要である．また，一般化学反応の ΔG° の計算にエンタルピーやエントロピー計算は不要で，各構成成分の $\Delta G_f{}^\circ$ は分子量計算のように各構成分子の $\Delta G_f{}^\circ$ の総和で求められる．

少し回り道になったが，(7.13) 式を利用して標準状態と異なる 37 ℃の環境でのグルコースの燃焼の自由エネルギーを計算する．グルコースの 25 ℃のエンタルピーは–2805.0 kJ/mol であり，その燃焼の自由エネルギーは –2879 kJ/mol が知られている．

$$\begin{aligned}\frac{\Delta G_2}{310} &= \frac{(-2879)}{298} + (-2805)\left(\frac{1}{310} - \frac{1}{298}\right) \\ &= -2881.9\end{aligned}$$

となり，–2879 kJ/mol より少し値が上昇することがわかる．

表 3　アンモニア生成に関する物性表 (バロー物理化学より抜粋)

	$\frac{1}{2}N_2(g)$	+	$\frac{3}{2}H_2(g)$	→	$NH_3(g)$	H_f° (kJ)	G_f° (kJ)
H_f° (kJ)	0		0			-46.1	-16.5
$H_{1000} - H_{298}$ (kJ)	21.46		20.69		32.6	-55.2	61.9
$H_{3000} - H_{298}$ (kJ)	92.74		88.74		174.2	-51.4	296.3
S° (J/K)	191.68		130.68		192.5		
S_{1000} (J/K)	228.17		166.22		246.3		
S_{3000} (J/K)	266.90		202.89		321.7		

8. 開いた系の熱力学

これまでの議論では，系の成分に変化はなく，分子の数も変化しないと仮定して，いわゆる閉じた系として取り扱ってきた．しかし，分子数が 2 倍になると自由エネルギー G も 2 倍になる．この考え方を拡張し，1 モルあたり (1 分子あたり) の自由エネルギーを定義したのが化学ポテンシャル μ である．1 分子あたりの自由エネルギーを考えると，これまで議論してきた熱力学パラメータに加えて，重力ポテンシャルや電場などの分子を取り巻く物理的なエネルギーを合わせて議論できるようになる．それではさっそく，開いた系の熱力学を基本原理から拡張してみよう．

1) 化学ポテンシャル μ, $\tilde{\mu}$ の導入

熱力学の第一法則を記述すると，

$$dU = dQ + dW$$

であった．開いた系では，dW の仕事は体積増加分 $-pdV$ に加えて，全部で s 種の分子を加えることになる．i 番目の種類の化学ポテンシャルを μ_i，またその分子数の変化量を dn_i とすると，全体の内部エネルギーは

$$dU = dQ - p\,dV + \sum_{i=1}^{s} \mu_i dn_i$$

と記述できる．

系が平衡状態を維持していると仮定して，第二法則 $dQ = TdS$ を適応すると，

$$dU = TdS - p\,dV + \sum_{i=1}^{s} \mu_i dn_i \quad .$$

エンタルピーの定義は $H = U + pV$ であるから，両辺を微分し，上記の dU を代入すると，pdV は消去されて，

$$dH = TdS + Vdp + \sum_{i=1}^{s} \mu_i dn_i$$

となる．G の定義は $G = H - TS$ であるから，両辺を微分し，dH を代入すると，最終的に，

$$dG = Vdp - SdT + \sum_{i=1}^{s} \mu_i dn_i \qquad (8.1)$$

となる．つまり G は $G(p, T, n)$ の関数となる．

もし，系の構成分子数に変化がなければ，$dn_i = 0$ であるから，(8.1) 式は

$$dG = Vdp - SdT$$

となり，前項で求めた理想気体の自由エネルギーの解 (7.1) 式と一致する．つまり (8.1) 式は (7.1) 式の拡張版である．

また，定温，定圧条件を設定すると，$dT = 0, \quad dp = 0$ であるから，(8.1) 式は

$$dG = \sum_{i=1}^{s} \mu_i dn_i$$

となる．両辺を積分すると，

$$G = \sum_{i=1}^{s} \mu_i n_i$$

をえる．つまり，成分 i の化学ポテンシャル μ_i とは定温，定圧条件のもとでは，系に物質 i の 1 モル当りの追加に必要な自由エネルギーを意味する．

μ は 1 モルあたりのギブズの自由エネルギであるから，系を 1 モル，1 種類の理想気体で，熱力学的環境以外に物理的な環境がないと仮定すると，(7.5) 式を参考にして，

$$\mu = \mu^{\circ} + RT \ln p \qquad (8.2)$$

となる．ただし，μ° は 1 モルの理想気体の G° と同じである．つまり前項で述べた dG の議論はそのまま μ で置き換えることができ，さらに G の特性をもちいて，系を取り巻く物理的環境 (外力) も合わせて議論ができる．

一般に化学ポテンシャルに物理的環境を加えた場合の表示法は，μ ではなく $\tilde{\mu}$ で区別する．

$$\tilde{\mu} = \mu^{\circ} + RT \ln p + \underline{\text{物理的ポテンシャル}} \qquad (8.3)$$

物理的ポテンシャルには，分子に質量が存在するために，一般的な (重力や遠心力，表面張力

など) 重力場が考えられ，また分子にイオン電荷が含まれる場合には電場や磁場が考えられる．

なぜ本来の化学ポテンシャルに物理的ポテンシャルが加算できるかというと，μ はモルあたりの G であり，また，$G = H - TS$ である．H は内部エネルギー U にその系がもつ外部仕事 PV を加算した．その外部仕事に，例えば，位置のエネルギーを示す mgh などの物理的ポテンシャルを加えただけのことであるから，不思議でもなんでもない．さらにいえば，化学反応は分子間結合を切断し，また再結合を行って新しい分子を作成する．これには熱が伴うから H に関係し，TS に関与する．μ° または G° の値が各分子で異なるのは至極当然のことである．

以下に物理的環境を組み合わせた化学ポテンシャルの使用例を紹介する．

2) 気圧の高度による影響

高い山に登ると気圧が低下することが知られている．それは空気の分子に質量があり，地球の引力で空気が地表に引き寄せられているためである．化学ポテンシャル $\tilde{\mu}$ は熱力学的環境と物理的環境を併せもって議論できるので，高度と気圧との関係を $\tilde{\mu}$ をもちいて検討しよう．

大気の成分を 1 種類，また理想気体に従うものと仮定し，1 モルの質量を M とし，高度を h，重力の加速度を g とすると，その化学ポテンシャルは

$$\tilde{\mu}(h) = \mu^\circ + RT\ln p + \underline{Mgh} \qquad (8.4)$$

と書ける．つまり，種々の環境における実際の化学ポテンシャルは，上式のアンダーラインが示すように，分子運動そのものが持つ化学ポテンシャルに物理的な分子の位置のエネルギーを加算すればよい．

この考え方の基本原理は，関数 $\tilde{\mu}(h)$ が地表の全ての大気層で平衡状態であるならば，

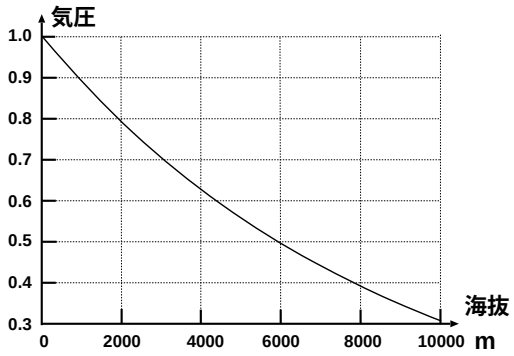


図 7 高度と気圧との関係
空気は地球の引力に引かれて地表に存在する．海抜 0 m より 10000 m までの気圧を計算した．気圧の単位は atm で表示している．

$$\tilde{\mu}(h) = \text{一定}$$

である必要がある．そうでなければ大気の層の間で $\Delta\tilde{\mu} = 0$ が成り立たず，常に風が吹き回り，エネルギーを消耗する．しかしいずれはそのエネルギーも枯渇して平衡状態に落ち着く．つまり，(8.3) 式の h が増加すれば，第 3 項が増え，その分第 2 項が減少しなければならないと推察できる．

ここまで準備すればこの問題を解くのは容易である．高度 h_0 と高度 h_1 の化学ポテンシャルは常に等しいので，

$$\mu^\circ + RT\ln p + Mgh_0 = \mu^\circ + RT\ln p + Mgh_1$$

である．μ° を消して整理すると

$$RT\ln\frac{p_1}{p_0} = -Mg(h_1 - h_0)$$

海面を $h_0 = 0$，その気圧 $p_0 = 1$ 気圧 として，p_1 について解くと，

$$p_1 = \exp\left(-\frac{Mgh_1}{RT}\right)$$

となり，海面では $h_1 = 0$ だから，$p_1 = 1$ となり，h_1 の増加と共に指数関数的に気圧が低下していくことがわかる．

それではエベレスト山頂での気圧を計算してみよう．単位は MKS を使用する．酸素の分子

量は 32，窒素の分子量は 28 だから 1 モルの空気の分子量は $0.2 \times 32 + 0.8 \times 28 = 28.8$ となる．海面の温度を 25 ℃とすると，$T = 25 + 273 = 298$ K である．エベレスト山頂の高さは $8,844.43m$ であり，R をジュールで示すと $R = 8.31447\mathrm{JK^{-1}mol^{-1}}$ であるから，エベレスト山頂での気圧 p_1 は

$$p_1 = \exp\left(-\frac{0.0288 \times 9.807 \times 8844.4}{8.31447 \times 298}\right) = 0.365 \text{ 気圧}$$

と計算できる．実際は 0.332 気圧程度であり，温度の影響を無視したために気圧は少し高めに計算される．図 7 に海抜 0 m より 10000 m を横軸に気圧 (atm) を縦軸にして気圧の変化を表示している．

さらに，酸素の分子量と窒素の分子量を比較すると，酸素の方が重たい．したがって，地表で 20%の酸素濃度があっても，エベレスト山頂では窒素に比べて酸素の方が下に沈んでいることが予想される．空気の平均分子量ではなく，個別に計算すると，1 気圧で窒素 100%のガスはエベレスト山頂では 0.375 気圧になり，1 気圧で酸素 100%のガスはエベレスト山頂では 0.326 気圧と計算される．したがって，酸素含有比率は 0.2 ×.3262/(0.2 ×.3262+0.8 × 0.375)=0.1786 となり，約 18%である．気圧を掛けると，0.1786 × 0.365 × 760=49.5 mmHg であり，37 ℃の飽和水蒸気圧 47 mmHg と大差ない．したがって，酸素マスク無しに生存するには，$PaCO_2$ が 27 mmHg になるほどの過換気状態であることが Guyton の生理学書に記載されている．

3) 水の蒸気圧曲線

水の蒸気圧曲線は前項で G をもちいた概念で述べたが，μ の概念で再度説明する．といっても，モルあたりの G は μ であるから，式は G を μ に変更するだけである．水蒸気と液体が平衡であるから，液体と水蒸気の化学ポテンシャルを $\mu(l)$，$\mu(g)$ で示すと，

$$\mu(l) = \mu(g) \tag{8.5}$$

である．また，

$$\mu(l) = -237.14 \text{ kJmol}^{-1}$$
$$\mu(g) = -228.58 \text{ kJmol}^{-1} + RT \ln p$$

と記述できる．各数値に対応する意味は $\Delta G_f{}^\circ = \mu^\circ$ と置いている．実際上の p の計算は 7 章 2 節 a で示した G による同じ方法で求められる．留意すべき点は，同一モルに対して等号が成り立つこと，また液体と水蒸気の標準化学ポテンシャルを間違えないこと，そして水蒸気は理想気体とみなして，膨脹の仕事量 $RT \ln p$ の項を加えているが，液体は膨脹しないと仮定し，標準状態での $\mu_l{}^\circ$ のみで済むことである．

(8.5) 式の成り立つ理由は，水のポテンシャルを $\mu(l)$，水蒸気のポテンシャルを $\mu(g)$ として水と水蒸気が共存している状態を想定する．水のモル数を n_l，水蒸気のモル数を n_g として全体のモル数 $n = n_l + n_g$ は変化しない．従って，一方が増えると一方が減るので，

$$dn_l + dn_g = 0$$

が成り立つ．また，ギブズの自由エネルギーの変化 dG は (8.1) 式より，

$$dG = -SdT + Vdp + \mu(l)\, dn_l + \mu(g)\, dn_g$$

である．温度，圧力一定での平衡状態は $dG = 0$ より，

$$\mu(l)\, dn_l + \mu(g)\, dn_g = 0$$

また，$dn_l = -dn_g$ を代入すると，

$$(\mu(l) - \mu(g))dn_g = 0$$

となり，平衡状態での両者の化学ポテンシャルは等しくなくてはならない．

この例からもわかるように，大気の元で小量の水の入ったビンに蓋を締めると，ビンの中の

水蒸気が平衡状態になれば，気相の全圧力は必ず大気圧より上昇する．その理由は，気相は水分子にとって真空膨張と同じ状態であり，大気圧に全く干渉されず、水分子のエントロピーが最大値まで増大するためである．ドルトンの分圧の法則の拡大解釈ともいえる．エタノールやベンジンの蓋を開ける時に，ポンと音がするのもこの理由である．

4) ラウールの法則

ラウールの法則とは純溶媒に溶質を加えると溶媒の蒸気圧が低下し，しかも溶質の性質に関係なく加えた溶質の分子数 (濃度) に比例するという現象である．つまり蒸気圧が低下し，100 ℃ で 1 気圧にならず，沸点は上昇する．同様に凝固点の温度も低下する．

この法則の説明には 2 種類以上の構成成分が必要であるから，(8.5) 式を拡張して，i 種のポテンシャルの平衡を記述すると，

$$\mu_i(l) = \mu_i(g) \tag{8.6}$$

となる．理想気体の化学ポテンシャルは (8.2) 式により，

$$\mu_i(g) = \mu_i^*(g) + RT\ln p_i \tag{8.7}$$

である．μ_i^* は理想気体の標準化学ポテンシャルを示す．p_i は系の i 成分の分圧で気圧または bar が単位となる．

また，理想溶液の化学ポテンシャルは，同様にして，

$$\mu_i(l) = \mu_i^o(l) + RT\ln x_i \tag{8.8}$$

である．μ_i^o は理想溶液の標準化学ポテンシャルを示す．x_i は系の i 成分のモル分率で，

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^{s} n_i}$$

となる．もし純粋の水だけであれば $1l$ の水は $1000/18{=}55.5$ モルであるから，そのモル分率は $55.5/55.5{=}1$ となる．気液平衡では (8.6) 式と (8.7) 式は等しいので，$x_i = 1$ を代入して，

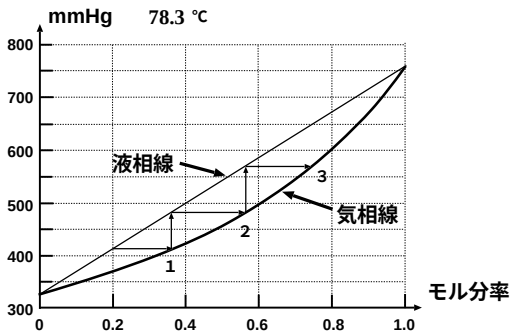


図 8-1 水とエタノールとの気液平衡
水とエタノールの混合溶液，78.1 ℃，横軸モル分率 1.0 は純粋のエタノール，0 は純粋の水を示す．モル分率 0.2 の溶液の気相は 0.35 の蒸気になり，ポイント 1 に示す．図では 3 回の蒸留を繰り返し，0.75 の濃度に濃縮される．特に液相線と気相線を結ぶ水平線を平衡連結線とよぶ．気相線の計算は補遺 1 参照．

$$\mu_i^*(g) + RT\ln p_i = \mu_i^o(l)$$

となる．上式が前項で示した水の蒸気圧曲線の求め方の原理である．純粋物質の蒸気圧 ${p_i}^o$ は

$$\ln {p_i}^o = \frac{\mu_i^o(l) - \mu_i^*(g)}{RT}$$

で求められる．したがって，溶液など純物質にならない場合，溶液 i のモル分率は $x_i < 1$ であることを考慮し，また，その蒸気圧 p_i は全ての温度 T に対して上式が成り立つことを利用して，

$$p_i = {p_i}^o x_i \tag{8.9}$$

で求められる．これをラウールの法則という．理由は溶液濃度をモル分率で表していることを考えれば容易にわかる．純溶媒に不純物 x が混入すると，その蒸気圧は，

$$p_i = {p_i}^o(1-x) \tag{8.10}$$

となって低下することも理解できる．これが沸点上昇，凝固点低下の原因である．

次は水とエタノールなど 2 種類の混合溶液を考える．水の添字を w，エタノールの添字を a とすると，全圧 p は

$$p = {p_a}^o x_a + {p_w}^o x_w$$

で求められる．x_a, x_w はそれぞれエタノール，水のモル分率であるから，$x_w = 1 - x_a$ となり，これを上式に代入すると，

$$p = {p_a}^o x_a + {p_w}^o(1 - x_) = {p_w}^o + ({p_a}^o - {p_w}^o)x_a$$

となる．一方蒸気相のモル分率を x' で表すと，

$$p_a = px'_a,\ \ p_w = px'_w$$

で表せる．x'_a は

$$x'_a = \frac{p_a}{p} = \frac{{p_a}^o x_a}{{p_a}^o x_a + {p_w}^o x_w}$$

となる．上式分母分子の ${p_a}^o$ を割ると，

$$x'_a = \frac{1}{x_a + ({p_w}^o/{p_a}^o)x_w} x_a$$

となる．エタノールの沸点[1]は水より低いために ${p_w}^o/{p_a}^o < 1$ となり，上式の分母は 1 以下になる．したがって $x'_a > x_a$ が成り立ち，液相よりも気相のエタノール濃度が高くなる．この気相の混合ガスを採取，液化を繰り返すことにより図 8-1 に示すように純度の高いエタノールを抽出することができる．

5) 凝固点降下と沸点上昇

溶媒 a に不揮発性溶質 b を溶かすと溶媒本来の氷点が低下する．溶液が理想溶液とすると，凝固点の温度 T において氷は純粋の溶媒の固体となるので，以下のポテンシャル式が成り立つ．ただし，${\mu_a}^o(s)$ は溶液の氷 (個体) の化学ポテンシャル，${\mu_a}^o(l)$ は溶媒の標準化学ポテンシャル，x_a は溶媒のモル分率であり，希薄溶液であるから溶液の氷と溶媒の氷の化学ポテンシャルは変わらないものとする．

凝固点降下や沸点上昇の温度は前述のラウールの法則で説明出来ているが，さらに溶媒の溶解熱や蒸発熱をもちいて，その温度差を示す式を導き出そう．

$${\mu_a}^o(s) = \mu_a(l) = {\mu_a}^o(l) + RT\ln x_a$$

上式より，

$$\ln x_a = \frac{{\mu_a}^o(s) - {\mu_a}^o(l)}{RT}$$

をえる．さらに $\ln x_a$ を温度 T で微分すると，

$$\left(\frac{d}{dT}\ln x_a\right)_p = \frac{1}{R}\left\{\frac{d}{dT}\left[\frac{{\mu_a}^o(s) - {\mu_a}^o(l)}{T}\right]\right\}_p \tag{8.11}$$

となる．

ギブズ–ヘルムホルツの式，(7.12) 式．

$$-\frac{\Delta H}{T^2} = \left\{\frac{\partial}{\partial T}\left[\frac{\Delta G}{T}\right]\right\}_p$$

を参照すると，上式右辺の微分項は

$$\frac{d}{dT}\left[\frac{{\mu_a}^o(s) - {\mu_a}^o(l)}{T}\right] = -\frac{\Delta {H_{\mathrm{f}}}^o}{T^2}$$

と読める．ただし $\Delta {H_{\mathrm{f}}}^o$ は溶媒 a の融解熱 (水では 6008 J/mol) である．上式を (8.10) 式に代入して書き直すと，

$$d\ln x_a = \frac{\Delta {H_{\mathrm{f}}}^o}{RT^2}dT \tag{8.12}$$

となるので，両辺を積分すると，左辺は，希薄溶液を考慮して，

$$\int_0^{\ln x_a} d\ln x_a = \ln x_a = \ln(1 - x_b) \fallingdotseq -x_b \tag{8.13}$$

となる．右辺は，

$$\frac{\Delta {H_{\mathrm{f}}}^o}{R}\int_{{T_{\mathrm{f}}}^o}^{T_{\mathrm{f}}} \frac{1}{T^2}dT = \frac{\Delta {H_{\mathrm{f}}}^o}{R}\left(\frac{1}{{T_{\mathrm{f}}}^o} - \frac{1}{T_{\mathrm{f}}}\right)$$

$$= \frac{\Delta {H_{\mathrm{f}}}^o}{R}\frac{(T_{\mathrm{f}} - {T_{\mathrm{f}}}^o)}{{T_{\mathrm{f}}}^o T_{\mathrm{f}}} \fallingdotseq -\frac{\Delta {H_{\mathrm{f}}}^o \Delta T_{\mathrm{f}}}{R({T_{\mathrm{f}}}^o)^2} \tag{8.14}$$

となる．ただし，${T_{\mathrm{f}}}^o$ は溶媒が純溶媒，すなわち $x_a = 1$ のときの凝固点温度 (水では 273.15 K) を示し，ΔT_{f} は凝固点降下温を示す．(8.12) 式と (8.13) 式を組み合わせると，

$$\Delta T_{\mathrm{f}} \fallingdotseq \frac{R({T_{\mathrm{f}}}^o)^2}{\Delta {H_{\mathrm{f}}}^o} x_b = K_{\mathrm{f}} m_b \tag{8.15}$$

[1] エタノール沸点：78.35 ℃，その温度での水の飽和水蒸気圧は 328 mmHg

となる．m_b を重量モル濃度，M_a を溶媒の分子量とすると，

$$K_{\mathrm{f}} = \frac{R(T_{\mathrm{f}}{}^o)^2 M_a}{\Delta H_{\mathrm{f}}{}^o \times 1000} \tag{8.16}$$

であり，K_{f} をモル凝固点降下定数 (水では 1.858) とよぶ[1]．例えば 0.1 Mol 溶液であれば 0.185 ℃ の凝固点低下となる．海水を 3.5% NaCl 溶液と仮定するとその凝固点は -2.2 ℃になる．

同様の方法で沸点上昇も求められ，ΔT_{b} を沸点上昇度，${T_{\mathrm{b}}}^o$ は純溶媒の沸点 (水では 373.15 K)，${H_{\mathrm{b}}}^o$ は沸点における蒸発熱 (水では 40593 J/mol) とすると，

$$\Delta T_{\mathrm{b}} \fallingdotseq \frac{R({T_{\mathrm{b}}}^o)^2}{{\Delta H_{\mathrm{b}}}^o} x_b = K_{\mathrm{b}} m_b \tag{8.17}$$

となる．そして，K_{b} はモル沸点上昇定数と呼ばれ，

$$K_{\mathrm{b}} = \frac{R(T_{\mathrm{b}}{}^o)^2 M_a}{\Delta H_{\mathrm{b}}{}^o \times 1000} \tag{8.18}$$

であり，水ではその値は $0..5133$ となる．

一般にいわれている浸透圧計は凝固点降下度を測定し，溶液の分子数を計る装置である．溶媒分子のみを通過させる半透膜で生じる圧差を測定する装置ではない．また，沸点上昇方式はメタノールやエタノール濃度の測定など揮発性溶液の測定に利用されている．両者ともラウールの法則の応用であり，溶質が溶媒に溶けこむことにより溶媒のモル分率の低下が凝固点低下や沸点上昇の原因になっている．

6) 浸透圧

溶媒分子は通過するが，溶質分子は通過できない半透膜で水槽を分画し，一方に溶媒のみ，他方には溶質を溶かした溶液を注入する．すると膜の間で静水圧が生じる．この静水圧を浸透圧というが，その発生原因は，溶液側は溶質が溶媒に溶けこむために溶媒濃度が低下する．したがって，濃度の薄い溶媒側に濃度の濃い溶媒が浸透しようとする力 (浸透圧) が発生する．浸透圧は熱力学の第二法則に従った自然の摂理である．

化学ポテンシャルは分子 1 個づつに作用する静止の位置エネルギーから生まれた概念であったことを思い出してほしい．また，それは外部の気圧もポテンシャルとして作用する．従って，系に外圧を含めた化学ポテンシャルを $\overline{\mu}$，溶媒相を I，溶液相を II とし，溶媒のモル分率を x とすると，

$$\begin{aligned}\tilde{\mu}_A{}^I &= {\mu_A}^\circ + RT \ln {x_A}^I + p^I {\overline{V}_A}^I \\ &= {\mu_A}^\circ + RT \ln {x_A}^{II} + p^{II} {\overline{V}_A}^{II} = \tilde{\mu}_A{}^{II}\end{aligned}$$

となる．溶媒の標準化学ポテンシャルは一致，また各相での溶媒の部分分子容 (モル濃度) $\overline{V}_A$ はほぼ等しい．すなわち，

$$\overline{V}_A{}^I \simeq \overline{V}_A{}^{II} = \overline{V}_A$$

であるから，

$$p^{II} - p^I = \frac{RT}{\overline{V}_A} \ln \frac{{x_A}^I}{{x_A}^{II}}$$

となる．純溶媒では活量 ${a_A}^I = 1$ であり，浸透圧を Π とすると，

$$\Pi = p^{II} - p^I = -\frac{RT}{\overline{V}_A} \ln {x_A}^{II}$$

となる．溶質のモル分率を x_B とすると，

$$\Pi = -\frac{RT}{\overline{V}_A} \ln(1 - x_B)$$

となり，溶液濃度が薄いとき ($x_B \ll 1$)，溶質のモル濃度を m_B とすると，

$$\ln(1 - x_B) \fallingdotseq -x_B$$

と近似できるから，

$$\Pi \fallingdotseq \frac{RT}{\overline{V}_A} x_B = \frac{RTM_A}{1000} m_B$$

となり，溶液の濃度と浸透圧が比例する (ファントホッフの法則)．

[1] モル分率：$x_b = m_b/(1000/M_a + m_b) = M_a m_b/(1000 + M_a m_b) \fallingdotseq M_a m_b/1000$

上記のファントホッフの法則と，理想気体の法則 $pV = nRT$ が似た式になるのは，近似解が偶然一致するだけである．原理と導き出し方が全く違うことを認識してほしい．浸透圧を示す Π は溶媒の静水圧を意味するものであって，溶質分子の分子運動を意味するものではない．それを区別するために，浸透圧には p ではなく，Π をもちいて表している．

一般に溶媒 a に静水圧 p が負荷されたときの化学ポテンシャルは

$$\tilde{\mu}_a = {\mu_a}^\circ + RT \ln x_a + p\overline{V}_a$$

と記述される．x_a はモル分率であるから，純溶媒であれば $x_a = 1$ となる．$\overline{V}_a$ は分子容と呼ばれ，溶媒分子が 1 モルの体積を示す．水であれば 18 g であるから 18 cm^3 である．

上式の第 3 項が，なぜ圧力×体積となるかというと，それはエネルギー (仕事) を表しているからであり，化学ポテンシャル $\tilde{\mu}$ に加算しても問題はない．化学ポテンシャルは 1 モルあたりのギブズの自由エネルギーであり，また見方を変えると，1 分子あたりの自由エネルギーになる．分子そのものの運動エネルギーは RT で示しているが，それとは別に，系に加わった静水圧の運動範囲は $\overline{V}_a$ となる．分子レベルでの運動範囲はアボガドロ数 N で割れば容易に得られる．

このように式を眺めると，理想気体の状態方程式で pV は分子の運動量とその運動範囲を表し，nRT は分子数と温度による活動力を表している．状態方程式は決して暗記するものではなく，その成立ちを考えれば興味が得られる．

溶質 x_B は希釈溶液であればモル濃度をそのまま利用できるが，ある程度濃度が濃くなると溶質の分子間結合が無視できず，x_B の代わりに活動度 a_B で計算しなくてはならない．例えば 0.9%の生理食塩水では，実際の濃度に 0.93 倍を掛けた数値が浸透圧になり，凝固点降下の温度として反映する．活動度はイオンについては無視できず，特に弱酸や弱アルカリでは強く作用する．

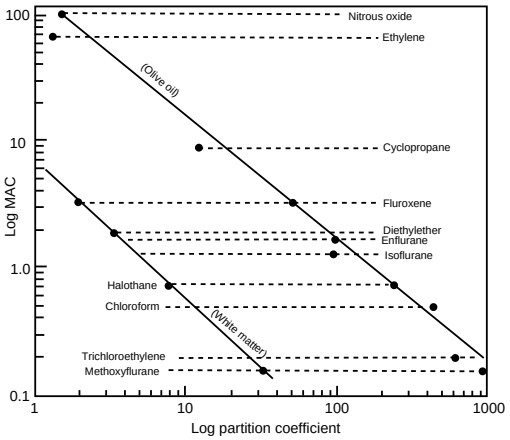


図 8-2 麻酔薬の分配係数と麻酔の力価
Morgan & Mikhail: Clinical Anesthesiology, 1992. より改変

同様に気体の分圧についても p_i ではなく，フィガシティと呼ばれる f_i で実測定をしなければならない．細胞膜はイオン，グルコースなど非脂溶性部室は通過しないため，細胞容積に浸透圧は重要な役割をはたす．毛細血管壁はタンパクなど高分子は通過しないから膠質浸透圧が循環維持に重要な役割をはたす．

7) 分配平衡と分配係数

水と油はまじりあわないが溶質の中には水溶性と脂溶性の両者を兼ね備えるものがある．麻酔薬はその代表的な存在で分配係数は良く知られている．化学ポテンシャルで分配平衡は，${\mu_I}^\circ, {\mu_{II}}^\circ$ をそれぞれの相における標準化学ポテンシャル，モル分率を x とすると，

$${\mu_I}^\circ + RT \ln x^I = {\mu_{II}}^\circ + RT \ln x^{II}$$

で表せる．従って分配係数 K は，

$$K = \exp \frac{{\mu_I}^\circ - {\mu_{II}}^\circ}{RT} = \frac{a^{II}}{a^I}$$

となり，各相の濃度を測定すれば分配係数より標準化学ポテンシャルが求められる．今から 100 年以上前に Obarton と Meyer が独立して吸入麻酔薬の力価と Oil/Gas 分配係数の関係を発見した現象は有名である (図 8-2 参照)．

8) 沈降平衡

メスシリンダーに色の付いた粒子の溶液を流し込むと，当初は均一な濃度であるが次第に上方の粒子が沈降し，下に行くほど濃度が濃くなって一定の濃度勾配で平衡に達する．この濃度勾配は重力化学ポテンシャルで表すことができる．粒子は溶媒による浮力を考慮しなければならないから，溶媒の密度を ρ，分子の体積を $\overline{v}$，分子量を m，アボガドロ数を N とすると，溶媒中での見かけの重さ M は，

$$M = Nm(1 - \rho\overline{v})$$

で表される．従って重力の加速度を g，基準の高さを z^0，任意の高さを z とすると重力ポテンシャルは Mgz で表せ，

$$\mu_i{}^0 + RT\ln x_i + Mgz = \mu_i{}^0 + RT\ln x_i{}^0 + Mgz^0$$

が成り立つ．但し，$x_i{}^0$ は基準点のモル分率，x_i は高さ z のモル分率で，モル分率は濃度と同じと考えてよい．与式をよく見ると，重力ポテンシャルが増えるほど濃度が下がっている．従って与式から高さの変化の濃度分布は，

$$x_i = x_i{}^0 \exp\left\{-\frac{Mg(z - z^0)}{RT}\right\}$$

となり，粒子の濃度はシリンダーの底の濃度を $x_i{}^0$ として，高くなるに従って指数関数的に薄くなる．遠心分離器を利用する場合は gz の代わりに回転半径 r，角速度 ω を利用して $\omega^2 r$ を代入すればよい．また蔗糖密度勾配などで溶媒の ρ を変化させてから，遠心分離すると特定の分子だけをスペクトルで分離することもできる．

9) イオン化しない化学平衡

アンモニアの平衡反応は前章の自由エネルギーの応用で述べたが，化学ポテンシャルを利用して再度説明する．アンモニア，窒素，水素が理想気体と仮定すると，(8.2) 式を利用して，

$$\begin{aligned}\mu_{NH_3} &= \mu^\circ{}_{NH_3} + RT\ln p_{NH_3}\\ \mu_{N_2} &= \mu^\circ{}_{N_2} + RT\ln p_{N_2}\\ \mu_{H_2} &= \mu^\circ{}_{H_2} + RT\ln p_{H_2}\end{aligned} \qquad (8.19)$$

で表される．

ここで，N_2 が dn だけ右へ反応すると，H_2 は $3dn$ が対応し，NH_3 が $2dn$ 生成される．従って系全体の化学ポテンシャルの変化は，

$$\begin{aligned}d\mu &= 2dn\mu_{NH_3} - (dn\mu_{N_2} + 3dn\mu_{H_2})\\ &= \{2\mu_{NH_3} - (\mu_{N_2} + 3\mu_{H_2})\}dn\end{aligned}$$

となる．平衡状態では $d\mu = 0$ であるから，

$$2\mu_{NH_3} = \mu_{N_2} + 3\mu_{H_2}$$

の関係がなり立つ．ここで各成分のモル当り自由エネルギーを代入すると，

$$\begin{aligned}2(\mu^\circ{}_{NH_3} + RT\ln p_{NH_3}) = (\mu^\circ{}_{N_2} + RT\ln p_{N_2})\\ + 3(\mu^\circ{}_{H_2} + RT\ln p_{H_2})\ .\end{aligned}$$

また，$\Delta\mu^\circ = 2\mu^\circ{}_{NH_3} - (\mu^\circ{}_{N_2} + 3\,\mu^\circ{}_{H_2})$ とおくと，

$$\begin{aligned}\Delta\mu^\circ &= -RT\{2\ln p_{NH_3} - (\ln p_{N_2} + 3\ln p_{H_2})\}\\ &= -RT\ln\frac{[p_{NH_3}]^2}{[p_{N_2}][p_{H_2}]^3}\\ &= -RT\ln K_p\end{aligned} \qquad (8.20)$$

というわけで，G を μ に書き換えるだけで理論に変化はない．また，成書には G° の代わりに μ° が記載されているときもあるが，同じものと解釈してよい．それでは μ を含む化学反応にどのようなメリットがあるかというと，イオン反応など，外部ポテンシャルが作用する場合に威力を発揮する．

(つづく)

第 23 回日本麻酔・集中治療テクノロジー学会
プログラム・抄録集

会長： 野坂修一（滋賀医科大学麻酔科学教室）
会期： 2005 年 12 月 3 日（土）
会場： ピアザホール
滋賀県大津市浜大津

第 23 回日本麻酔・集中治療テクノロジー学会プログラム

開会の辞 9：55 － 10：00

一般演題 110：00 － 10：45
座長：杵淵嘉夫（東海大学大学院開発工学研究科）

1. 電子機器の滅菌処理に対する耐久性の検討
   斎藤智彦（独立行政法人国立病院機構南岡山医療センター）他
2. 1 チップ計測用 IC による心電図計測
   田中義文（京都府立医科大学麻酔科）
3. 大動脈・橈骨動脈間における血管弾性率変化の計測とその血圧波形に与える影響
   伊藤真也（東海大学大学院開発工学研究科）他

一般演題 2 10：50 － 11：50
座長：上農喜郎（兵庫医科大学麻酔科学）

4. 直接動脈圧測定における血圧波形の補正
   嶋田勝斗（埼玉大学大学院理工学研究科）他
5. 可変容量ダイオードを用いた大動脈・橈骨動脈間圧脈波伝搬のシミュレーション
   長谷川晋也（東海大学大学院開発工学研究科）他
6. 近赤外光を用いた経皮的血糖連続モニタリングの試み
   石川岳彦（北海道大学大学院医学研究科侵襲制御医学講座）他
7. TTL ならびに ASL5000 モデル肺の比較検討
   桑迫勇登（昭和大学医学部麻酔科学講座）他

総会 11：55 － 12：15

特別講演 13：15 － 14：15
「電子タグと医療－その現状と将来展望－」
司会：野坂修一（滋賀医科大学麻酔科）
講師：近藤克幸（秋田大学医療情報部）

一般演題 3 14：20 － 15：05
座長：森 隆比古（大阪府立急性期・総合医療センター麻酔科）

8. MVOR 自動麻酔記録と Pocket PC, HIS との連動について
   尾崎 眞（東京女子医科大学麻酔科学）他
9. 滋賀医大の麻酔記録と電子台帳
   瀬戸倫義（滋賀医科大学麻酔科）他
10. JSA 麻酔台帳 2006 バージョンの新機能とロードマップ
    讃岐美智義（日本麻酔科学会安全委員会偶発症例調査ワーキングカレープ）他

一般演題 4 15：10 － 15：55
座長：安本和正（昭和大学麻酔科学）

11. DVD 時代のビデオ喉頭鏡映像記録と整理方法
    岩瀬良範（埼玉医科大学麻酔学教室）他
12. 日本麻酔科学会のソフトウェア作品のアクセス
    諏訪邦夫（帝京大学八王子キャンパス）

13. **プログツールのコンテンツマネージメントシステム（CMS）としての応用ー JSTA 博物館ー**
    讃岐美智義（県立広島病院麻酔集中治療科）
14. **麻酔科電子カルテに対する統一提言**
    浅山　健

閉会の辞　15：55 ー 16：00

電子タグと医療　－その現状と将来展望－

近藤 克幸　秋田大学医学部附属病院 医療情報部

電子タグは，IC チップを埋め込んだ認証デバイスであり，以下のような特徴を有する．

1) バーコードと比して多くの情報量を格納可能．
2) 情報の改竄が困難．
3) 非接触で情報の読み込み・書き込みが可能．
4) １回の読み取りで多数のタグ情報を読み取ることが可能．

これらの特徴は従来の個体認証技術であるバーコードでは原理的に実現不可能なもので，既に店舗の万引き防止や JR の IC カード乗車券（SUICA,ICOCA） など身近なところでも目にする他，物流分野などへの応用も行われている．さらに最近では，量販店のレジにおける会計システム，航空機の手荷物タグ，書籍の流通管理などへの応用もすすめられており，今後の幅広い応用と急速な普及が確実な技術の１つである．

さて，この注目されている技術と医療の関係について述べたい．

ご承知の通り医療を取り巻く環境は厳しさを増しており，効率と安全の両立を果たすべく，我々医療関係者は日々努力している状況である．基本的に安全性の確保は我々医療者の知識と能力をもって実現されていくものであるが，人間であるが故に起こしうる“ うっかりミス ”の防止や，情報の迅速な確認，トレーサビリティの確保などにおいては，各種デバイスを有効に活用しうる局面が多々存在する．近年見られる，バーコードを活用した注射薬や患者リストバンドなどの認証システムなどもその１例である．バーコードは“ 取り違え防止“ の認証システムの他，薬剤などを含む物流管理への利用も種々検討，実践されており，安価で取り扱いが容易な事からこれまでも多数の実績があるが，可視的認証技術であるが故に限界もある．また，医療現場での利用を考えた場合，バーコードの読み取り操作自体が煩雑で，医療者の業務負荷を増大させる事は安全面における潜在リスクにもつながりかねないという，相反する側面を有している．そこで，次世代の個体認証技術として注目されているのが電子タグである．

電子タグの医療への応用としては現在，薬剤・医療材料などの流通段階からのタグ貼付や血液製剤のトレーサビリティ確保，医療機器管理などの分野で検討・実証実験が行われている．しかし，社会インフラとして電子タグが標準化され，実装されていくまでには今少しの時間が必要と思われる．そこで，我々の施設では現場サイドからのアプローチで電子タグの有効性をいち早く実証すべく，携帯型端末（PDA）に電子タグリーダーを内蔵し，薬剤・患者リストバンド・医療者ネームカードにもタグを利用した．これにより，注射実施時の取り違え防止と実施記録を，バーコードシステムとは異なる平易な操作性の元に実現し，実証実験という位置づけではなく全患者を対象とした通常業務の一環として利用，インシデント抑止にも効果をあげている．

本講演では電子タグという新技術の概説と医療分野への応用可能性に加え，我々の施設で稼働しているシステムを紹介するとともに，集中治療・麻酔分野への応用に際しての課題などを交え，総括的に解説させていただく予定である．

電子機器の滅菌処理に対する耐久性の検討

斎藤 智彦[1]，小谷 昌弘[2]，藤原 圭一[3]
[1] 独立行政法人国立病院機構南岡山医療センター，[2] 岡山理科大学理学部高分子設計研究室，
[3] 国立療養所邑久光明園

【はじめに】　近年，電子機器の小型化・高性能化に伴い，手術室・集中治療室で携帯型端末を使用する頻度は増加している．これらの電子機器は，われわれ医療従事者が操作する以外に直接患者の血液や体液が付着する場合や，清潔な手術野での使用が求められる場合がある．しかし，電子機器を清潔に操作したり，汚染から防いだりする対策はあまり報告がない．今回われわれは，小型の電子機器を滅菌処理することで，機器の性能がどのように変化するか検討したので報告する．

【対象と方法】　滅菌には，主にエチレンオキサイドガス滅菌を用いた．日常よく用いられる小型電子機器の中から，マウス，LAN ケーブル，電卓，ペンタブレット，USB メモリー，構内 PHS および電解コンデンサを滅菌対象とした．これらの電子機器の一部には，さらに低温プラズマ滅菌を追加した．適切に滅菌が行われているかどうか調べるため，マウスおよび PHS は，内部部品の細菌培養を行った．

【結果】　今回実験に用いた電子機器は，滅菌後もすべて正常に動作し外観上の変化もなく，日常使用に問題はなかった．LAN ケーブルのインピーダンスや電解コンデンサの容量にも変化は見られなかった．USB メモリーの内容は，プラズマ滅菌を行った後も保持された．

【まとめ】　数回の滅菌結果であり，長期反復使用した場合の性能劣化は予測できないが，市販の電子機器は滅菌操作に対して十分な耐久性を持っており，内部まで十分滅菌されることが分かった．マウスなどのポインティングデバイスは滅菌を行うことで清潔な術野での使用も可能となる．洗浄や頻回の滅菌処理における結果はまだ未知であるものの，今回の実験で，電子機器を滅菌し臨床で実際に利用することの可能性が示唆された．

１チップ計測用 IC による心電図計測

田中 義文　京都府立医科大学 麻酔科

近年の ME 技術はめざましく，市販のラップトップ PC スロットにモジュールを挿入す るだけで標準の１２誘導心電図が計測できる装置が普及している．無線 LAN などと共に使用すれば患者カルテ，医薬品情報，緊急時の対応などこの種のインテリジェントワークステーションとしての応用は近未来的なことではなく現実のものとなってきている．

一方で，われわれ麻酔医は既成の心電図を使用することが不便な状況もある．例え ば，一次ペーシングをしようとしてカテーテル先端の電極に V 誘導を接続すると心筋 の活動電位が大きすぎて既存の心電図ゲインでは絞りきれずにオーバースケールする．また，ペーシングジェネレータ出力端を接続したまま心電図を観測することも高価な装置であるゆえに困難である．

心電図測定用 OP アンプは MOSFET をもちいた差動アンプであり高価な部品ではないが，特性をそろえた工業計測モジュールは容易には自作できず，独自の性能を備えた心電図を入手することが困難であった．しかし最近アナログデバイス社より心電図計測に使用可能な差動アンプ (AD624AD) が発売されるに至り，これをもちいた独自規格の心電図モジュールを作成した．

部品は 1 個の IC と幾つかの抵抗，コンデンサー，そして乾電池のみで構成され十分に自作可能であった．計測精度は抵抗バランスの良さで決まるが，もとより IC モジュール内に組み込まれており規格通りの性能がえられた． 今後，この種の IC は臨床や実験に十分利用でき，また独自の性能を備えた心電図が作成できると期待される．ショートサマリー既成の心電図計測装置では一次ペーシングカテーテルの電位計測にはゲインが大きすぎて正確な観測ができない．そのため差動アンプ (AD624AD) をもちいて任意のゲイン設定ができる心電図モジュールを作成した．

大動脈・橈骨動脈間における血管弾性率変化の計測とその血圧波形に与える影響

伊藤真也 [1]，長谷川晋也 [1]，嶋田勝斗 [2]，高橋幸郎 [2]，杵淵嘉夫 [1]
[1] 東海大学大学院開発工学研究科，[2] 埼玉大学大学院理工学研究科

健常な成人の場合，大動脈圧よりも橈骨動脈圧の収縮期血圧は高く (ピーキング現象)，脈波の立ち上がりが急峻化する (スティープニング現象)．ところが体外循環 (CPB) を施行後の患者の橈骨動脈圧が大動脈圧よりも著しく低くなる圧較差現象が生じる．これらの現象は，大動脈から橈骨動脈にかけて脈波伝搬速度の変化から明らかとされる長軸方向への弾性率の分布，および血管壁の内圧依存性の非線形的な弾性率変化が関与していることは疑いない．本研究では血管の硬さの指標としてスティフネスパラメータを用いることにより大動脈から橈骨動脈までの弾性率の分布と血管壁の弾性率の変化をグラフィカルに表現し，血圧波形に与える影響を考察する．

[方法] CPB を行う患者を対象としてワイヤチップ型圧力トランスデューサを橈骨動脈から大動脈まで挿入し，大動脈-橈骨動脈間の血圧データを連続的に計測，CPB 前後におけるスティフネスパラメータを算出した．次に大動脈-橈骨動脈間の数箇所の部位における血管内圧と膨張率の関係を導き出した．

[結果と考察] スティフネスパラメータの値は CPB 前では末梢に近づくほど上昇していき，CPB 後においては末梢側ほど減少する傾向にあり，大動脈から橈骨動脈にかけて長軸方向への弾性率の分布が確認できた．大動脈-橈骨動脈間の各部位では内圧の上昇に従い膨張率の増加は徐々に減少していき，血管壁の弾性率変化 (血管壁の静特性) が明確になった．以上のことから in situ で計測した血圧データをもとにスティフネスパラメータを指標とすることで大動脈から橈骨動脈にかけての弾性率の分布，および血管壁の弾性率の変化を表現することができ，両者の弾性率変化が伝搬する血圧波形に与える影響が考察できた．

可変容量ダイオードを用いた大動脈・橈骨動脈間圧脈波伝搬のシミュレーション

長谷川晋也 [1]，伊藤真也 [1]，嶋田勝斗 [2]，高橋幸郎 [2]，杵淵嘉夫 [1]
[1] 東海大学大学院開発工学研究科，[2] 埼玉大学大学院理工学研究科

【はじめに】健常成人の場合，橈骨動脈圧でピーキング現象およびスティープニング現象が観測されるが，体外循環 (CPB) を施行後の患者では大動脈・橈骨動脈間圧較差現象が生じることがある．脈波伝搬速度の分布を計測することによって CPB 前では末梢側の弾性率は増加し，CPB 後では逆に低下することがわかった．これは長軸方向の弾性率分布が脈波の伝搬に関与していることを示し，高分子材料製の血管モデルによって実験的に再現できた．しかし，血管モデルの半径方向の弾性率はヒトの血管壁とは逆であるため，この特性が脈波の変形に与える影響を考察することはできない．そこで，血管壁の弾性特性に類似した電気容量特性を持つ可変容量ダイオードを用いて，これらの現象の解明を試みた．

【方法】各要素値を解剖学的および臨床データから算出した．これらを回路シミュレータ (PSpice10,Cardence design) に組み込み，シミュレーションを行った．また，可変容量ダイオードを用いた LC 梯子回路はソリトン解を持つことが知られている．そこで，シミュレーションの結果および人の血圧波形に含まれるソリトンの要素について，振幅と半値幅の関係から考察した．

【結果】可変容量ダイオードの非線形性が脈波の突立ち現象を招き，血管壁の半径方向の弾性特性が脈波の変形に影響していることが確認できた．シミュレーション結果の脈波の伝搬による変形は，人の血圧分布・波形と類似点が多く，血管軸方向の弾性特性による影響が確認できた．また CPB 後，脈波に含まれるソリトンの要素が消失しているのではないかという結果を得た．

【考察】可変容量ダイオードを使用したシミュレーションによって，血管壁半径方向と軸方向の弾性率分布が脈波の伝搬に与える影響を再現することができた．各現象の成因は血圧脈波をソリトンとみなすことで説明することが可能である．

直接動脈圧測定における血圧波形の補正

嶋田勝斗[2]，長谷川晋也[1]，伊藤真也[1]，高橋幸郎[2]，杵淵嘉夫[1]
[1] 東海大学大学院開発工学研究科，[2] 埼玉大学大学院理工学研究科

直接動脈圧測定において，血圧波形に歪が生じることは稀ではない．この波形歪を対象とする改善法はいくつか報告されている．その手法の一つとして，カテーテルの圧伝搬特性を 2 次系とみなしたとき，出力された波形から測定部位の原波形を推定できることが知られている．また，その推定された血圧波形の精度は，2 次系のパラメーターである固有周波数と制動係数に依存する．本研究では，出力波形から入力原波形を推定する立場からみたとき，その限界について実験的に報告する．カテーテルの圧伝搬特性を 2 次系とみなすと，２次系の一般式は，

ｙ＝（１／ωｎ２）・ｄ２ｅ／ｄｔ２＋（２ζ／ωｎ）・ｄｅ／ｄｔ＋ｅ

で与えられる．e は出力波形，出力を 1 階微分，2 階微分した後，微分項に固有周波数ω n と制動係数ζをかけることによって，入力原波形を推定することができる．この微分項にかかるωｎとζを段階的に変化させるために，ωｎは，弾性率に依存することから内液の温度を４０℃，２５℃，7℃とした．制動係数の変化には，制動素子（Accudynamic.，Abott）を用いた．この制動素子は，容量と抵抗からなる素子であり，ニードルバルブによって抵抗を調節することができる．次いで，段階的な特性が得られた後，推定理論より波形推定を行った．また，推定した波形と入力原波形との差分を推定誤差とした．推定結果として，推定誤差は，固有周波数には依存せず，制動係数の増加とともに，推定誤差は増加した．このとき，限界を推定誤差の５％までとしたとき，制動係数が０．７までであった．忠実な血圧波形を得るためには，固有周波数を高く維持することであるが，臨床の場では，必ずしも，高い固有周波数を維持できるとは限らない．ゆえに，制動素子を用いることもやむをえないが，制動係数が０．７までであれば，固有周波数に限らず５％で推定することができる．

近赤外光を用いた経皮的血糖連続モニタリングの試み

石川岳彦，早川峰司，丸藤哲，丸尾勝彦[2]，鶴来充啓[2]
北海道大学大学院医学研究科侵襲制御医学講座，[2] 松下電工（株）

【背景】近年，周術期および集中治療領域では，血糖を厳密にコントロールすることが感染症発生率の減少や，重症患者の予後の改善に寄与すると注目されている．現在の血糖の測定は，皮膚の穿刺や静脈採血などの観血的方法を用いて間欠的に実施しており，採血毎の疼痛や手技の煩雑さなどから，血糖測定はやっかいで面倒なものの一つである．私共は，グルコースが近赤外線領域に特有の吸収帯を有することに着目し，皮膚に近赤外線を照射してその透過光を解析することによって，血糖の非侵襲的かつ連続的な測定を試みたので報告する．

【対象と方法】当院集中治療部で治療中の成人患者のうち，承諾が得られた例を対象とした．経皮的光血糖測定装置（試作機，松下電工）からの光プローブを前腕内側皮膚に固定し，データを得た．5 分毎に採血して求めた血糖値（実測値）と，本装置が光データから計算して予測した血糖値（計算値）を比較し，整合性を検討した．測定は 4 時間にわたって実施し，経時的変位を観察した．

【結果】13 名を対象とした．このうち 5 名は，データ採集中に光プローブの装着不良が原因と考えられる測定値の大きな変位を認めたため，中止した．実測値と計算値はおおむね同一の値を示したが，計算値は実測値よりも数分程度の遅れが観察された．

【考察と結語】経皮的に得られる光データは，皮膚や皮下組織の透過と散乱の影響を強く受ける．そのため安定した光データを得るためには，光プローブと皮膚の接触を一定に保つことが重要である．しかし，臨床では体動などを避けることが出来ず，長時間安定して連続測定することは大変困難である．また，原理上，血糖の絶対値を直接表示できず，実測値による較正が一度は必要である．今後，現在の「理化学実験装置」レベルから「臨床モニタリング機器」として臨床使用されるためには，データの安定性を得るための工夫が必須と思われた．

TTL ならびに ASL5000 モデル肺の比較検討

桑迫勇登，遠井健司，安本和正
昭和大学医学部麻酔科学講座

【目的】従来のテスト肺では，ピストンに装着されたバネの強さによってコンプライアンス（C）を変更する

ため，圧とボリウムの関係は常に直線である．今回，圧ボリウム曲線を直線形だけでなく，S 字形に設定できるテスト肺の２コンパートメントモデル肺における不均等換気をシミュレートし，従来のテスト肺と比較した．

【方法】従来のテスト肺（TTL）では，　低 C 肺:肺 A の C=50ml/cmH2O, 気道抵抗（R）=10cmH2O/L/sec，肺 B の C=25, R=10，　高 R 肺：肺 A の C=50, R=10，肺 B の C=50, R=30 に設定した．一方，ASL においても TTL と同様に，C を直線形に設定し，低 C 肺と高 R 肺を作成した．さらに ASL では，　非線形の低 C 肺：肺 A の C=50(lower inflection point(LIP)=2cmH2O, upper inflection point(UIP) なし), R=10，肺 B の C=25(LIP=12,UIP=22), R=10，　非線形の高 R 肺：肺 A の C=50(LIP=2,UIP なし), R=10，肺 B の C=50(LIP=2,UIP なし), R=30 に設定した．それぞれのテスト肺に，VT = 500mL, 換気回数= 15 回/分, IE 比= 1:2, EIP = 10 %の volume control ventilation を施行し，回路内圧，肺内圧および肺容量などを測定した．即ち，TTL ではアナライズプラス TM，一方，ASL ではシミュレート用コンピュータに記録される波形より各パラメータを採取した．

【結果】TTL と ASL における線形 P-V 曲線では，ほぼ同様の不均等換気が発生した．しかし，ASL の非線形 P-V 曲線肺では，TTL に比して不均等換気が増大した．EIP による不均等分布の是正は，すべてのモデル肺の設定において高 R 肺時に認められた．

【まとめ】ASL で P-V 曲線を線形に設定すると，従来のテスト肺と同様の特性が得られた．しかし，患者の肺にみられる S 字形の P-V 曲線の設定では，従来のテスト肺と特性が異なることが明示された．

MVOR 自動麻酔記録と Pocket PC, HIS との連動について

尾崎 眞，野村 実，佃 昌樹 [2]
東京女子医科大学麻酔科学，[2] フクダ電子株式会社

Meta Vision 社の手術室システム（OR）による自動麻酔記録を過去約３年間か けてカスタマイズしてきた．手術室内で発生する事象の客観的記録は，安全な麻 酔管理のための基本的情報源となり，根本要素となるものである．ただ，そこで 問題となることがオフラインデータの入力である．オンラインデータの時系列情 報を生かすも殺すも，正確なオフラインデータ入力による．従来まではこれをタッ チパネル，音声入力，ファンクションキーなどコンピュータに対するインターフェー ス改良により対処しようと試みてきたが，ある限界に達したため，Pocket PC，す なわち PDA による発生源でのオフライン入力を試みている．

この端末を用いることにより，実は術中のオフライン入力だけでなく，術前の状況，問診結果などを含めた情報収集にも有用であり，また同時に術後回診での 病棟ベッドサイドでの正確な術後情報収集にも役立つことが分かった．究極的に はこのシステムと病院情報システム HIS との完全連結と術後の偶発症チェックの ためのデータベースシステムなどへのデータの自動流し込みなどへの応用が考え られ，その辺へのノウハウや将来展望についても述べたい．

麻酔科電子カルテに対する統一提言

浅山健

始めに；診療報酬の制度が，疾患別に定額の金額（DPC）となって，診療行為別に行為の発生頻度の国際比較が出来るようになる．しかし，手術・処置，それに麻酔の診療には出来高払いが適用になるので，比較には別の問題が生じる．

目的；現状を調べて，専門団体として麻酔行為を表す電子カルテを WEB で調べた．

結果；日本医師会が推奨する電子カルテは，主治医を対象にする．対応する市販の電子カルテも同じ．僅かに東邦大学大森病院・落合亮一氏の液晶ペンタブレット方式があった．その他の大学病院には，信州大学医学部 麻酔・蘇生学講座が，http://dept.md.shinshu-u.ac.jp/i-masui/default.html を報告するが，麻酔科独自の形式でない．その他一般病院麻酔科の複数麻酔科に電子カルテの記載があるが，何れも個々の病院別の記載であって，広く比較できる形式でなかった．演者が電子カルテを全国的に販売する会社に，麻酔科カルテを，この研究会の個人名を紹介したが，全く反応がなかった．

考察；200 年に入って ASA 総会で複数の電子カルテのブースがあった．診療報酬の請求事務に電子方式の採用が決まっているので，専門団体も，麻酔記録用紙に統一方式を採用するべきでなかろうか． 特に，従来の病院で完結する麻酔科診療でなくて，地域で解決する麻酔科の方針が，決まる時，統一電子カルテを決めるべきであると提言する．

結論；行政が推奨する電子カルテと，報酬請求事務において，専門団体の麻酔科が国際規格の基準を採用する事を提言する，国際比較を目的に．

滋賀医大の麻酔記録と電子台帳

瀬戸倫義，野坂修一
滋賀医大麻酔科

手術部の効率的運用のためには，手術スケジュールがどのように実行されているかを分析する必要がある．しかし，滋賀医大のデーターベースは，診療科改変等のデータベースメンテナンスが困難で，ほとんど役割を果たさない状態であった．そこで，1）手術時間の把握 2）麻酔時間の把握 3）麻酔科時間，外科時間の把握 4）診療科別の外科時間の把握，5）時間外手術の把握，6）麻酔医あたりの麻酔時間の把握 7）診療科別保険請求 8）麻酔学会偶発症例調査の集計9）術後回診票の出力を目的に電子台帳を作成し，運用したので報告する．

準備1）麻酔業務のワークフローを分析し把握した． 2）麻酔記録を電子台帳に連動するように整理した．3）データベースは MS Access で作成した．

成果偶発症例調査に使用．術後回診票の運用．手術室の稼動統計の出力．

現在の問題点1）手術室稼動の把握をどう運用に反映させるか？2）術式マスターが導入できていないので，術式ごとの比較ができない．将来 術者・術式ごとの平均時間，予定時間と実時間の乖離統計を行いたい．

JSA 麻酔台帳 2006 バージョンの新機能とロードマップ

讃岐美智義，澤智博，入田和男，津崎晃一，中塚秀輝，槇田浩史，森田潔
日本麻酔科学会安全委員会偶発症例調査ワーキンググループ

本学会で発表した ASA-OS をコアとする電子麻酔台帳は，偶発症例調査の麻酔台帳（JSA 麻酔台帳）として 2004 年以降，日本麻酔科学会より配布されてきたが，2006 年からは台帳製作を日揮情報システム株式会社に外部委託することとなった．また，今回から新機能として手術室管理機能（手術室管理システム）や専門医・指導医申請に必要な，麻酔に関する臨床実績報告書作成も可能となった．バージョン 2006 の特徴と新機能および JSA 麻酔台帳に関するロードマップについて解説する．

1．必要システムとネットワーク運用 OS としては Windows 2000 ，Windows XP Professional（Home は不可）または Windows 2003 サーバー上で動作し，DB として PostgresSQL8.0(無料) を使用する．スタンドアローンはもちろん院内ネットワークによる運用も可能である．ブラウザは Internet Explorer で動作する．各施設の患者情報登録システムからは HTTP ベースでの患者基本情報取り込みが可能である．

2．手術室管理システムの提供本システムは，麻酔科認定施設の約 75 %を占める 600 床未満の中小病院での運用をターゲットとして開発している．中小病院において導入しやすいシステムを開発し付加価値を高めることで台帳の利用率を向上させるためである．手術の申込・変更，手術室や手術室スタッフの振り分け，手術予定表ならびに実績表の作成が可能である．

3．各施設における JSA 新麻酔台帳/手術室管理システムの運用方法1）JSA 新麻酔台帳/手術室管理システムとしての導入2）JSA 新麻酔台帳のみを日常業務に導入3）JSA 新麻酔台帳のみを偶発症例調査の集計作業のみに利用4）専門医・指導医の申請・更新にのみ使用

4．ロードマップ JSA 麻酔台帳による偶発症例調査の初年となった調査 2004（2005 年 2 月提出）での台帳利用施設は回答施設中 19.2 %であった．今後，徐々に JSA 麻酔台帳の利用を促進すべく，日本麻酔科学会会員に有用な機能を追加し，第 3 次調査の終了を予定の 2009 年までに全症例基本情報の回収率を 100 %近くまで向上させることを目標としている．

DVD 時代のビデオ喉頭鏡映像記録と整理方法

岩瀬良範，菊地博達
埼玉医科大学麻酔学教室

2002 年の本学会にて我々は miniDV テープと Sony VAIO によるビデオ喉頭鏡映像の取り込みと整理方法を発表した．それから 3 年間が経過し，所属施設の変更を機に取り込み手順の大幅な変更が必要になった．その理由は，同社が同機能を大幅に変更したことと，録画機がテープから DVD へと変遷したためである．DVD 録画は，完全なデジタル記録であり，無劣化で自由なパソコン上での取り扱いが可能なはずである．ほぼ満足な方法を確立したので報告したい．

【方法】(I). 臨床用： 主要なビデオ喉頭鏡は，X-Lite(Rusch, Germany) と FVL-601(ファイバーテック) であり，それぞれに DVD レコーダー（パイオニア: 720H-S とフナイ:Toluga ）を搭載している．これらにて録画を VR モードで行い，同機上で必要部分を編集する．ＶＲモードは，レコーダー上で編集可能なだけでなく，タイムスタンプも後述のソフトウェアに転送できる利点がある．録画済の DVD-RW は，研究室にて DVD-R に複製し，TMPGEnc 3.0 XPress(ペガシス) で，MPEG 変換する．このとき 1 回のビデオ記録につき 1 つの MPEG ファイルが作成され，ファイル名は録画日時になり，以後の整理に使用する．

(II). 出張用： 獨協医科大学救急医学の BSL 指導および出張用に FVL-601 と DV テープレコーダーをトランクに入れて使用している．録画済テープは，DV テープ録画取り込み機能のある DVD レコーダー (Sony:RDR-HX72) に転送する．同機で必要部分に分割し，(I) と同様に VR モードで DVD-RW に記録し，パソコン上の TMPGEnc MPEG Editor で必要部分を編集し，MPEG 変換すると同時にチャプター記録を行い，後のファイル分割に備える．これらのファイルから TMPGEnc DVD Author でビデオモードの DVD-RW を作成し，

SmartRipper2.41(フリーウェア) でチャプターごとに VOB ファイルを作成し，これを再度 MPEG 変換する．ファイル名はタイムスタンプ機能はないが，テープ毎に同一名の連番になる．

【結果】上記の方法で，臨床用では発生源でデータを編集し，以後はパソコン上で一括処理を行えるようになり，出張用も従来より簡便にファイル整理が可能になった．

【考察と結語】正確なタイムコードとそれをファイル名に反映させる VAIO の方法は有用であったが，予告なく変更され，システム全体の再構築を迫られた．この結果，DV テープの方法から，処理を分散させて全体として効率の良い方法が構築できた．この際，汎用性は低いとされる DVD-VR モードの使用と各種のリッピングソフトが大変有用であった．

日本麻酔科学会のソフトウェア作品のアクセス

諏訪邦夫
帝京大学八王子キャンパス

目的：日本麻酔科学会で発表されたソフトウェアが，どの程度インターネットに公開されているかを調べる．

方法：過去 5 年間のソフトウェアコンテストと一部はコンピュータセッションの発表演題をインターネットで検索し，ネットに公開されて検索可能か，さらにダウンロード可能かを調べた．検索には，第一著者名と，キーワードまたはタイトルから意味のある単語とを組み合わせて使用した．

結果：学会で発表されたソフトウェアと評価したものは 80 題であった．発表された演題名自体は全例検索でき，検索のサイトは学会のホームページなどであった．讃岐美智義先生の作品が 8 題あり，全例アクセスできてダウンロードもできた．それ以外の 72 題のうちで，ソフトウェア自体としてインターネットでアクセスしてダウンロードできたものは 10 題であった．この他に，一部の作品は書籍とその付録として発表され，このルートでアクセス可能なものがあるらしい．上記の「作品がアクセスできた」場合に，Monitor World での公開が唯一のアクセスルートの場合もあった．

考察：1. 製作側が完成度に不満な点が公開を渋る原因の場合もありそうで，その方策の検討が必要である．2. ソフトウェアの性質から,「公開には適さない」場合もあると推測する．3. 実際には掲示されているが，探し方が不適切でみつからなかった場合もあるだろう．4. 掲示の意志があっても，適切なサイトのない場合もあると推測する．5. Monitor World は当学会が後援しているサイトであるから，積極的に利用する方策を 考慮してもよいかも知れない．

結論：ソフトウェアトとして発表されながら，インターネットなどに公開されていない作品が多いようである．製作者側の積極的な公開と，それを助けるメカニズムとに工夫が必要である．

ブログツールのコンテンツマネージメントシステム（CMS）としての応用―JSTA 博物館―

讃岐美智義
県立広島病院麻酔・集中治療科

ここ数年，ブログが流行している．インターネットでは，個人の日記のみならず，企業までもがビジネスブログとして活用している．さらに，イントラブログという社内での運用では，社員同士が自発的に情報を発信し，情報共有を行うことができる簡易情報収集ツールとして注目を集めている．その流行の背景には，安価なあるいは無料のデータベースとブログツールが提供されていること．ブログツールがデータベースと容易に連携できること．XML 形式の RSS （Rich Site Summary ）と呼ばれる Web サイトの更新情報を自動作成できること．RSS リーダーや検索ツールによってデータベースの内容が整理されて自在に把握できることなどによると考えられる．利用形態としては，Web サイトを効率的に更新・編集し，工程管理を行うことができるコンテンツマネージメントシステム（CMS） としての利用であるともいえる．

また，ブログツールでは，表示形式や画面デザインはデータベースとは別に自由に変更できるため，デザインを変更するたびに，過去に入力したデータが無駄になることはなく，工夫次第で使い回しできる可能性が高い．

そこで今回，ブログツールである MovableType と MySQL を利用した CMS の応用例として，昨年の本学会の懇親会で報告した「JSTA 博物館」（JSTA の全記録）というサイトを構築した．JSTA 博物館のメニュー項目としては，学会案内広告，懇親会，抄録誌，特別講演，シンポジウム潤 [クショップ，寄贈品，その他などがあり，テキストや写真で構成する．コメントやトラックバックなどにより，より多くの方々から利用されるようなサイトとした．

第 5 回
麻酔科医のためのパソコンセミナー

（東京会場）
会期：2005 年 10 月 7 日（金）　19:00～21:00
会場：KFC ホール
〒130-0015　東京都墨田区横綱 1-6-1　Tel. 03-5610-5800

（大阪会場）
会期：2005 年 11 月 19 日（土）　13:30～15:30
会場：新梅田研修センター
〒553-0003　大阪市福島区福島 6-22-21　Tel. 06-4796-3371

代表世話人：　内田　整（国立循環器病センター麻酔科）
讃岐美智義（県立広島病院麻酔・集中治療科）

後援：日本麻酔・集中治療テクノロジー学会

第 5 回 麻酔科医のためのパソコンセミナー　プログラム

東京会場　　会期：2005 年 10 月 7 日（金）　　19:00～21:00
会場：KFC ホール
〒135- 0015　東京都墨田区横網 1-6-1　　Tel. 03-5610-5800

19:00～19:20　Palmacokinetics 2005 の新機能　　…　8
国立循環器病センター麻酔科　内田　整

19:20～20:10　実習：PowerPoint でオリジナルテンプレートを作る　　…　10
県立広島病院麻酔・集中治療科　讃岐美智義

20:10～21:00　実習：Excel でデータ入力から基本統計まで　　…　20
防衛医科大学校麻酔学講座　増井健一

大阪会場　　会期：2005 年 11 月 19 日（土）　　13:30～15:30
会場：新梅田研修センター
〒553-0003　大阪市福島区福島 6-22-21　　Tel. 06-4796-3371

13:30～13:50　Palmacokinetics 2005 の新機能　　…　8
国立循環器病センター麻酔科　内田　整

13:50～14:40　実習：PowerPoint でオリジナルテンプレートを作る　　…　10
県立広島病院麻酔・集中治療科　讃岐美智義

14:40～15:30　実習：Excel でデータ入力から基本統計まで　　…　20
防衛医科大学校麻酔学講座　増井健一

世話人（順不同）
片山勝之（手稲渓仁会病院）
尾崎　眞（東京女子医科大学）
長田　理（東京女子医科大学）
原　真理子（平塚共済病院）
増井健一（防衛医科大学校）
橋本　悟（京都府立医科大学）
内田　整（国立循環器病センター）
萩平　哲（大阪大学）
太田吉夫（岡山大学）
斎藤智彦（国立病院南岡山医療センター）
中尾正和（JA 広島総合病院）
讃岐美智義（県立広島病院）

後援：日本麻酔・集中治療テクノロジー学会

Palmacokinetics 2005 の新機能

国立循環器病センター麻酔科
内田　整

Palm OS 上で動作する薬物動態シミュレーションソフト，Palmacokinetics，を公開してから 4 年が経過しました．その間，ユーザからいただいたコメントやバグレポートをもとに，少しずつバージョンアップを行ってきました．今回，静脈麻酔の現状や将来を踏まえて仕様の見直しを行い，大幅なバージョンアップを行うことにしました．

そこで，本セミナーでは近日中にリリースする Palmacokinetics の新しいバージョンについて，従来バージョンとの違いや追加された機能を中心に紹介します．なお，この原稿はプログラム開発中に作成していますので，記載内容と公開バージョンの内容が若干異なる可能性があることをご了承ください．

1. 薬物動態パラメータ

国内においても，デクスメデトミジンが使用できるようになり，来年にはレミフェンタニルの認可が予定されています．Palmacokinetics に組み込まれている薬物動態の基本セットはプロポフォール，フェンタニル，ミダゾラムですが，これら以外に外部から薬物動態パラメータを読み込んで，それを使用して他の薬物のシミュレーションを行うことができます．

従来のバージョンでは，Palm の「メモ帳」に記述した薬物動態パラメータを読み込んでいましたが，新しいバージョンでは，メニューで表示される専用画面に直接パラメータの数値を入力して登録できる機能を追加しました（「メモ帳」からの読み込みもできます）．また，新バージョンでは，薬物動態パラメータは Palmacokinetics が管理するデータベースに保存されますので，パラメータセットの追加や削除を簡単に行うことができます．

2. 術後鎮痛／鎮静への対応

Palmacokinetics には，ある時点から未来の血中濃度の予測を表示する“Forecast”機能があります．従来バージョンではこの予測時間は 2 時間に固定されていましたが，新バージョンでは 2 時間に加えて，4 時間，8 時間，24 時間の予測を表示できるように改良しました．

この機能は，フェンタニルを術後鎮痛に使用する場合などで便利な機能です．

3. 入力インターフェイスの改良

Palm OS が 4.x から 5.x に，CPU が 68 系から ARM など高速クロックのモデルに変更されましたが，それに伴いタップのリピート機能にも変更が加えられたようです（Palm OS 5.x ではリピートのインターバルが長くなった）． Palmacokinetics ではボーラス入力や持続投与量の変更画面において，投与時刻修正用の▲ボタンと▼ボタンにリピート機能を使用していますが，時刻を大幅に修正しようとすると，目的の時刻になるまでかなり長い間スタイラスを画面に押し続けなければなりませんでした．

今回のバージョンアップでは，（Graffiti 入力で）時刻を直接修正できるようにしました．これにより，投与時刻の変更をストレスなく行うことができます．

また，投与量の単位を自由に選択できる変更も行いました．例えば，米国ではプロポフォールの投与量をμg/kg/min で表現することが多いようですが，このような状況にも対応できます．なお，この変更に伴い，メイン画面の［by Kg］チェックボックスはなくなりました．

4. ログ機能

Palmacokinetics では，投与記録を Palm の「メモ帳」に出力するログ機能があります．従来バージョンでは，1 つのメモに複数の症例の投与記録を保存していましたが，使用しているうちにメモ帳が巨大に

なったり，エラーメッセージが出たりすることがありました．

今回のバージョンからは，投与記録自体は Palmacokinetics が管理するデータベースに保存しておき，そのなかから目的とする症例を選んで個別に「メモ帳」に出力するように変更しました．

5. Web とサポート

今回のバージョンアップを機会に，Palmacokinetics 専用のドメインを取得する予定です．また，従来では Palmacokinetics に関するサポートは電子メールで個別に行ってきましたが，今後は，専用のメーリングリストでサポートを行います．詳細については，近日中に公開予定の専用サイト（http://www.palmacokinetics.com を予定）でアナウンスします．

Palm デバイスの入手

残念なことに，国内で唯一，Palm 互換機を販売していたソニーが Palm 市場から撤退しました．現在，店頭にわずかに残っている CLIE も在庫限りでなくなります．しかし，海外に目を向けると，Palm は以前よりはシェアを奪われたとはいえ，今でも 1 四半期（3 ヶ月）あたり約百万台が出荷されています．Palm を入手するには，海外へ出かけた際に現地で購入する方法もありますが，国内には並行輸入を行っている業者がありますので，そこから購入することができます．

Palmacokinetics を使用するためだけであれば，無線通信やカメラなどの高級な機能は必要ありませんから，最も下位の機種でも十分です．このような機種であれば 1 万円以下で販売されています．また，並行輸入業者は英語版の Palm を日本語化するためのキットも扱っています．以下の URL をご覧ください．

http://www.palm.com/intl/
Palm 社．ここから各国のサイトへリンクしています．残念ながら，日本のサイトには連絡先のみでコンテンツはありません．商品情報は，USA のサイトなどでチェックしてください．

http://www.mobileplaza.co.jp/
モバイルプラザ．秋葉原（地下鉄末広町駅から西へ歩いて数分）にあるモバイルショップです．通信販売もしています．

http://www.pdakobo.com/
PDA 工房．Palm の発売当初からメモリ増設サービスなどを行っていた老舗のショップ．

http://www.visavis.jp/
Vis-à-vis．このショップもモバイル業界では有名．本社は京都五条．

PowerPoint でオリジナルテンプレートを作る

県立広島病院麻酔・集中治療科
讃岐美智義

PowerPoint を使って PC プレゼンテーションをするのが当たり前の時代になりました. 学会では PC プレゼンテーションのソフトウェアを PowerPoint と指定してくることも多く, PowerPoint はプレゼンテーションソフトウェアの代名詞になっています．いつも，用意されているテンプレートを使ってプレゼンをしていませんか．なにかしっくりこないと感じることはありませんか．学会では，同じテンプレートを使って発表しているのをよく見かけます．用意されているものをそのまま使うのは楽ですが，何も工夫がないと受け取られます．結構，著名な先生でも医療系の学会では未だに既存のテンプレートを使ったプレゼンだらけです．良い発表を行うには，テンプレートを自作してプレゼンのイメージを目的にあったものにしましょう．一から自作するのは大変ですので，テンプレートを改変します．そこで，今回は既存のテンプレートを自分だけのテンプレートに作り替える方法を勉強して実習形式でオリジナルテンプレートを作ります．実習の最後にはオリジナルのテンプレートが自在にできるようになることを目標としたいと思います.

※Windows でも Macintosh でも，ほぼ同じ方法で作成できます．またフォントなどの設定に注意すれば，どちらの機種でも同様の方法で使えますので安心してください.

「解説と実習」

1. **テンプレートとは？（テンプレートの効用）**
2. **テンプレートの構造を知る**
3. **既存のテンプレートを改造する（オリジナルへの道）**
4. **ポスター用テンプレート**

1. テンプレートとは？（テンプレートの効用）

テンプレートとは、定型部分だけを保存した文書のひな形のことです。タイトルや本文など、変更箇所だけを入力して利用することができます。新規書類として画面に表示されるので、うっかり元の文書を消してしまう心配もありません．パワーポイントではテンプレートを変えることにより背景や文字が変化して同じ内容でも全く違ったイメージのものになります．はじめからテンプレートに文字を入力していくだけで，文字の位置は決まりますし，タイトルや本文の位置は必ず同じ位置に来ます．また，フォントの大きさもそろいますので，見た目が美しく仕上がります．テンプレート部分に入力しない場合には，スライドごとに文字の位置やフォントが不揃いのスライドになります．スライドですので，見た目を重視するために背景（色,グラデーション，写真）を変化させることで異なったイメージを作ることができるのもテンプレートのおかげです. テンプレートを自作する意義は背景の変更にあるといっても過言ではありません.

もう一つの効用は，簡単に差し替えることができるということです．差し替えることで，一瞬にしてイメージの違ったスライドに変身します.

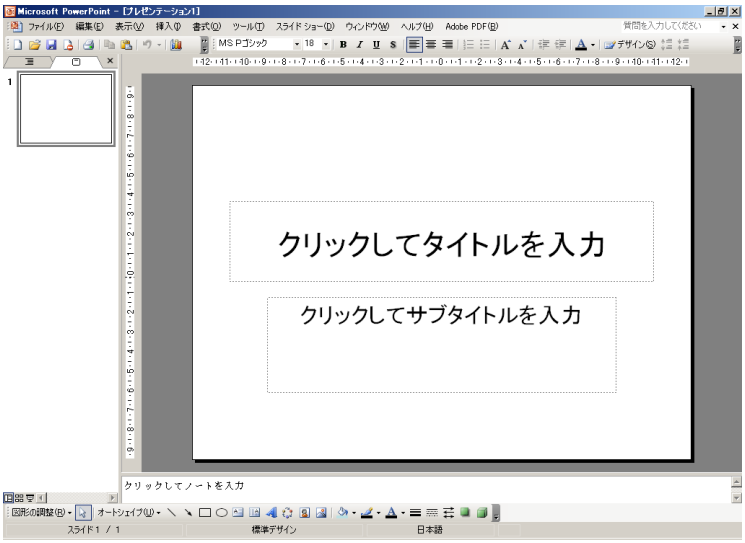


図 1

図 1 に白紙のテンプレートを示しています．背景は白ですが，文字の入力位置が示されています．テンプレートへの入力方法は，「クリックしてタイトルを入力」「クリックしてサブタイトルを入力」という枠内に文字を入力していくことでフォントの種類や文字の大きさがテンプレートで規定されたものになります．学会などでのプレゼンを見ていると，この枠内に文字を書くのではなく，テキストボックスで，好きな位置にいくつも文字を入力してすべてが不揃いなものを見かけることが未だにあります．テキストボックスは，グラフのタイトルや，図の説明を書くために使用するもので，文字スライドのところでは使用しないようにしましょう．テキストボックスを使用して書いた文字は，テンプレートを変更しても変化しません．

なお，テキストボックスは，以下のようなアイコンです．

2. テンプレートの構造を知る

テンプレートのイメージとしては，透明な下敷きの下に置いた写真のようなものだと考えるとわかりやすいでしょう．透明な下敷きに文字を書いても，下敷きのしたにある写真は変化しません．上から見ると下敷きに書いた文字は，そのしたにある写真に重なって見えます．写真を差し替えれば違ったものになります．パワーポイントのテンプレートは，透明な下敷きのしたにある写真です．この写真を作ってしまおうというわけです．実は，写真だけでなく文字を入れる枠を規定したり，文字の大きさを規定したりする機能をセットで持っています．これらも,下敷きのしたにあると考えてください．

通常は，透明な下敷きの上を変化させているだけです．テンプレートを作るには，下敷きのしたを変更する必要があります. そのためには, いつものプレゼンを作る操作とは違った操作をする必要があります.

[実習 1]デザインテンプレートを変更するための小手調べ

（1）ファイルメニュー[書式]→［スライドのデザイン］で，表示される既存のデザインテンプレートを選択してみましょう（図 2）．また，別のデザインテンプレートを選択すると一瞬にしてテンプレートの変更ができることを確かめましょう（一度作成したプレゼンテーションファイルに別のテンプレートを適用するときの方法です）．

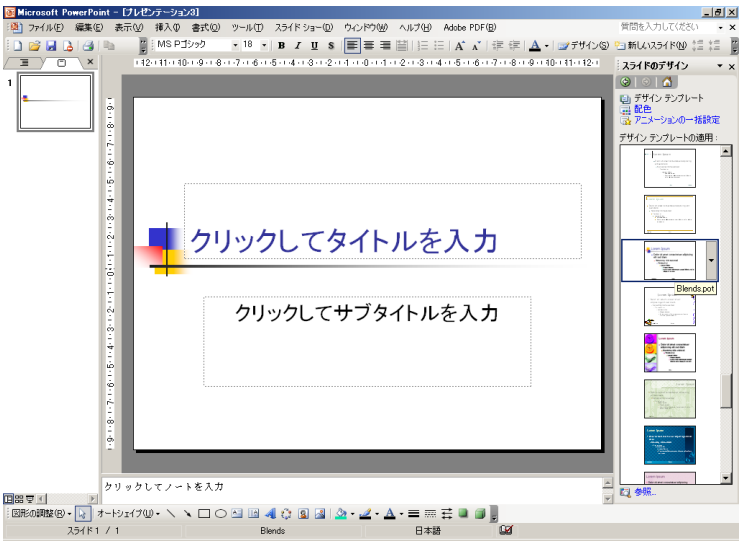


図 2

（2）ファイルメニュー[表示]→［マスタ］→［スライドマスタ］を選択すると，テンプレートを変更できる状態になります（図 3）.

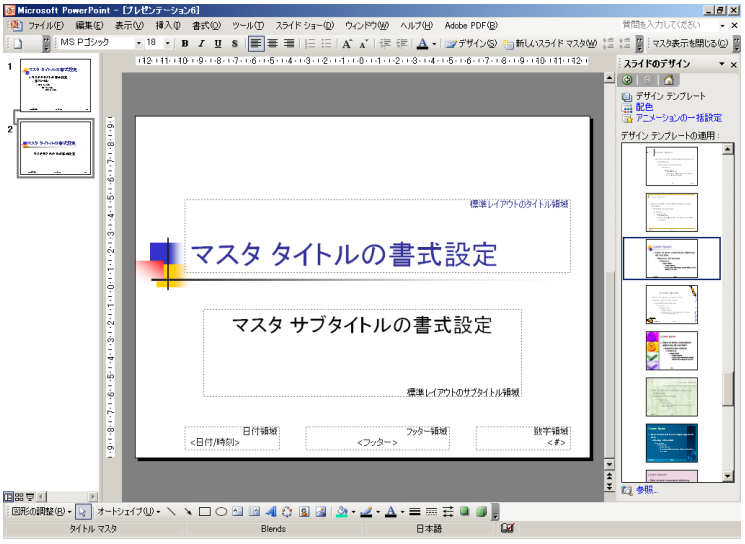


図 3

ここで，画面（図 4）をよく見ると，文字入力枠が数個あります．その後ろに背景になる絵や写真（この場合は絵）が貼り付けてあります.

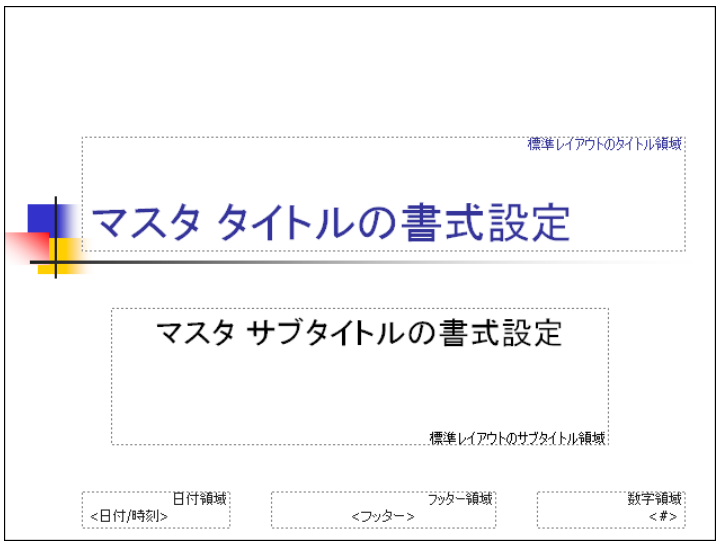


図 4

（3）テンプレートには，いままで扱ったタイトルスライドと本文スライドがあります．本文スライドは，図 3 の左上にあるプレビュー画面の 1 番目（現在は 2 番目が選択されています）をマウスでクリックすることで表示されます（図 5）．

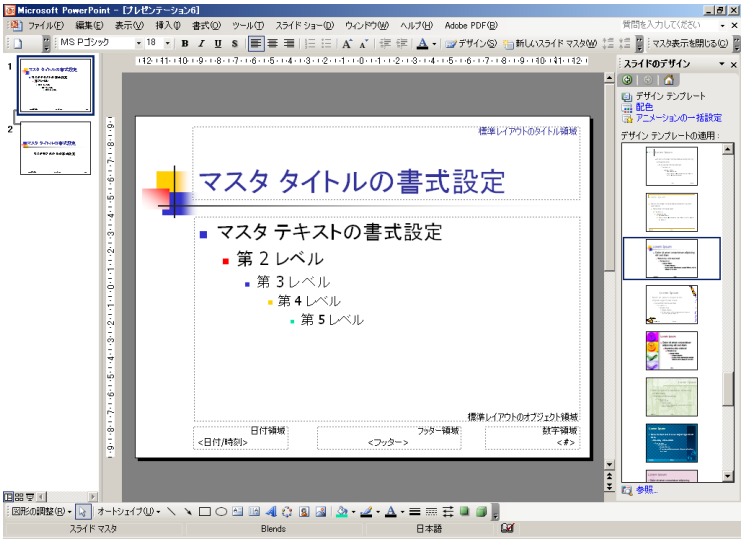


図 5

ファイルメニュー[表示]→［マスタ］→［スライドマスタ］を選択すると，テンプレートを変更できる状態になります（図 5）．

すでに，話はみえたでしょう．これらをいろいろ変更すればテンプレートが変更できます．また，テンプレートは，ファイルを保存するときに通常のプレゼンテーションファイル（拡張子が.ppt）としてではなく，テンプレートファイル（拡張子が.pot）として保存すれば，いくらでも（途中までででも，何種類でも）作成可能です．

3. 既存のテンプレートを改造する（オリジナルへの道）

改造すべきところは大きく分けて 2 つです．背景部分と文字枠（フォント種類，サイズ，箇条書きの記号，枠の大きさなど）です．

[実習 2]デザインテンプレートを実際に変更してみる

（1） 背景部分を変更してみましょう．

① 図 5 の状態で，色の付いた■やーをクリックすると選択できます．不要であれば選択した状態で[Delete]キーを押して消去します．

② 背景の色を変えるにはファイルメニュー[書式]→[背景]を選択して表示されているパレットから，好みの色を選択します（図 6）．

図 6

③ グラデーションをつけたい場合や，絵や写真を背景に挿入したい場合には，図 6 の「塗りつぶし効果」を選択します．すると，図 7 のようなダイアログが表示されてグラデーションが設定可能です．

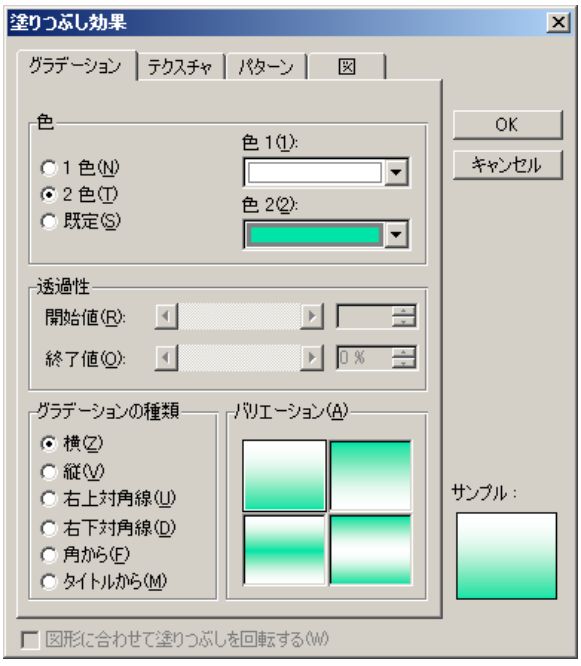


図 7

④ テクスチャ（図 8），パターン（図 9）や図（図 10）も同様です．図は，JPEG や BMP，PNG 形式の静止画であれば選択可能ですので写真やなどでも背景に採用できます．また，この図をうまく使うと，良いテンプレートが作成可能です．ここに採用する図を普段から準備できるようにしておきましょう．

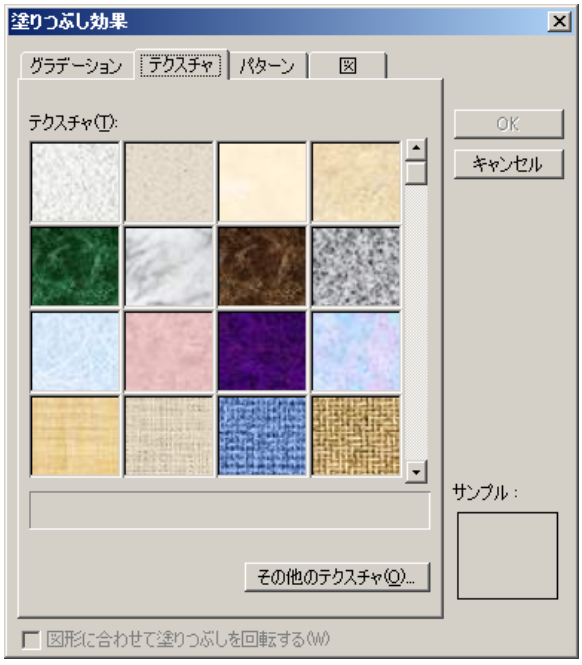


図 8

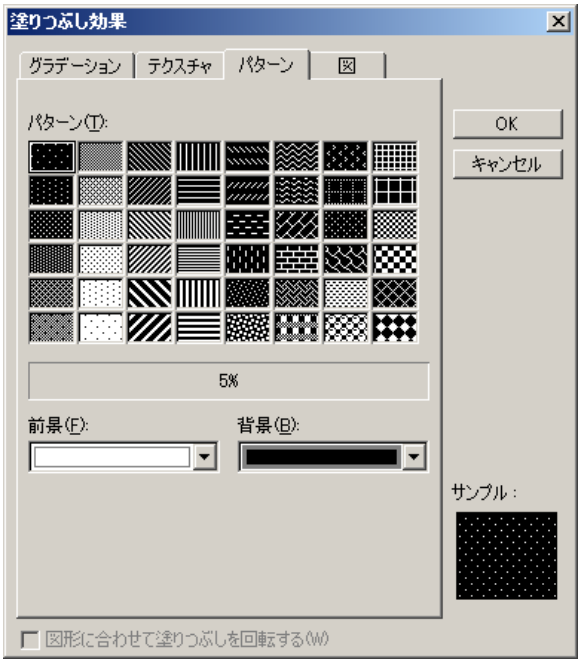


図 9

⑤　図（図 10）の場合には，「図の縦横比を固定する」にチェックを入れるのを忘れないようにしましょう．入れ忘れると変形した絵が貼り付けられてしまいます．

図 10

（2）　文字部分を変更する

①　文字の枠の調整

②　フォントの調整（種類，スタイル，サイズ，文字飾り，色）

フォントの種類を変更したい枠を選択した状態で，ファイルメニュー［書式］→［フォント］を選択するとダイアログが表示されます（図 11）.

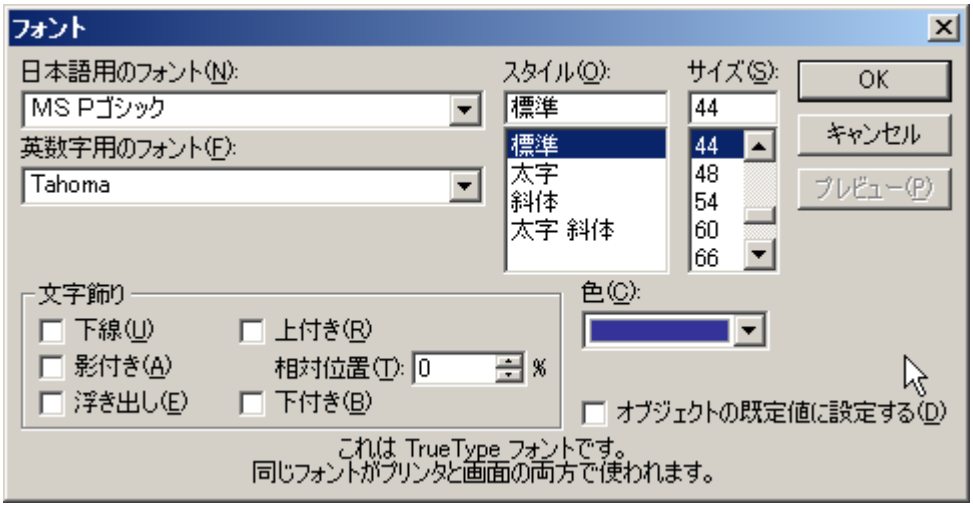
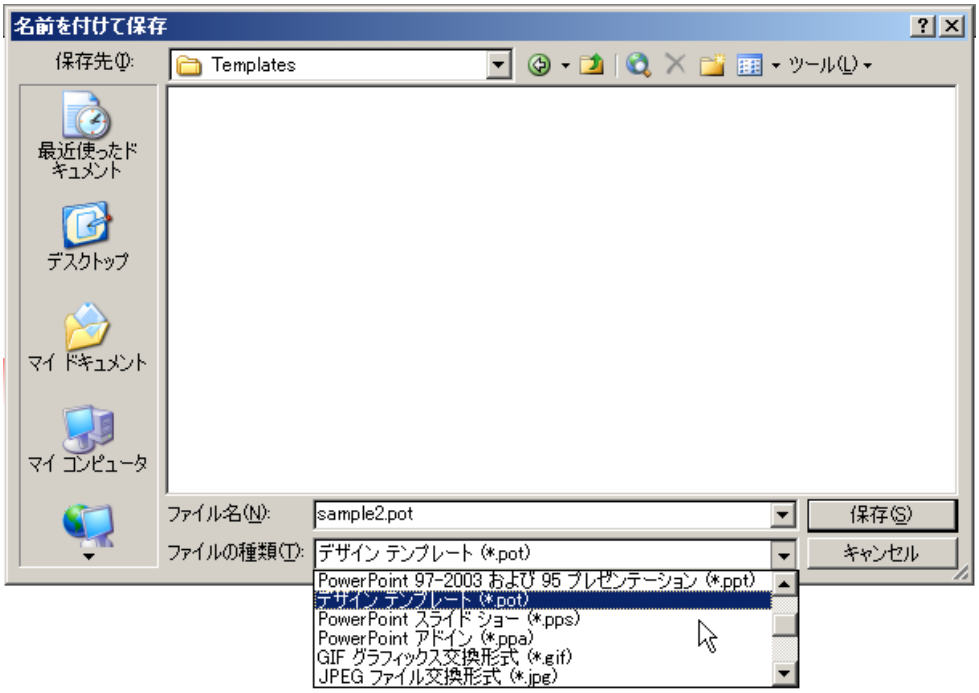


図 11

（3）　テンプレートとして保存する.

ファイルメニュー［ファイル］→［名前を付けて保存］を選択すると表示されるダイアログで，「ファイルの種類（T)」を「デザインテンプレート（*.pot)」にして保存する



メモ

4.　ポスター用のテンプレート

学会で見かけるポスターは，パワーポイントで作られているものがほとんどです．しかし PC プレゼン用のテンプレートをポスターに流用しているものが大半を占めています．スライドでは暗いバックに白っぽい文字でも違和感はありませんが，ポスターとなると読みにくいものです．通常の掲示物を考えてみると，文字はやはり黒でしょう．文字を目立たせたいのですから．バックを遠くから眺めますか？

もう一つ，注意したいのは文字を書く位置です．PC プレゼン用のものでは縁がプロジェクターからはみ出さないように真ん中によっています．ポスターとしては文字のバランスが良くありません．そこで，この機会にポスター用のテンプレートを作ることをオススメします．枠を適当に大きく調整して文字を書くスペースを拡げましょう．またフォントサイズやフォントの種類も調整しましょう．

（1）　背景を調整する

（2）　枠を調整する

参考文献

川崎和男：プレゼンテーションの極意．2005，東京，ソフトバンク

内田　整，讃岐美智義，橋本　悟：デジタルプレゼンテーション－PowerPoint と関連ソフト／ハードの完全理解　2002，東京，秀潤社

［ポスタープレゼンテーションの登竜門］

麻酔科学サマーセミナーやウインターセミナーの一般演題では，ポスタープレゼンテーションの内容はもちろんのことデザインの独創性なども総合評価して，ベストプレゼンテーションを選定しています．ベストプレゼンテーション受賞者には賞状と副賞が贈られます．オリジナルポスターテンプレートを作成して，サマーセミナーやウインターセミナーに参加しませんか．あなたの挑戦をお待ちしています．

http://www.masui-seminars.org

メモ

Excel でデータ入力から基本統計まで

防衛医科大学校麻酔学講座
増井健一

Excel には統計のための関数や分析ツールという道具が用意されています．これらの道具を使って t 検定などの検定方法を利用してデータを検定し，結果を解釈する方法を紹介します．まずは，正しい検定方法の選び方を解説し，それから具体的な Excel の利用方法を紹介していきます．

１．どの検定方法を使うか？

統計学的検定を行なうときに，「t 検定を使えばよいのか，それとも Mann-Whitney 検定がよいのか，はたまたχ^2検定か」などと迷うことはないでしょうか．検定をする機会がそれほど多くない我々にとって，検定方法の選択は難しいように感じます．しかし，正しい検定方法を選択するのは方法さえ知っていればそれほど難しくはないのです．実は，集めたデータの形さえわかれば，利用できる検定の方法を選ぶことができます．

２．データの形から検定方法を選ぶ

群を比較する場合，まずグループの数が 2 つ（2 群）か 3 つ以上（多群）かを見ます．それから，データの種類が「比例尺度または間隔尺度」なのか，それとも「順位尺度」か「名義尺度」かを判断します．

名義尺度... 順序をつけることができないデータ　例）りんご，みかん
順位尺度... 順序をつけることができるデータ　例）痛くない，少し痛い，痛い
間隔尺度... 差に意味のあるデータ　例）摂子温度
比例尺度... 比に意味のあるデータ　例）体重，華氏温度

例えば，性別は名義尺度，ASA PS は順位尺度，身長は比例尺度です．

データからもうひとつ判断しなければならないことがあります．それは各群のデータ間に関連性があるかどうかという点です．

例えば，「高血圧患者 20 名に対する降圧薬A，B の降圧効果を比較した．それぞれの薬剤は時期を変えて投与し，それぞれの薬剤投与時の血圧を測定し比較」する場合，2 群のデータ（それぞれの薬剤投与時の血圧）には「関連性がある」といいます．なぜなら，同じ患者から 2 回のデータを取っているので，それぞれのデータが独立ではないからです．このような場合には関連 2 群の差の検定を行います．

一方，「高血圧患者 20 名に対する降圧薬A，B の降圧効果を比較した．患者を 10 名ずつの 2 群にわけ，それぞれの薬剤投与時の血圧を測定し比較」する場合には 2 群のデータには関連性はなく「独立である」といいます．このような場合には独立 2 群の差の検定を行ないます．

群数，データの尺度，関連ありか独立か，の 3 つを判別したら，いよいよ検定方法を選びます．

独立 2 群の差の検定
「間隔尺度／比例尺度」　F 検定で等分散かどうかを検定してから検定方法を選択する
2 群の分散が等しい　……　スチューデント t 検定（Student's *t* test）
2 群の分散が等しくない　……　ウェルチ t 検定（Welch's *t* test）
「順位尺度」　Mann-Whitney 検定（Mann-Whitney test）
「分類尺度」　χ^2検定（chi-square test）
関連 2 群の差の検定
「間隔尺度／比例尺度」　一標本 t 検定　（paired *t* test, one sample *t* test）
「順位尺度」　Wilcoxon 検定（Wilcoxon test）
「分類尺度」　符号検定（sign test）

メモ

多群の比較については，Excel では分散分析が可能です．分散分析では「データの中になにか有意に異なる要素がある」ということを調べることはできますが，具体的に 2 群ずつ比較することはできません．このような比較を行いたい場合は Tukey の方法などの「多重比較」をするのですが，Excel に用意されているツールでは残念ながら行うことができません．実際の検定ではほとんどの場合，分散分析ではなく多重比較が必要となりますが，具体的なご紹介はまたの機会にしたいと思います．

データから何らかの傾向を見たい場合には，回帰分析を行ないます．例えば，薬剤の予測濃度と実測濃度の関係を検定したい場合などです．

３．Excel で検定してみる

セミナーでは，データを使いながら検定方法の実際をご紹介します．具体的な検定方法については，付属の CD-ROM をご参照ください．なお，Excel の分析ツールを使いますので，Excel で分析ツールを利用できるようにしておく必要があります．以下を参考にしてください．

分析ツールのインストール

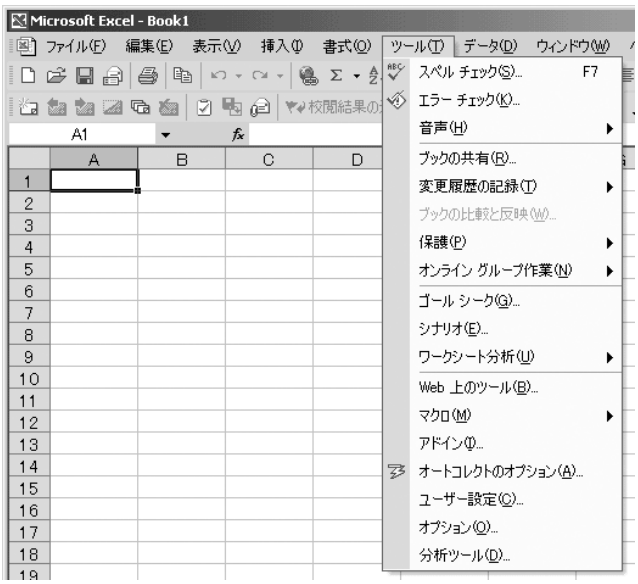
分析ツールが利用できるかを以下の手順で確認し，必要に応じてインストールを行なってください．

(1)Microsoft Excel を起動する

(2)メニューバーの「ツール」をクリックする

表示されたメニュー中に「分析ツール(D)...」と表示されていれば分析ツールを利用できます．

表示されていない場合は「アドイン(I)...」をクリックしてください．

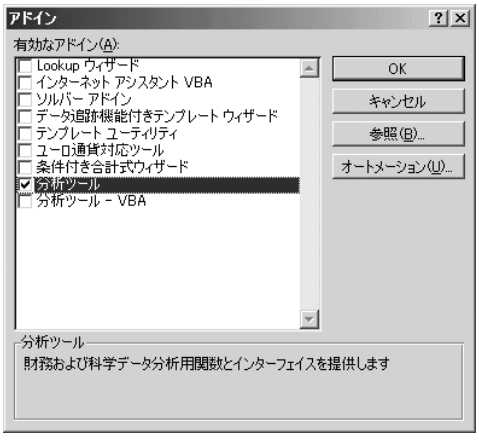


(3)「アドイン」ウィンドウが表示される

有効なアドインの中にある「分析ツール」をクリックし，チェックがついている状態にしてから「ＯＫ」ボタンを押してください．

パソコンに「分析ツール」がインストールされていない場合，Microsoft Office または Excel の CD-ROM が必要となります．表示にしたがって「分析ツール」をインストールしてください．

Excel のメニューバーの「ツール」をクリックし，表示されたメニュー中に「分析ツール(D)...」と表示されていることをご確認下さい．これで分析ツールを利用できます．



メモ

ISBN4-89467-158-1
C3047 ¥3000E

9784894671584

定価（本体3,000円＋税）

1923047030009

麻酔・集中治療とテクノロジー
2006