熱力学量の算出

山内 仁喬

2021 年 1 月 31 日

1　熱力学量

シミュレーションから状態 A と状態 B 間の熱力学量差を計算する方法を説明する。状態 A と状態 B の存在確率をそれぞれ f_A、f_B とすると、2 状態間のギブスの自由エネルギー差 ΔG は次のように計算される:

$$\Delta G = G_B - G_A = RT \log\left(\frac{f_A}{f_B}\right) \tag{1}$$

ここで R は気体定数であり、$R = 8.3145$ J/(mol K)。求めた ΔG から、部分モルエンタルピー差 ΔH、定圧比熱差 ΔC_P、部分モル体積差 ΔV はそれぞれ

$$\Delta H = \left[\frac{\partial\,(\Delta G/T)}{\partial\,(1/T)}\right]_P = R\left[\frac{\partial \log(f_A/f_B)}{\partial(1/T)}\right]_P \tag{2}$$

$$\Delta C_p = -T\left(\frac{\partial^2 \Delta G}{\partial T^2}\right)_P \tag{3}$$

$$\Delta V = \left[\frac{\partial \Delta G}{\partial P}\right]_T = RT\left[\frac{\partial \log(f_A/f_B)}{\partial P}\right]_T \tag{4}$$

と計算される。さらに、内部エネルギー差 ΔU とエンタルピー差 ΔS はそれぞれ

$$\Delta U = \Delta H - P\Delta V \tag{5}$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} \tag{6}$$

と計算される。

2　Hawley の方程式

二状態間のギブスの自由エネルギー差 ΔG の温度・圧力依存性は Hawley [1] によって提案された式

$$\begin{aligned}\Delta G(T,P) = \Delta G_0 - \Delta S_0(T-T_0) - \Delta C_P\left[T\left\{\ln\left(\frac{T}{T_0}\right) - 1\right\} + T_0\right] \\ + \Delta V_0(P-P_0) + \frac{\Delta\beta}{2}(P-P_0)^2 + \Delta\alpha(P-P_0)(T-T_0)\end{aligned} \tag{7}$$

を用いてフィッティングすることができる。ここで、T_0 と P_0 はそれぞれ参照温度、参照圧力である。ΔG_0、ΔS_0、ΔV_0 はそれぞれ温度 T_0、圧力 P_0 におけるギブスの自由エネルギー差、エントロピー差、部分モル体積差である。ΔC_p は定圧比熱差である。また、$\Delta\alpha$ は熱膨張係数 $\Delta\beta$ は熱圧縮率である。通常、T_0、P_0 における ΔG_0 は基準点として事前に算出しておく。したがって、ΔS_0、ΔV_0、ΔC_p $\Delta\beta$、$\Delta\alpha$ の 5 つがフィッティングパラメータとなる。

式 (7) に基づくと、圧力 P_0 における ΔG の温度依存性と、温度 T_0 における ΔG の圧力依存性は次の式でフィッティングできる。

$$\Delta G(T) = \Delta G_0 - \Delta S_0(T - T_0) - \Delta C_P \left[T \left\{ \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) - 1 \right\} + T_0 \right] \tag{8}$$

$$\Delta G(P) = \Delta G_0 + \Delta V_0(P - P_0) + \frac{\Delta\beta}{2}(P - P_0)^2 \tag{9}$$

2.1 Hawley の式の導出

ギブスの自由エネルギー

$$\Delta G = \Delta U + P\Delta V - T\Delta S \tag{10}$$

の全微分は

$$d(\Delta G) = \frac{\partial \Delta G}{\partial T} dT + \frac{\partial \Delta G}{\partial P} dP \tag{11}$$

$$= -\Delta S dT + \Delta V dP \tag{12}$$

である。定圧比熱差 ΔC_p、熱膨張係数 $\Delta\alpha$、熱圧縮率 $\Delta\beta$ は、

$$\Delta\alpha = \left.\frac{\partial}{\partial T}\right|_P \left.\frac{\partial \Delta G}{\partial P}\right|_T \tag{13}$$

$$\Delta\beta = \frac{\partial^2 \Delta G}{\partial^2 P} = \left.\frac{\partial V}{\partial P}\right|_T \tag{14}$$

$$\Delta C_p = -T \left.\frac{\partial^2 \Delta G}{\partial^2 T}\right|_P = T \left.\frac{\partial \Delta S}{\partial T}\right|_P \tag{15}$$

である。以下の導出において、定圧比熱差 ΔC_p、熱膨張係数 $\Delta\alpha$、熱圧縮率 $\Delta\beta$ は、温度・圧力に依存しない定数と仮定する。Hawlay 式を得るために、式 (12) 中の、ΔS と ΔV を具体的に計算する必要がある。ΔS と ΔV の独立変数は、温度と圧力であるから、その全微分は

$$d(\Delta S) = \frac{\partial \Delta S}{\partial T} dT + \frac{\partial \Delta S}{\partial P} dP \tag{16}$$

$$= \frac{\partial \Delta S}{\partial T} dT - \frac{\partial \Delta V}{\partial T} dP \tag{17}$$

$$= \frac{\Delta C_p}{T} dT - \Delta\alpha dP \tag{18}$$

である。第一行目から第二行目の変形において Maxwell の関係式

$$\frac{\partial \Delta S}{\partial P} = -\frac{\partial \Delta V}{\partial T} \tag{19}$$

を使用した。同様に、ΔV の全微分は

$$d(\Delta V) = \frac{\partial \Delta V}{\partial T} dT + \frac{\partial \Delta V}{\partial P} dP \tag{20}$$

$$= \Delta\alpha dT + \Delta\beta dP \tag{21}$$

である。これらの式を積分すると、

$$\Delta S = \Delta S_0 + \int_{T_0}^{T} \frac{\Delta C_p}{T} dT - \int_{P_0}^{P} \Delta\alpha dP$$

$$= \Delta S_0 + \Delta C_p \ln(T/T_0) + \Delta\alpha(P - P_0) \tag{22}$$

$$\Delta V = \Delta V_0 + \Delta\alpha(T - T_0) + \Delta\beta(P - P_0) \tag{23}$$

を得る。式 (12) に代入すると、

$$\begin{aligned} d(\Delta G) = &- [\Delta S_0 + \Delta C_p \ln(T/T_0) + \Delta\alpha(P - P_0)]\, dT \\ &+ [\Delta V_0 + \Delta\alpha(T - T_0) + \Delta\beta(P - P_0)]\, dP \end{aligned} \tag{24}$$

となる。これを積分すると Hawley の式、

$$\begin{aligned} \Delta G(T, P) = \Delta G_0 - \Delta S_0(T - T_0) - \Delta C_P \left[T \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) - (T - T_0) \right] \\ + \Delta V_0(P - P_0) + \frac{\Delta\beta}{2}(P - P_0)^2 + \Delta\alpha(P - P_0)(T - T_0) \end{aligned} \tag{25}$$

が得られる。

2.2 部分モルエンタルピーと部分モル体積

式 (7) を式 (2) と式 (4) に代入する。部分モルエンタルピー差 ΔH は

$$\begin{aligned} \Delta H(T, P) = \Delta G_0 + T_0 \Delta S_0 + (T - T_0)\Delta C_p \\ + \Delta V_0(P - P_0) + \frac{\Delta\beta}{2}(P - P_0)^2 - \Delta\alpha(P - P_0)T_0 \end{aligned} \tag{26}$$

と計算される。導出の途中で、$1/T = x$ と置いて、

$$\frac{\partial}{\partial(1/T)} \ln \frac{T_0}{T} = \frac{dx}{d(1/T)} \frac{d}{dx} \ln(T_0 x) = T_0 \frac{1}{T_0 x} = \frac{1}{x} = T \tag{27}$$

の関係式を用いた。また、部分モル体積差 ΔV は

$$\Delta V(T, P) = \Delta V_0 + \Delta\beta(P - P_0) + \Delta\alpha(T - T_0) \tag{28}$$

と計算される。

参考文献

[1] S. A. Hawley. Reversible pressure-temperature denaturation of chymotrypsinogen. *Biochemistry*, Vol. 10, No. 13, pp. 2436–2442, jun 1971.