熱力学量の算出

山内 仁喬

2022 年 2 月 23 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

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

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

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

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

$$\begin{aligned} d(\Delta G) &= \frac{\partial \Delta G}{\partial T}dT + \frac{\partial \Delta G}{\partial P}dP & (11) \\ &= -\Delta S dT + \Delta V dP & (12) \end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned} d(\Delta S) &= \frac{\partial \Delta S}{\partial T}dT + \frac{\partial \Delta S}{\partial P}dP & (16) \\ &= \frac{\partial \Delta S}{\partial T}dT - \frac{\partial \Delta V}{\partial T}dP & (17) \\ &= \frac{\Delta C_p}{T}dT - \Delta\alpha dP & (18) \end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned} d(\Delta V) &= \frac{\partial \Delta V}{\partial T}dT + \frac{\partial \Delta V}{\partial P}dP & (20) \\ &= \Delta\alpha dT + \Delta\beta dP & (21) \end{aligned}$$

である. これらの式を積分すると,

$$\begin{aligned} \Delta S &= \Delta S_0 + \int_{T_0}^{T} \frac{\Delta C_p}{T}dT - \int_{P_0}^{P} \Delta\alpha dP \\ &= \Delta S_0 + \Delta C_p \ln(T/T_0) + \Delta\alpha(P - P_0) & (22) \end{aligned}$$

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

を得る．式 (12) に代入すると，

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

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.