

熱力学量の算出

山内 仁喬

2024年3月7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:

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

ここで R は気体定数であり、 $R = 8.3145 \text{ J}/(\text{mol K})$ 。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

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

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

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

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

$$\Delta U = \Delta H - P\Delta V \quad (5)$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} \quad (6)$$

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

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

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。

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

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

2.1 Hawley の式の導出

ギブスの自由エネルギー

$$\Delta G = \Delta U + P\Delta V - T\Delta S \quad (10)$$

の全微分は

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

$$= -\Delta S dT + \Delta V dP \quad (12)$$

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

$$\Delta \alpha = \frac{\partial}{\partial T} \bigg|_P \frac{\partial \Delta G}{\partial P} \bigg|_T \quad (13)$$

$$\Delta \beta = \frac{\partial^2 \Delta G}{\partial^2 P} = \frac{\partial V}{\partial P} \bigg|_T \quad (14)$$

$$\Delta C_p = -T \frac{\partial^2 \Delta G}{\partial^2 T} \bigg|_P = T \frac{\partial \Delta S}{\partial T} \bigg|_P \quad (15)$$

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。Hawley 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

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

$$= \frac{\partial \Delta S}{\partial T} dT - \frac{\partial \Delta V}{\partial T} dP \quad (17)$$

$$= \frac{\Delta C_p}{T} dT - \Delta \alpha dP \quad (18)$$

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

$$\frac{\partial \Delta S}{\partial P} = - \frac{\partial \Delta V}{\partial T} \quad (19)$$

を使用した。同様に、 ΔV の全微分は

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

$$= \Delta \alpha dT + \Delta \beta dP \quad (21)$$

である。これらの式を積分すると、

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

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

を得る. 式 (12) に代入すると,

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

となる. これを積分すると Hawley の式,

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

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

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

と計算される. 導出の途中で, $1/T = x$ と置いて,

$$\frac{\partial}{\partial(1/T)} \ln \frac{T_0}{T} = \frac{dx}{d(1/T)} \frac{d}{dx} \ln(T_0x) = T_0 \frac{1}{T_0x} = \frac{1}{x} = T \quad (27)$$

の関係式を用いた. また, 部分モル体積差 ΔV は

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

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.