# الحجم المولاري الظاهري وطاقات التنشيط للسريان اللزج لبعض الأحماض الأمينية في مخاليط الإيثانول – الماء

صابر السيد منصور المسماري* إبراهيم حسن حسيب الريس*

DOI: https://doi.org/10.54172/mjsc.v21i1.391

## الملخص

في هذا البحث تم الحصول على الحجم المولاري الظاهري لبعض الأحماض الأمينية في مخاليط الإيثانول– الماء عند تركيزات مختلفة . كما أوضحت الدراسة أن الحجم المولاري الظاهري يزداد بزيادة عدد ذرات الكربون الموجودة في سلسلة الألكيل للأحماض الأمينية . وتم حساب طاقات التنشيط للسريان اللزج لبعض الأحماض الأمينية عند درجة 25°C .

* قسم الكيمياء ،كلية العلوم ، جامعة عمر المختار ، البيضاء – ليبيا ، ص.ب. 919 .

©. المؤلف (المؤلفون) هذا المقال المجاني يتم الوصول إليه من خلال رخصة المشاع الإبداعي (CC BY-NC 4.0)

## المقدمة

من المجالات التي لاقت اهتماماً كبيراً ونشط العمل فيها حديثاً هي أهمية استعمال المذيبات المائية واللامائية كأوساط لأنواع مختلفة من عمليات طرق التقدير التحليلي . فقد ازداد استعمال المذيبات المائية واللامائية بشكل ملحوظ في مجالات الكيمياء الصناعية . ومن الجدير بالذكر أن الأحماض الأمينية في الوسط المائي تتميز بأنها توجد كأيونات ثنائية القطبية. وهذا يفسر ظاهرة التميؤ التي لها علاقة بالظواهر البيولوجية الهامة . ومن الأبحاث التي أُعطي لها قدر كبير من الاهتمام في هذا المجال والتي شملت الخواص الفيزيوكيميائية للأحماض الأمينية في الوسط المائي هي أبحاث Shuqin Li ، Qiufen 2006 ، Ramesh 1992 Iqbal 1993 ، 2002 . فبمعرفة تلك الخواص يساعدنا كثيراً على التنبؤ بسلوك المواد الألكتروليتية في الأوساط المائية .

## المواد وطرق البحث

تم تحضير جميع المحاليل بماء مقطر تقطيراً ثنائياً وبأملاح ذات درجة نقاء كيميائي (chemically pure) أو نقاء تحليلي analytical (pure) وقد تمت قياسات الكثافة لمحاليل مختلفة التركيزات باستخدام بكنومتر سعته 40 ml حيث تمت المعايرة عند درجة 25°C باستخدام كثافة معلومة للماء المقطر مرتين . وهذا يساعدنا لأن نحصل على حجم مضبوط من البكنومتر وذلك بوزنه قبل ملئه بالسائل ثم يملأ بالماء للوصول إلى إتزان حراري في حمام مائي عند درجه حرارة مناسبة للحصول على حجم مضبوط من البكنومتر فإنه يمكن استخدامه للحصول على كثافات مختلفة لهذه المحاليل . فإن الخطوة التي يجب إتباعها هي أن نحصل على كثافات لمحاليل أكثر تخفيفاً أولاً ثم الأكثر تركيزاً. كما تمت حسابات اللزوجة باستحدام فوسكومتر استوالد وذلك بمعرفة كثافة الماء وزمن التدفق للماء وكثافة المحلول لبعض الأحماض الأمينية في مخاليط الإيثانول – الماء عند تركيزات مختلفة .

## النتائج والمناقشة

تم قياس الكثافات المستخدمة لقياس الحجم المولاري الظاهري من العلاقة (1)

$$V\Phi = 1000 (d_o - d) / Cdd_o + M /d \quad (1)$$

حيث $V\Phi$ عبارة عن الحجم المولاري الظاهري، و C التركيزالمولاري ، و M الوزن الجزيئي للمذاب، و d and $d_0$ هي كثافات المذيب والمذاب علي التوالي . ولقد وجد أن $V\Phi$ تختلف خطياً مع المولارية لتلك الأنظمة التي تمت دراستها في المحاليل المائية وللحصول على علاقة خطية باستخدام المعادلة :

$$V\Phi = V^o\Phi + b_v m \quad (2)$$

حيث $V\Phi$ عبارة عن الحجم المولاري الظاهري عند محلول مخفف جداً إلى عامل مالانهاية $b_v$ عامل يمكن إيجاده معملياً . لقد وجد أن قياسات الكثافة تسمح بدقة العامل تصل إلى ±3.0

في $V\Phi$ $cm^3\ mol^{-1}$ ويمكن إضافة العامل $S_v$ إلى المعادلة (2) لتصبح المعادلة (3) وهي مميزة في حالة الإيثانول– الماء (Jabber 2005) .

$$V\Phi = V^o\Phi + b_v m + S_v\sqrt{m} \qquad (3)$$

$$S_v = Av\,[\tfrac{1}{2}\sum u_i z^2]^{1.5} \qquad (4)$$

$u_i$, z هي الأعداد الأستكيومترية وشحنة الأيون على التوالي .

$A_v$ هو خط ميل ديباي هوكل للحجم المولاري الظاهري .

ويمكن حساب طاقة التنشيط للسريان اللزج من المعادلة :

$$\Delta H^* \eta = 2.303\ RT\ (\log \eta - \log) \qquad (5)$$

حيث

$\Delta H^*\eta$ هي التغير في طاقة التنشيط لتدفق اللزوجة ، و R هو الثابت العام للغازات ، و T هي درجة الحرارة المطلقة ، و $\log \eta$ هي لوغاريتم اللزوجة للمحلول ، $\log \eta_o$ هي لوغاريتم اللزوجة للماء .

**جدول 1** قيم الكثافة واللزوجة وثابت العزل لمخاليط من الإيثانول– الماء عند درجة 25°C

| ثابت العزل | اللزوجة | الكثافة | الوزن (%) للإيثانول– الماء |
|---|---|---|---|
| 78.54 | 0.893 | 0.9970 | 0 |
| 72.80 | 1.323 | 0.9882 | 10 |
| 67.00 | 1.815 | 0.9686 | 20 |
| 58.01 | 2.180 | 0.9507 | 30 |
| 46.56 | 2.400 | 0.9098 | 50 |

البيانات مستمدة Bateman1948, Alkerlof 1932 ,Selby 1955 من نتائج جدول (1) حيث يقل ثابت العزل وتزداد اللزوجة وتنقص الكثافة .

**جدول 2** قيم الحجم المولاري الظاهري لبعض الأحماض الأمينية مع مخاليط الإيثانول – الماء عند درجة 25°C

| الحمض الأميني | الماء | %10 | %20 | %30 | %50 |
|---|---|---|---|---|---|
| الانين | 60.47 | 57.45 | 56.24 | 54.42 | 51.40 |
| ل– برولين | 82.63 | 78.50 | 76.85 | 74.37 | 70.24 |
| ل– سيرين | 60.62 | 57.60 | 56.38 | 54.56 | 51.53 |
| ل– فالين | 90.65 | 86.12 | 84.30 | 81.59 | 77.05 |

من خلال جدول (2) حيث يقل الحجم الظاهري بزيادة النسبة المئوية من الماء .

**جدول 3** قيم (مجموعة الكيل) الحجم المولاري الظاهري لبعض الأحماض الأمينية مع مخاليط الإيثانول – الماء عند درجة 25°C

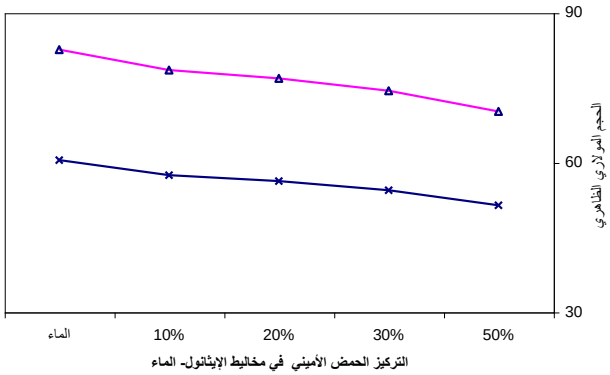
| الحمض الأميني | الماء | %10 | %20 | %30 | %50 |
|---|---|---|---|---|---|
| الانين | 16.77 | 16.42 | 16.21 | 15.55 | 14.69 |
| ل– برولين | 39.64 | 37.47 | 36.68 | 35.50 | 33.53 |
| ل – سيرين | 17.49 | 16.57 | 16.21 | 15.69 | 14.82 |
| ل – فالين | 47.46 | 45.09 | 44.13 | 42.72 | 40.34 |

وكذلك بالرجوع إلى جدول (3) حيث يقل الحجم الظاهري بزيادة النسبة المئوية من الماء .

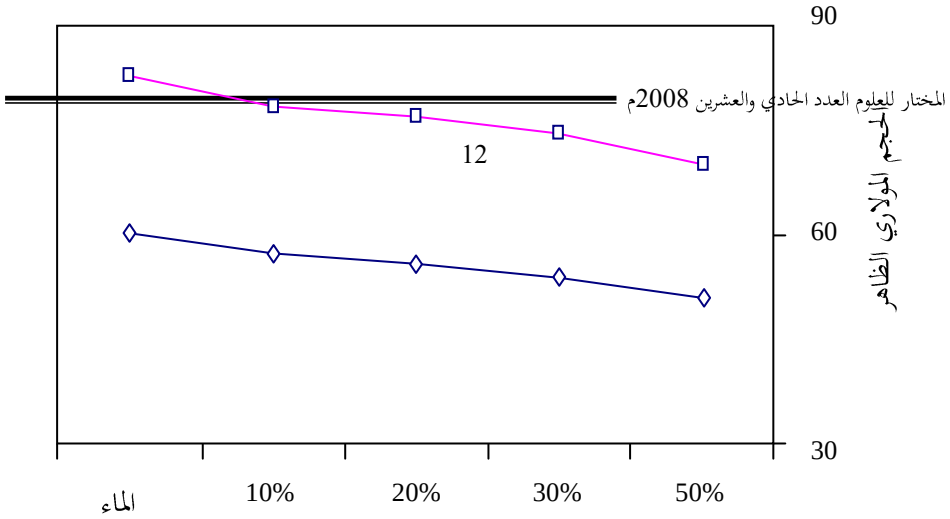
**جدول 4** قيم العوامل bv, Sv لبعض الأحماض الأمينية

| الحمض الأميني | $b_v$ | $S_v$ |
|---|---|---|
| الانين | 0.19 | 11.00 |
| ل– برولين | 0.21 | 11.27 |
| ل– سيرين | 0.70 | 17.50 |
| ل– فالين | 0.10 | 4.00 |

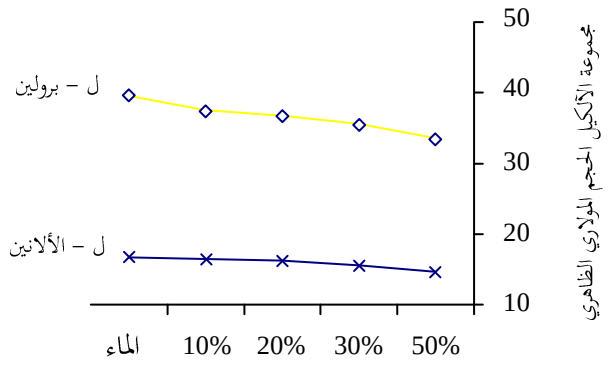
ومن اللافت للنظر بتفحص جدول (4) نجد أن قيم العوامل $S_v$ ، $b_v$ لبعض الأحماض الأمينية تأخذ الترتيب التصاعدي ل – سيرين > ل – برولين > ل – الانين > ل — فالين .




**شكل 1** بين الحجم المولاري الظاهري والتركيز في مخاليط الإيثانول — الماء لكل من الألانين والبرولين

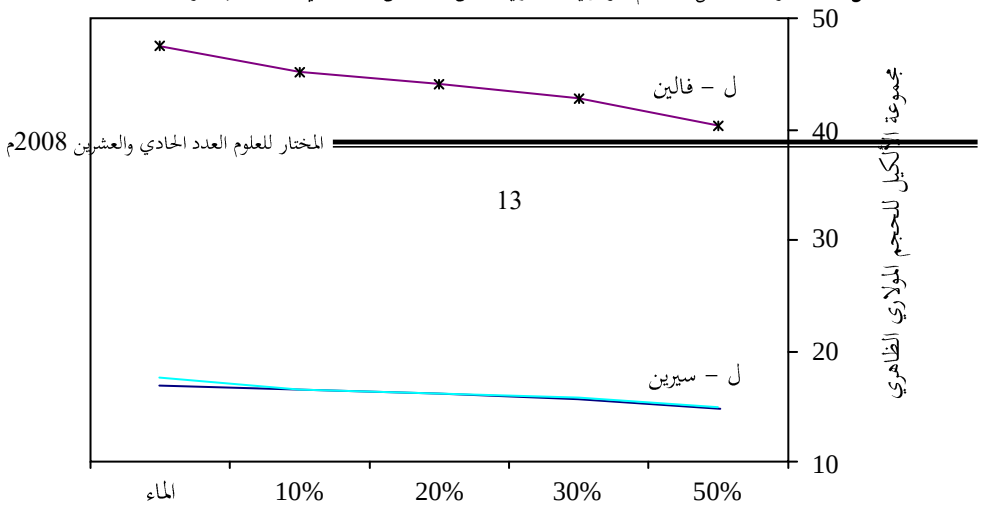


**شكل 2** يوضح علاقة الحجم المولاري الظاهري والتركيز لكل من السيرين والفالين في مخاليط الإيثانول – الماء




تركيز الأحماض الامينية في مخاليط الإيثانول – الماء

**شكل 3** مجموعة الألكيل للحجم المولاري الظاهري لبعض الأحماض الأمينية في مخاليط الإيثانول – الماء






تركيز الأحماض الأمينية في مخاليط الإيثانول – الماء

**شكل 4** العلاقة بين مجموعة الألكيل للحم المولاري الظاهري وتركيز السيرين والفالين في مخاليط الإيثانول – الماء

وعند تفحص الأشكال 1 ، 2 ، 3 ، 4 سرعان ما ندرك أنه بزيادة التركيز يقل الحجم المولاري الظاهري وكما هو متوقع فإن ترتيب الحجم المولاري الظاهري والحجوم الإنتقالية للأحماض الأمينية تزداد تصاعدياً تبعاً للترتيب التالي : ألالانين < ل – سيرين < ل – برولين < ل — فالين

بالرجوع إلى جدول (5) يتضح أن طاقات التنشيط للسريان اللزج تأخذ قيم تزداد تصاعدياً :

الانين < ل – سيرين < ل – برولين < ل – فالين

**جدول 5** حساب طاقات التنشيط للزوجة للسريان اللزج لبعض الأحماض الامينية

| الحمض الأميني | لوغاريتم اللزوجة $\log \eta_o$ | لوغاريتم فرق اللزوجة $\log \eta - \log \eta_o$ | طاقة التنشيط للسريان اللزج $\Delta H^*_\eta$ |
|---|---|---|---|
| الانين | -0.0488 | -0.6844 | -3626.63 |
| ل – سيرين | -0.0487 | -0.6617 | -3496.88 |
| ل – برولين | -0.0489 | -0.6387 | -3365.02 |
| ل – فالين | -0.0484 | -0.4189 | -2114.19 |

يسهم الحجم المولارى من مجموعات zwitter ion لبعض الأحماض الأمينيه بالنسبه لمجموعة $NH_3^+$, $COO^-$ للماء بنسبة 27.8 ، $CH_2$ فهي 15.3 وهذا يدل على التأثير الألكتروستاتيكى وتأثير التميؤ المحب للماء لمجموعة $CH_2$ ، حيث تظهر بأنها تقل بتأثير الشحنة ومجموعات الأحماض الأمينية التي تتميز بالتميؤ المحب للماء لمجموعة $CH_2$ ، وذلك بازدياد n . ولكننا وجدنا عملياً أن $V^o\Phi$ لدراسات الأحماض الأمينية تختلف خطياً مع n لمجموعة $CH_2$ في السلسلة وهذا ما أكدته دراسة ماركوس (1994) طبقاً للمعادلة :

$$V^o\Phi = V^o\Phi (NH^+_3, COO^-) + n\, V^o\Phi (CH_2) \qquad (6)$$

والتروي للحظات قليلة فإن إسهام مجموعة (R) للأحماض الأمينية للحجوم الإنتقالية للجلايسين حيث $V^o\Phi$ للجلايسين تحتوي علي مجموعة (R) والمتمثلة في H حيث تطرح من الأحماض الأمينية الأخرى فإن :

$$V^o\Phi (R) = V^o\Phi (\text{amino acids}) + n\, V^o\Phi (\text{glycine}) \qquad (7)$$

وما يلفت الانتباه أن إسهام الحجوم الإنتقالية يكون صغيراً كما هو موضح في جدول (3) . وكما هو متوقع فإن ترتيب الحجوم الإنتقالية للأحماض الأمينية يزداد تصاعدياً تبعاً للترتيب التالي :

الانين < ل – سيرين < ل – برولين < ل – فالين

حيث يتميز الحجم الإنتقالي الأعلى في حالة السيرين عنها في حالة الألانين ويعزى هذا إلى كبر العزم الثنائي القطبي للألانين ، كما تتميز مجموعة الهيدروكسيل للسيرين بأنها مجموعة محبة للماء فيحدث تجمع لتميؤ المذاب لهذا الجزئ بالإضافة إلى الإنضغاط الألكتروستاتيكي لمجموعة الأمين فيختزل الحجم ألكتروستاتيكياً Mishra 1984, Iqbat (1987) .

يتضح من جدول (5) أن طاقات التنشيط للسريان اللزج تزداد من الفالين فالبرولين ثم السيرين فالألانين ويعزى هذا إلى زيادة لحجم مجموعة الألكيل المميزة للحمض الأميني .

# Apparent Molar volume and Activation Energy of Some Amino Acids in Ethanol- Water mixtures

**Saber El-Sayed Mansour*** **Ibrahim Hassan Hasieb***

## Abstract

Apparent molar volume and Activation energy of some amino acids DL alanine, L-proline, L-serine, and L-valine have been determined in ethanol-water mixtures. It was found that the increase of the increasing of Apparent molar volume is due to the increasing of the number of carbon atoms in chain of alkyl group in amino acids. We have calculated the activation energy of viscous flow in some amino acids.

* Chemistry Department – Faculty of Science, Omar Al-Mukhtar University, AlBieda-Libya, P.O. Box 919.

## المراجع


Ramesh K. Wadi and Rma Kant Goyal, 1992, Temperature Dependence of Apparent molar volumes and B-Coeffiecient of Amino Acids in Aqueous potassium Thiocyanate solution from 15 to $35^0$C, Journal of Solution Chemistry, vol. 21, 2.

Iqbal M. and Tariq, 1993, Partial molar volumes and expansibilities of some amino acids in water at $35^o$C, Indian Journal of Chemistry, Vol 32 (A), 119.

Shuqin Li, Wengiang Sang and Ruisen lin, 2002, Partial molar volumes of glycine, alanine and serine in aqueous glucose solutions at 298.15 K, The Journal of Chemi-cal Thermodynamics, volume 34 (11), 1761.

Qiufen Zhang, Zhening Yan, Jianji Wang, 2006, Densities, molar volumes and isobaric expansivities of d-xylose, hydro-chloric acid and water, The Journal of Chemical Thermo-dynamics, Vol 38, P 34.

Jabber Jahanbin Sardroodi, Mohammed Taghi, 2005, Fluid Phase Equilibria, 231, 61.

Selby, S.M. Weast, R.C, Hodgman. CD. 1955, Handbook of Chemistry and Physics, Chemical Rubber Publi-shing Co, 37th Ed.

Alkerlof, G., 1932, J. Am. Chem. Soc., 54, 11.

Bateman, R.L., and Ewing, D.T, 1948, J. Am. Chem. Soc., 70, 2137.

Marcus. Y. 1994, Journal of Solution Chemistry, Vol 23, l7.

Mishra. A.K. and Ahluwalia, J.C, 1984, J. Phys. Chem., 88, 86.

Iqbat. M and Verrall. R.E, 1987, J. Phys. Chem., 91, 967.