DOI: https://doi.org/10.54172/mjsc.v24i1.518

ايجاد معاملات بيتا للزوجة ودوال الديناميكا الحرارية للسريان اللزج لبعض الاحماض الامينية اثناء مرور تيار متردد عند جهود كهربية مختلفة

صابر السيد منصور [1] ابراهيم حسن الريس[1] ناظم عبد الكريم الربيعي[2]

الملخص

معرفة ثوابت الديناميكا الحرارية للأحماض الامينية تعتبر من العوامل المساعدة في التعرف على طبيعة البروتينات وخصائصها، لذا كانت هذه الدراسة والتي تم فيها دراسة التغير في اللزوجة لبعض الاحماض الامينية مثل د ل ألانين، ل برولين و ل فالين تحت تأثير تيار متردد متماثل وجهد كهربي من صفر وحتى 250 فولت وتردد 50 هرتز. ووجد ان التيار المتردد المتماثل يعمل على تقليل اللزوجة كتغيرات كمية في تركيب المحاليل، كما تعتمد على خواص المحاليل تحت ممانعة تأثير المجال الكهربي. واظهرت النتائج ان معاملات بيتا للزوجة تأخذ قيم موجبة كما أنها أعلى في حالة تطبيق التيار المتردد منه في حالة غياب التيار المتردد بالإضافة الى انها تزداد مع زيادة طول السلسلة للحمض الاميني.

[1] قسم الكيمياء، كلية العلوم، جامعة عمر المختار، البيضاء–ليبيا.

[2] قسم الفيزياء، كلية العلوم، جامعة عمر المختار، البيضاء–ليبيا.

© للمؤلف (المؤلفون)، يخضع هذا المقال لسياسة الوصول المفتوح ويتم توزيعه بموجب شروط ترخيص إسناد المشاع الإبداعي CC BY–NC 4.0

المقدمة

في العقود الاخيرة زاد الاهتمام لمعرفة تأثير الالكتروليتات على تركيب الماء وخواص محاليل الاحماض الامينية في الاوساط المائية والتي تتميز بأهميتها الفسيولوجية وتفسير بعض الظواهر البيولوجية الهامة (Ali *et al*, 2006). وتعتبر دراسة الاحماض الامينية وخواصها من العوامل الهامة اللازمة للحصول على ادراك اشمل للتأثيرات المتبادلة بين المذاب والمذيب، بالاضافة الى التعرف على مدى ثبات البرويتنات. لقد اثبتت دراسة الخواص الحجمية واللزوجة لبعض الاحماض الامينية حدوث تفكك للبروتينات (Herskovits *et al*, 1978) كما اوضحت دراسة الحجم المولاري الظاهري ومعاملات بيتا للزوجة في بعض المحاليل المائية ان هذه الثوابت تعتمد على طبيعة الملح المستخدم (Wang *et al*, 2004).

تقاس لزوجة المحاليل الالكتروليتية باستخدام التيار المتردد (Gneist, 2003; Shulgin, 1978; Zden; 1999) حيث انه عند امرار تيار كهربي في محاليل الاحماض الامينية، يتجه الحمض الاميني نحو القطب السالب في وسط ذو اس هيدروجيني حمضي حيث يكون صافي الشحنة موجب ويهاجر الحمض الى القطب السالب عند وضعه في مجال كهربي ويتجه نحو القطب الموجب في وسط ذات اس هيدروجيني قاعدي ويكون صافي الشحنة سالب ويهاجر الحمض الى القطب الموجب بتأثير المجال الكهربي اما عندما يكون بصورة ثنائي القطبية فأنه لا يتجه لاي من القطبين بسبب تساوي الشحنات الموجبة والسالبة أي ان صافي الشحنات تساوي صفراً لذا تسمى جزيئات هذا النوع من الاحماض بالمتعادل ويسمى الاس الهيدروجيني التي لا يحصل فيها أي هجرة للايونات في مجال كهربي بنقطة التعادل. ويتميز كل من الانين والفالين بانهما كارهين للماء أي لا يتداخل الحمض بالماء ويصف كل من الحمضين انهما من الاحماض الامينية الليفاتية. بينما البرولين من الاحماض الامينية الامينو.

وفي هذه الدراسة يتم قياس التغير في كل من اللزوجة ودوال الديناميكا الحرارية للسريان اللزج لبعض الاحماض الامينية مثل دال الانين، ل برولين، ل فالين عند مرور تيار متردد تحت جهود كهربية مختلفة.

المواد وطرق البحث

استخدمت مقاييس اللزوجة لاوستفالد لقياس لزوجة المحاليل بالنسبة للماء. وقد اخذت قيم لزوجة المحاليل بالنسبة للماء. وقد اخذت قيم لزوجة الماء وكثافته عند درجة الحرارة المطلقة من دليل كيمياء 1980 وتم تحضير جميع المحاليل بماء مقطر تقطيراً ثنائياً وبأملاح ذات درجة نقاء كيميائي او نقاء تحليلي. لقد استخدمت خلية كهربية تتكون من قطبي الفضة ومولد كهربي ومكبر ومحلول ومنظم للحرارة واسيلوسكوب في وجود استوالد فوسكومتر

المعدل لقياسات اللزوجة. لقد تم قياس الكثافات باستخدام بكنومتر يحتوي على انبوبة شعرية مصممة خصيصاً لتحديد الحجم بصورة اكثر دقة. تمت المعايرة عند درجة حرارة الغرفة باستخدام كثافة معلومة للماء المقطر مرتين وهذا يساعدنا لان نحصل على حجم مضبوط من البكنومتر وذلك بوزنه قبل ملئه بالسائل ثم يملأ بالماء للوصول الى اتزان حراري في حمام مائي عند درجة حرارة مناسبة للحصول على حجم مضبوط من البكنومتر فانه يمكن استخدامه للحصول على كثافات مختلفة لهذه المحاليل. فن الخطوة التي يجب اتباعها هي ان نحصل على كثافات مختلفة لمحاليل اكثر تخفيفاً اولاً ثم الاكثر تركيزاً.

كما تمت حسابات قيم بيتا للزوجة باستخدام قيم اللزوجة والتي تم حسابها باستخدام فوسكومتر استوالد، وذلك بمعرفة كثافة الماء والمحلول وزمن التدفق لكل من الماء والمحلول لبعض الاحماض الامينية تحت تأثير تيار كهربي متردد وجهود كهربية عالية.

النتائج والمناقشة

لقد وجد ان اللزوجة للمحاليل تقل اثناء مرور التيار المتردد المتماثل كما ان توصيلية الماء التي تم تقطيره مرتين هي $1.21 \times 10^{-7} ohm^{-1}$، حيث ان كثافة المحاليل لا تتأثر بالتيار المتردد او الجهود المختلفة خلال مدى التيار المتردد. ومن الجدير بالذكر من خلال هذه الدراسة ان اللزوجة النسبية تعتمد على السعة الفولتية والتيار المتردد. ومن الملاحظ ان انخفاض اللزوجة تعزا الى الدورية من حيث القيمة والاتجاه للمجالات الكهرومغناطيسية، حيث ان امرار التيار المباشر لا ينتج التاثير المتوقع على عكس امرار التيار المتردد ولكن عند اغلاق الدائرة الكهربية فان قيم اللزوجة تعود الى قيم الابتدائية. ومن الجدير بالذكر ان المجالات الكهرومغناطيسية تؤثر في قيم التجاذب لجزيئات المذاب.

ويمكننا ايجاد قيم معاملات بيتا للزوجة من العلاقة:

$$\eta = \eta_0(1+\beta C) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots(1)$$

حيث η هي لزوجة المذيب، C هي التركيز المولاري للمذاب ومقدار معامل بيتا β هو مقدار ثابت ومميز لكل حمض اميني.

جدول (1) معاملات بيتا للزوجة في وجود او غياب التيار المتردد

الحمض الاميني	معاملβ في غياب التيار المتردد	معاملβ في وجود التيار المتردد
DL-Alanine	0.253	0.245
L-Proline	0.284	0.268
L-Valine	0.3811	0.350

يتضح لنا من خلال جدول (1) والذي يمثل معاملات بيتا للزوجة في وجود او غياب التيار المتردد حيث نستطيع ان نقول ان معامل β للزوجة هي قيم موجبة وتزداد تبعاً للترتيب التالي:

L-Valine> L-Proline>DL-Alanine

كما نلاحظ ان قيم معامل بيتا في وجود التيار المتردد اقل منه في حالة غياب التيار المتردد.

ان الاحماض الامينية غير الالكتروليتية وهذا يعزا طبيعة Zwitterionic لهذه المركبات في المحاليل المائية التي تشمل التفاعلات التي تحتوي على مجموعة $COO^-, NH3^+$ الهامة. كما اوضحت دراسة (Marcus, 1994) ان معاملاتβ دائماً خطية في n طبقاً للمعادلة:

$$ß = β(NH3^+, COO^-) + n\,β(CH_2) \quad (2)$$

ومن المتوقع ان تسهم معاملات بيتا لمجموعة Zwitterionic ومجموعات الميثيلين حيث β 10^3 لمجموعتي $COO^-, NH3^+$ وهي 94،93 على التوالي في الاوساط المائية عند 25C° (Ramesh, 1992). كما ان جزيئات الاحماض الامينية المتميئة تتفاعل مع جزيئات المذيب فيؤدي الى اختزال تركيب الماء reducing the structure of water.

ويمكن ايجاد قيم لطاقة الحرة للتنشيط السريان اللزج لبعض الاحماض الامينية $\Delta\mu_2$ ($kj.\,mol^{-1}$) باستخدام المعادلة:

$$\beta = (V^0_{1,\phi} - V^0_{2,\phi})/1000 + (V^0_{1,\phi}/1000)X(\Delta\mu^{\#}_2 - \Delta\mu^{\#}_1)/RT$$

(3).....

كما توجد علاقة خطية بين n_c، $\Delta\mu_2$ والتي تمثل عدد ذرات الكربون الموجودة في مجموعة سلسلة الالكيل كما اكدته دراسة ماركوس (1994).

$$\Delta\mu^{0\#}_2 = \Delta\mu^{0\#}_2(NH^+_3, COO^-) + n_C\Delta\mu^{\#}_2$$

(4).....

ويمكن ايجاد الطاقة الحرة للزوجة $\Delta G^{\#}_1$ وهي تمثل $\Delta\mu_1$ من المعادلة:

$$\Delta G^{0\#}_1 = \Delta\mu^{0\#}_1 = RT/n(\eta_0 V^0_{1,\phi}/\hbar N_A)$$

(5).....

ويمكن حساب قيم $\Delta\mu^{0\#}_2$ باستخدام المعادلة:

$$\Delta\mu^{0\#}_2 = \Delta\mu^{0\#}_1 + (\frac{RT}{V^0_{1,\phi}})[1000\beta - (V^0_{1,\phi} - V^0_{2,\phi})]$$

(6).....

حيث تمثل $V^0_{2,\phi}$ ، $V^0_{1,\phi}$ الحجم الجزئ للمولاري للمذاب مذيب عند تخفيف لا نهائي $(cm^3\ mol^{-1})$ وهي الطاقة الحرة للتنشيط $\Delta\mu_1$.لكل مول للمذيب النقي h هو ثابت بلانك، N_A

عـدد افوجـادر $\Delta\mu_2$ مسـاهمة لكـل مـول للمـذاب للطاقة الحرة للتنشيط للسريان اللزج للمحلول.

وكذلك يمكن ايجاد التغير في الانثالبي للسريان اللزج من العلاقة:

$$\Delta H_\eta = 2.303RT(\log\eta - \log\eta_0)$$

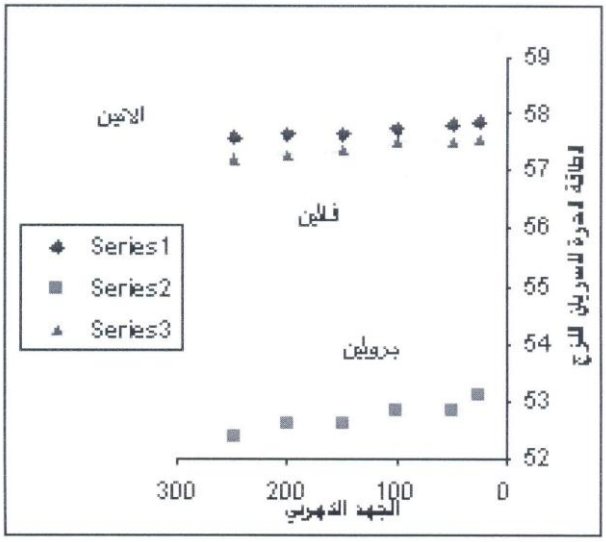
.....(7)

وبالتالي نستطيع الحصول على انتروبي للسريان اللزج باستخدام العلاقة التالية:

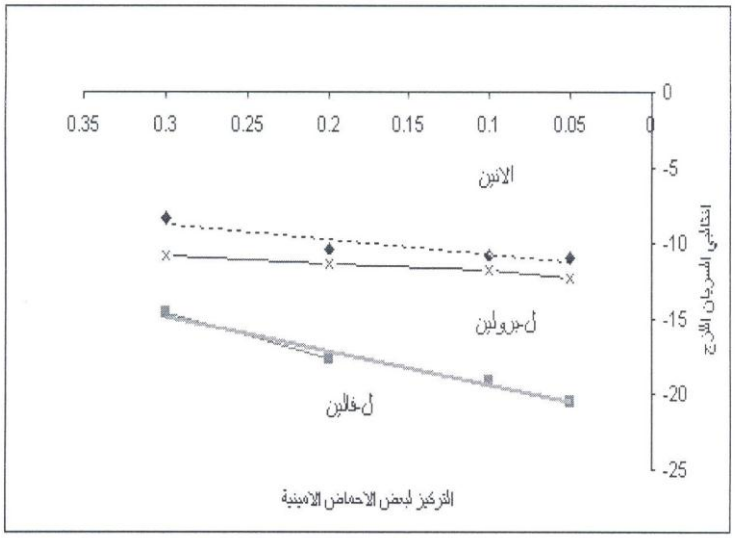
$$\Delta S_\eta = \Delta H_\eta - \Delta G_\eta / T \quad \text{.....(8)}$$

جدول (2) قيم الطاقة الحرة للتنشيط $\Delta\mu_2$ لبعض الاحماض الامينية عند جهود مختلفة

Volt	DL-Alanine	L-Proline	L-Valine
25	57.87	53.11	57.53
50	57.83	52.82	57.51
100	57.75	52.81	57.45
150	57.67	52.63	57.37
200	57.61	52.61	57.27
250	57.57	52.37	56.19



شكل (1) الطاقة الحرة للسريان اللزج لبعض الاحماض الامينية



شكل (2) العلاقة بين انثالبي السريان اللزج والتركيز لبعض الاحماض الامينية

جدول (3) حساب قيم ΔH_{η} انثالبي التنشيط للسريان اللزج لبعض الاحماض الامينية عند جهود كهربية مختلفة

Volt	DL-Alanine	L-Proline	L-Valine
25	-2.46	-6.16	-2.67
50	-4.51	-9.68	-3.20
100	-8.44	-15.95	-3.99
150	-14.24	-24.54	-9.14
200	-20.12	-25.39	-14.6
250	-27.28	-37.09	-18.3

(4) قيم ΔS_{η} انتروبي السريان اللزج لبعض الاحماض الامينية عند جهود كهربية مختلفة

Volt	DL-Alanine	L-Proline	L-Valine
25	-202.45	-198.89	-202.01
50	-209.19	-209.73	-203.72
100	-222.11	-230.74	-206.17
150	-241.19	-258.98	-224.09
200	-261.4	-261.75	-241.17
250	-285.74	-300.2	-249.97

جدول (5) يبين قيم ΔH_{η} لبعض الاحماض الامينية في وجود تار متردد 50HZ عند تركيزات مختلفة

التركيز	DL-Alanine	L-Proline	L-Valine
0.05	-12.24	-20.54	-10.90
0.1	-11.70	-19.07	-10.81
0.2	-11.39	-17.66	-10.42
0.3	-10.78	-14.64	-8.33

جدول (6) يبين قيمη ΔS لبعض الاحماض الامينية في وجود تيار متردد 50HZ عند تركيزات مختلفة

التركيز	DL-Alanine	L-Proline	L-Valine
0.05	-235.99	-246.17	-229.36
0.1	-233.47	-241.24	-229.06
0.2	-232.42	-236.17	-227.75
0.3	230.37	-212.95	-220.74

بـالرجوع الى جـدول (2) والشـكل (1) يتضـح ان $\Delta\mu_2$ تاخذ الترتيب التصاعدي

DL-Alanine > L-Valine > L-Proline

كمـا انـه توجـد علاقـة عكسـية بـين قـيم $\Delta\mu_2$ والفولتيــة، فكلمــا ازداد الجهــد الكهــربي ادى الى انخفاض قيم $\Delta\mu_2$ لان المسافات البينية بين الجزيئات تـزداد بزيـادة الفولتيـة حيـث تـزداد سـرعة الايونـات فيـؤدي الى انخفـاض الطاقـة الحـرة للتنشـيط للسـريان اللـزج يـزداد بالسـالبية كلمـا ازدادت الفولتيـة. بينمـا يزداد انثالبي التنشيط وانتروبي التنشيط للسريان اللزج بقيم ذات سالبية عالية بزيادة الفولتية كما نلاحظ ذلك في جدول (3) وجدول (4) حيث يأخذ ذلك الترتيب :

L-proline >Dl-Alanine>L-Valine

كما نلاحظ من جدول (5) والشكل (2) ان قيم الانثالبي التنشيط للسريان اللزج تأخذ قيم سالبة مع التركيزات المختلفة لبعض الاحماض الامينية وحسب الترتيب الاتي:

L-proline > Dl-Alanine>L-Valine

وتدل القيم السالبة للانتروبي للسريان اللزج كما في جدول (6) على عدم تلقائية التفاعلات وهذا يفسر تـأثير مـذاب –مـذيب علـى كسـر الرابطـة في الحالـة الانتقاليــة كمــا يــزداد تقلــص حجــم الجزيئــات للمجموعـات المتميزة المشـحونة للحمـض الاميـني في وجـود المـاء وذلـك لاخـتلاف التفـاعلات لمجموعـة الاكيل المتواجدة للحمض الاميني في الوسط المائي. وبالاضافة الى ذلك فان رابطة مذاب–مذيب هي خاصية مميزة للحالة الانتقالية حيث كسرها يعطي قيم كبيرة لكل من الانتروبي والانثالبي للسريان اللزج ما عدا الجلايسين (Zhenning, 1999) بدون مؤثر خارجي مثل التيار المتردد او الجهد المتردد او الجهد المرتفع وذلك يعزا الى ان الجلايسين يوجد في الحالة المستقرة. ومن الجدير بالذكر ان الاحماض الامينية هي الوحدات الاولية لبناء البروتين والتي تتميز ان سرعة ايوناتها تزداد بزيادة الجهد الكهربي. وحيث تبين في كثير من التجارب ان حركة هذه الجسيمات تصل الى ما بين $2x10^{-4}$ الى $5x10^{-4}$cm/s وهي تكافئ السرعة التي يتحرك بها ايون الكلوريد تحت تأثير جهد 1volt/cm لتصل سرعته $6.8\ x10^{-4}$cm/s مما يؤدي الى انخفاض الطاقة الحرة للتنشيط للسريان اللزج وذلك بزيادة الجهد الكهربي وذلك بالرجوع الى (Brynn, 2005; Atkins, 2002; Paul, 2001; Jiri, 1993).

وبالرجوع الى جدول (5) يتضح ان قيم التغير في الانثالبي للسريان اللزج في وجود تيار متردد 50HZ عند تركيزات مختلفة تزداد السالبية في الاتجاه التصاعدي

L- Proline>L-Valine >DL-Alanine

وهذا يعزا الى الدورية من حيث القيمة والاتجاه للمجالات الكهرومغناطيسية حيث ان تلك المجالات الكهرومغناطيسية تؤثر في قوة التجاذب

لجزيئات المذاب تحت تأثير التيار المتردد. وعلى ضوء ما تقدم فان بعض الاحماض الامينية تتميز بان جزيئاتها تكون كبيرة الحجم لان جزيئاتها تحيط نفسها بعدد من جزيئات الماء وتقل حركتها وتلك الخاصية تعرف بأنها احماض امينية محبة للماء على العكس بالنسبة للحمض الاميني الكاره للماء وبذلك يتضح تأثير تركيب المجموعة للمحبة للماء حيث تكون اكثر اهمية.

Viscosity-Coefficient and thermodynamics Parameter tor Viscosity Flow of Some Amino Acids During the Passage of Alternating C'urrent at Different Voltages

Saber E. Mansour[*] * Ibrahim H, Hasieb* and Nadhim Abdul-ALKariem**

Abstract

Knowledge of the individual contributions of all the protein constituents is needed for' a proper understanding of the significance of thermodynamic par'ameters for the denaturation of proteins in denaturant solutions. Thus, in this study the change in viscosity of some amino acids e.g. DL-alanine, L-proline and L-valine under the influence of symmetrical alternating current with applied voltages between zero and 250 volts at a frequencies 50Hz have been studied. The flow of symmetrical altei'nating current is found to decrease the viscosity of electrolyte solutions. This decrease may interpreated according to the change in solution structure and it is depend on the properties of solutions. The obtained results show that the values of (3- coefficient are positive and increase with increasing the numbei' of cai'bon atoms in alkyle chains in some amino acids at different voltages.

[*] *Chemistry Department- Faculty of science,Omar Al-Mukhtar.

** Physics Department-Faculty of Science,Omar Al-Mukhtar.

المراجع

Ali A., Hyder **s.,** Sabir **s.,** Chand **D.,** and Nain A.K. (2006) J. Chem. Thennodyn. 38, 136-143.

Brynn D.Hibbert, (2005), Introduction to Electrochemistry . Macmillan.

CRC(the chemical Rubber publishing company ,(1980), Hand book of chemistry- and physics CRC press In c .60 Ed. F11 , F 51.

Esitken.A,Turan.Metin(2OO4).Acta Agri.Scandina٧ i١54(3):135 Gneist. G and Bart . H.J ,2003 , Journal of Electrostatics 59:37 Jiri Koryta , Jiri Dvorak and Ladislav Kavan , (1993') principles of Electrochemistry , second Eddition John Wiley and sons.

Marcus. Y.(1994) Journal of Solution Chemistry , 23: 17 Paul Monk , (2001), " Fundamentals of Electroanalytical chemistry"

John Wiley and sons.

Peter Atkins and Juliode paula ,2002 ”Physical chemistry “ seventh edition oxford university press.

Ramesh K.wadeRma Kant Goyal, (1992), Journal of solution chemistry, 21:2

Shul gin , L.p, 1978 , Russ. J. of phys chem , 52 (10).

Zden .K .Same c , Jan Lang Maier and Antonion Trojanek , 1999, Journal of Electro analytical chemistry . 463 (2):232 Zhenning Yan , Jianji Wang , Wenbin liu , Jinsuo liu , 1999 , " Apparent molar volume and viscosity م - coefficients of some *a* -amino acids in aqueous solutions from 278.15 to 308.15 K , Thermochemica Acta 334: 17