

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده شیمی

گروه شیمی فیزیک

پایان نامه

برای دریافت درجه کارشناسی ارشد در رشته شیمی فیزیک

عنوان

مطالعه ترمودینامیکی سیستم سه تائی آبی اسید آمینه L-آلانین با نمک پتاسیم

اگزالات و سیستم دو تائی آبی حاوی پتاسیم اگزالات

استاد راهنما

دکتر محمد تقی زعفرانی معطر

استاد مشاور

دکتر محمد تقی تقی زاده

پژوهشگر

سپیده داودی

بهمن ماه ۱۳۸۸

نام خانوادگی: داودی	نام: سپیده
عنوان پایان نامه: مطالعه ترمودینامیکی سیستم سه تائی آبی حاوی اسیدآمینه L-آلانین با نمک پتاسیم اگزالات و سیستم دو تائی آبی نمک پتاسیم اگزالات	
استاد راهنما: دکتر محمد تقی زعفرانی معطر استاد مشاور: دکتر محمد تقی تقی زاده	
مقطع تحصیلی: کارشناسی ارشد رشته: شیمی گرایش: شیمی فیزیک دانشگاه: تبریز	
دانشکده: شیمی تاریخ فارغ التحصیلی: بهمن ۱۳۸۸ تعداد صفحه: ۹۵	
کلید واژه: ایزوپستیک، فعالیت، فشاربخار، محلولهای الکترولیت و پلیمری، دانسیته، سرعت صوت، تراکم پذیری، ویسکوزیته	
چکیده:	
<p>امروزه در مورد ترمودینامیک محلولهای حاوی الکترولیت و اسیدآمینه در محیطهای آبی و ناآبی مطالعات وسیعی صورت گرفته است. ولی اندازه گیری فعالیت حلال در ناحیه وسیعی از غلظت اسیدآمینه و نمک و مخلوط آنها در دماهای مختلف کمتر مورد بررسی قرار گرفته است. در این کار پژوهشی با توجه به اهمیت یون های اگزالات در فرایندهای شیمیایی و بیوشیمیایی فعالیت حلال در سیستم آبی سه تائی L-آلانین با نمک پتاسیم اگزالات و نمک دو تائی تشکیل دهنده آن در دماهای مختلف و در محدوده غلظتی گسترده با استفاده از روش ایزوپستیک اندازه گیری می شود. در این روش فعالیت حلال را از طریق برابری پتانسیلهای شیمیایی در سیستم مورد مطالعه بدست می آوریم. به منظور برازش داده های تجربی (فشار اسمزی محاسبه شده از فعالیت) از مدل های پیتزر و پیتزر اصلاح شده استفاده شد و معلوم گردید که کارایی دو مدل تقریباً یکسان می باشد.</p> <p>بررسی خواص حجمی محلولها در طراحی فرایندهای شیمیایی از اهمیت خاصی برخوردار است. بنابراین مطالعه خواص حجمی محلولها بخش مهمی از مطالعات ترمودینامیک را تشکیل می دهد. لذا در این کار پژوهشی خواص حجمی از جمله حجم مولی ظاهری، حجم مولی ظاهری در رقت بینهایت، تراکم پذیری و تراکم پذیری مولی ظاهری سیستم آبی سه تائی L-آلانین با نمک پتاسیم اگزالات و سیستم دو تائی نمک پتاسیم اگزالات در دماهای مختلف و در محدوده غلظتی گسترده که از اندازه گیری های دانسیته و سرعت صوت حاصل می شود بررسی می گردد.</p> <p>برای سیستمهای مذکور مقادیر حجمهای مولی، اطلاعاتی را در مورد برهمکنش حل شونده-حلال و تأثیر دما بر روی این سیستمها ارائه می دهد. مقادیر منفی تراکم پذیری مولی ظاهری دلالت بر این دارد که تراکم پذیری لایه هیدراسیون اطراف یونها از مولکولهای آب توده محلول کمتر می باشد. مقایسه مقادیر تراکم پذیری سیستم آبی سه تائی L-آلانین با نمک پتاسیم اگزالات و سیستم دو</p>	

تائی تشکیل دهنده آن (نمک + آب) نشان می‌دهد در هر دما و در یک غلظت ثابت تراکم پذیری سیستم آبی سه‌تائی کمتر از سیستم دوتائی می‌باشد.

در قسمت دیگر پروژه خواص فیزیکوشیمیایی دیگری همچون ویسکوزیته محلولهای فوق‌الذکر اندازه‌گیری شده است. داده‌های ویسکوزیته در نواحی رقیق و کل ناحیه غلظتی برآزش شده‌اند و نتایج بدست آمده در مورد پیش‌بینی ساختار نمک با آنچه که از مطالعات حجم سنجی و سرعت صوت بدست می‌آید مطابقت دارد. همچنین کارائی یک معادله نیمه تجربی پیش‌بینی نتایج فعالیت و دانسیته و سرعت صوت در سیستم‌های سه‌تائی (اسید آمینه - نمک - آب) مورد ارزیابی قرار گرفت که کارآرایی بسیار خوبی را نشان می‌دهد.

فصل اول: بررسی منابع

- ۱- مقدمه..... ۱
- ۱-۱- خواص عمومی نمک پتاسیم اگزالات..... ۲
- ۲-۱- خواص عمومی پروتئین‌ها..... ۳
- ۳-۱- مدل‌سازی..... ۵
- ۱-۳-۱- اساس مولکولی مدل‌ها..... ۶
- ۱-۱-۳-۱- مدل‌های بنیادی محلول‌های الکترولیت..... ۶
- ۴-۱- مدل‌سازی داده‌های تجربی..... ۶
- ۱-۴-۱- مدل برهم‌کنش یونی پیترز..... ۷
- ۱-۱-۴-۱- مدل برهم‌کنش یونی پیترز اصلاح شده..... ۹
- ۵-۱- خواص حجمی..... ۱۰
- ۱-۵-۱- محاسبه حجم مولی ظاهری..... ۱۰
- ۱-۱-۵-۱- محاسبه حجم مولی ظاهری در رقت بی‌نهایت..... ۱۱
- ۲-۱-۵-۱- برازش V_ϕ^0 (حجم مولی ظاهری در رقت بی‌نهایت)..... ۱۳
- ۶-۱- مطالعات سرعت صوت..... ۱۳
- ۱-۶-۱- تراکم پذیری و نحوه محاسبه آن..... ۱۳
- ۱-۱-۶-۱- تراکم پذیری مولی ظاهری هم‌آنتروپی..... ۱۴
- ۲-۱-۶-۱- تراکم پذیری مولی ظاهری در رقت بی‌نهایت..... ۱۴
- ۲-۶-۱- مدل‌سازی دانسیته، سرعت صوت و تراکم پذیری..... ۱۵
- ۳-۶-۱- مدل‌سازی K_ϕ, V_ϕ ۱۶
- ۷-۱- ویسکوزیته..... ۱۷
- ۱-۷-۱- برازش ویسکوزیته..... ۱۸

فصل دوم: مواد و روشها

- ۱-۲- مواد..... ۲۰
- ۱-۱-۲- نمکها..... ۲۰
- ۲-۱-۲- حلالها..... ۲۰
- ۳-۱-۲- اسید آمینه..... ۲۰
- ۲-۲- دستگاهها..... ۲۰

۲۰ دستگاه ایزوپستیک ۱-۲-۲
۲۱ ترازو ۲-۲-۲
۲۱ پمپ خلاء ۳-۲-۲
۲۱ کوره ۴-۲-۲
۲۱ دانسیتومتر ۵-۲-۲
۲۱ ویسکومتر ۶-۲-۲
۲۲ روشهای اندازه گیری ۳-۲
۲۲ روشهای اندازه گیری فعالیت حلال و فشار بخار محلول ۱-۳-۲
۲۲ تکنیک ایزوپستیک ۱-۱-۳-۲
۲۲ اساس روش ایزوپستیک ۲-۱-۳-۲
۲۴ روش حجم سنجی ۲-۳-۲
۲۴ ویسکومتری ۳-۳-۲

فصل سوم: نتایج و بحث

۲۵ نتایج ایزوپستیک ۱-۳
۲۵ محاسبه فعالیت حلال با استفاده از روش ایزوپستیک ۱-۱-۳
۲۶ محاسبه فشار بخار از داده‌های فعالیت حلال ۲-۱-۳
۳۶ برازش داده‌های تجربی ۳-۱-۳
۳۹ نتایج حجم سنجی و تراکم پذیری ۲-۳
۳۹ محاسبه حجم مولی ظاهری ۱-۲-۳
۴۵ حجم مولی ظاهری در رقت بی نهایت ۱-۱-۲-۳
۵۰ برازش حجم مولی ظاهری در رقت بی نهایت ۲-۱-۲-۳
۵۳ تراکم پذیری و نحوه محاسبه آن ۳-۳
۵۶ برازش دانسیته، سرعت صوت و تراکم پذیری ۱-۳-۳
۵۹ برازش دانسیته و سرعت صوت ۲-۱-۳-۳
۶۰ محاسبات تراکم پذیری مولی ظاهری هم آنروپی ۲-۳-۳
۶۰ تراکم پذیری مولی ظاهری در رقت بی نهایت ۱-۲-۳-۳
۶۴ برازش مقادیر V_ϕ, K_ϕ در سیستم‌های دوتائی الکترولیت با معادله پیتزر ۲-۲-۳-۳
۶۷ نتایج ویسکوزیته ۴-۳
۷۳ برازش داده‌های ویسکوزیته دینامیک محلول‌های دوتائی الکترولیت ۱-۴-۳

۳-۴-۲- برآزش داده های ویسکوزیته دینامیک محلول های سه تائی	۷۴
۳-۵- ویسکوزیته نسبی	۷۸
۳-۶- پیش بینی نتایج فعالیت، دانسیته، سرعت صوت در سیستم های سه تائی (اسیدآمینه- نمک-آب).....	۸۲
نتیجه گیری.....	۸۴
پیشنهادات.....	۸۶
منابع.....	۸۷

- شکل (۱-۳): نمودار خطوط هم اکتیویته برای سیستم سه‌تائی (پتاسیم اگزالات + *L-alanine* + آب) در ۲۹۸/۱۵K ۳۳
- شکل (۲-۳): نمودار خطوط هم اکتیویته برای سیستم سه‌تائی (پتاسیم اگزالات + *L-alanine* + آب) در ۳۰۸/۱۵ K ۳۳
- شکل (۳-۳): نمودار خطوط هم اکتیویته برای سیستم سه‌تائی (پتاسیم اگزالات + *L-alanine* + آب) در ۳۱۸/۱۵ K ۳۴
- شکل (۴-۳): فعالیت آب از داده‌های سیستم سه‌تائی (پتاسیم اگزالات + *L-alanine* + آب) و سیستم دوتائی (پتاسیم اگزالات + آب) در دمای ۲۹۸/۱۵ K ۳۴
- شکل (۵-۳): فعالیت آب از داده‌های سیستم سه‌تائی (پتاسیم اگزالات + *L-alanine* + آب) و سیستم دوتائی (پتاسیم اگزالات + آب) در دمای ۳۰۸/۱۵ K ۳۵
- شکل (۶-۳): فعالیت آب از داده‌های سیستم سه‌تائی (پتاسیم اگزالات + *L-alanine* + آب) و سیستم دوتائی (پتاسیم اگزالات + آب) در دمای ۳۱۸/۱۵ K ۳۵
- شکل (۷-۳): نمودار تغییرات ضریب اسمزی برحسب مولالیتیه در سیستم دوتائی پتاسیم اگزالات + آب و منحنی پیش بینی شده از معادله (۵-۱) در سه دما ۳۷
- شکل (۸-۳): نمودار تغییرات فعالیت برحسب مولالیتیه در سیستم دوتائی پتاسیم اگزالات + آب و منحنی پیش بینی شده از معادله (۵-۱) در سه دما ۳۷
- شکل (۹-۳): نمودار تغییرات فشار بخار برحسب مولالیتیه در سیستم دوتائی پتاسیم اگزالات + آب و منحنی پیش بینی شده از معادله (۵-۳) در سه دما ۳۸
- شکل (۱۰-۳): مقادیر تجربی و محاسبه شده حجم مولی ظاهری از معادله ردلیچ - مایر بر حسب مولالیتیه نمک سیستم دوتائی پتاسیم اگزالات + آب در چهار دما ۴۷
- شکل (۱۱-۳): مقادیر تجربی و محاسبه شده حجم مولی ظاهری از معادله ردلیچ - مایر بر حسب مولالیتیه نمک سیستم سه تائی پتاسیم اگزالات + $L-alanine (0.35 mol.kg^{-1})$ + آب در چهار دما ۴۸
- شکل (۱۲-۳): مقادیر تجربی و محاسبه شده حجم مولی ظاهری از معادله ردلیچ - مایر بر حسب مولالیتیه نمک در سیستم سه تائی پتاسیم اگزالات + $L-alanine (0.55 mol.kg^{-1})$ + آب در چهار دما ۴۸
- شکل (۱۳-۳): مقادیر تجربی و محاسبه شده حجم مولی ظاهری از معادله ردلیچ - مایر بر حسب مولالیتیه نمک در سیستم سه تائی پتاسیم اگزالات + $L-alanine (0.35 mol.kg^{-1})$ + آب و سیستم دوتائی شامل نمک آن در دمای ۲۹۸/۱۵ K ۴۹
- شکل (۱۴-۳): مقادیر تجربی و محاسبه شده حجم مولی ظاهری از معادله ردلیچ - مایر بر حسب مولالیتیه نمک در سیستم سه تائی پتاسیم اگزالات + $L-alanine (0.55 mol.kg^{-1})$ + آب و سیستم دوتائی شامل نمک آن در دمای ۲۹۸/۱۵K ۵۰
- شکل (۱۵-۳): نمودار تراکم پذیری محلول آبی پتاسیم اگزالات در چهار دما ۵۳
- شکل (۱۶-۳): مقادیر تراکم پذیری سیستم سه تائی پتاسیم اگزالات + $L-alanine(0.35m)$ + آب بر حسب مولالیتیه نمک ۵۴

- شکل (۳-۱۷): مقادیر تراکم پذیری سیستم سه‌تائی پتاسیم اگزالات + *L-alanine*(0.55m) + آب بر حسب مولالیتة نمک ۵۴
- شکل (۳-۱۸): نمودار تراکم پذیری بر حسب مولالیتة نمک در سیستم سه‌تایی پتاسیم اگزالات + *L-alanine*(0.35) + آب و سیستم دو تائی تشکیل دهنده آن در دمای K ۲۹۸/۱۵ ۵۵
- شکل (۳-۱۹): نمودار تراکم پذیری بر حسب مولالیتة نمک در سیستم سه‌تایی پتاسیم اگزالات + *L-alanine*(0.55) + آب و سیستم دو تائی تشکیل دهنده آن در دمای K ۲۹۸/۱۵ ۵۶
- شکل (۳-۲۰): انحراف مقادیر تجربی دانسیته محلول آبی پتاسیم اگزالات از مقدار محاسبه شده از معادله (۳۱-۱) در چهار دما ۵۷
- شکل (۳-۲۱): انحراف مقادیر تجربی سرعت صوت محلول آبی پتاسیم اگزالات از مقدار محاسبه شده از معادله (۳۱-۱) در چهار دما ۵۸
- شکل (۳-۲۲): انحراف مقادیر تجربی تراکم پذیری محلول آبی پتاسیم اگزالات از مقدار محاسبه شده از معادله (۳۱-۱) در چهار دما ۵۸
- شکل (۳-۲۳): مقادیر تجربی و محاسبه شده تراکم پذیری مولی ظاهری از معادله (۱-۲۵) بر حسب مولالیتة نمک سیستم دو تائی پتاسیم اگزالات + آب در چهار دما ۶۲
- شکل (۳-۲۴): مقادیر تجربی و محاسبه شده تراکم پذیری مولی ظاهری از معادله (۱-۲۵) بر حسب مولالیتة نمک سیستم سه تائی پتاسیم اگزالات + *H₂O* + *L-alanine* (0.35m) در چهار دما ۶۳
- شکل (۳-۲۵): مقادیر تجربی و محاسبه شده تراکم پذیری مولی ظاهری از معادله (۱-۲۵) بر حسب مولالیتة نمک سیستم سه تائی پتاسیم اگزالات + *H₂O* + *L-alanine* (0.55m) در چهار دما ۶۳
- شکل (۳-۲۶): نمودار تغییرات حجم مولی ظاهری سیستم دو تائی پتاسیم اگزالات + آب در چهار دما در کل ناحیه غلظتی و منحنی پیش بینی شده از معادله پیتزر ۶۶
- شکل (۳-۲۷): نمودار تغییرات تراکم پذیری مولی ظاهری سیستم دو تائی پتاسیم اگزالات + آب در چهار دما و کل ناحیه غلظتی و منحنی پیش بینی شده از معادله پیتزر ۶۶
- شکل (۳-۲۸): نمودار میزان انحراف تراکم پذیری مولی ظاهری سیستم دو تائی پتاسیم اگزالات + آب از مقدار محاسبه شده از معادله پیتزر در چهار دما و کل ناحیه غلظتی ۶۷
- شکل (۳-۲۹): نمودار تغییرات سیستمهای دو تایی (پتاسیم اگزالات + آب) در چهار دما و کل ناحیه غلظتی و منحنی پیش بینی شده از معادله (۱-۴۰) ۷۴
- شکل (۳-۳۰): نمودار تغییرات ویسکوزیته سیستم سه تائی پتاسیم اگزالات + *L-alanine*(0.35m) + *H₂O* در چهار دما و کل ناحیه غلظتی و منحنی پیش بینی شده از معادله (۱-۴۰) ۷۶
- شکل (۳-۳۱): نمودار تغییرات ویسکوزیته سیستم سه تائی پتاسیم اگزالات + *L-alanine*(0.55m) + *H₂O* در چهار دما و کل ناحیه غلظتی و منحنی پیش بینی شده از معادله (۱-۴۰) ۷۶
- شکل (۳-۳۲): نمودار مقایسه ویسکوزیته سیستم سه تائی پتاسیم اگزالات + *H₂O* + *L-alanine*(0.35m) و سیستم دو تایی (پتاسیم اگزالات + آب) در دمای ۲۹۸/۱۵ و کل ناحیه غلظتی و منحنی پیش بینی شده از معادله (۱-۴۰) ۷۷

- شکل (۳-۳۳): نمودار مقایسه ویسکوزیته سیستم سه تایی پتاسیم اگزالات + $H_2O + L\text{-alanine}(0.55m)$ و سیستم دوتایی (پتاسیم اگزالات + آب) در دمای ۲۹۸/۱۵ و کل ناحیه غلظتی و منحنی پیش بینی شده از معادله (۱-۴۰) ۷۷
- شکل (۳-۳۴): نمودار تغییرات ویسکوزیته نسبی برای سیستم دوتایی (پتاسیم اگزالات + آب) در چهار دما و کل ناحیه غلظتی از مقادیر پیش بینی شده از معادله (۱-۴۲) ۷۹
- شکل (۳-۳۵): نمودار تغییرات ویسکوزیته نسبی برای سیستم سه تایی پتاسیم اگزالات + $L\text{-alanine}(0.35m)$ + H_2O در چهار دما و کل ناحیه غلظتی از مقادیر پیش بینی شده از معادله (۱-۴۲) ۸۱
- شکل (۳-۳۶): نمودار تغییرات ویسکوزیته نسبی برای سیستم سه تایی پتاسیم اگزالات + $L\text{-alanine}(0.55m)$ + H_2O در چهار دما و کل ناحیه غلظتی از مقادیر پیش بینی شده از معادله (۱-۴۲) ۸۱

جدول (۱-۳): خواص فیزیکی آب در دماهای مختلف	۲۷
جدول (۲-۳): مولالیت، ضریب اسمزی، فعالیت و فشار بخار سیستم دوتائی پتاسیم اگزالات + آب در ۲۹۸/۱۵K	۲۷
جدول (۳-۳): مولالیت، ضریب اسمزی، فعالیت و فشار بخار سیستم دوتائی پتاسیم اگزالات + آب در ۳۰۸/۱۵K	۲۸
جدول (۴-۳): مولالیت، ضریب اسمزی، فعالیت و فشار بخار سیستم دوتائی پتاسیم اگزالات + آب در ۳۱۸/۱۵K	۲۸
جدول (۵-۳): کسر وزنی، فعالیت و فشار بخار سیستم سه‌تائی (پتاسیم اگزالات + <i>L-alanine</i> + آب) در ۲۹۸/۱۵K	۲۹
جدول (۶-۳): کسر وزنی، فعالیت و فشار بخار سیستم سه‌تائی (پتاسیم اگزالات + <i>L-alanine</i> + آب) در ۳۰۸/۱۵ K	۳۰
جدول (۷-۳): کسر وزنی، فعالیت و فشار بخار سیستم سه‌تائی (پتاسیم اگزالات + <i>L-alanine</i> + آب) در ۳۱۸/۱۵ K	۳۱
جدول (۸-۳): مقادیر پارامترهای مدل‌های پیترز، پیترز اصلاح شده به همراه مقادیر انحراف استاندارد برای سیستم دوتائی پتاسیم اگزالات + آب	۳۶
جدول (۹-۳): دانسیته، سرعت صوت، تراکم پذیری آدیاباتیک، حجم مولی ظاهری و تراکم پذیری مولی ظاهری برای سیستم پتاسیم اگزالات + H_2O در دمای ۲۹۸/۱۵ K	۴۰
جدول (۱۰-۳): دانسیته، سرعت صوت، تراکم پذیری آدیاباتیک، حجم مولی ظاهری و تراکم پذیری مولی ظاهری برای سیستم پتاسیم اگزالات + H_2O در دمای ۳۰۳/۱۵ K	۴۰
جدول (۱۱-۳): دانسیته، سرعت صوت، تراکم پذیری آدیاباتیک، حجم مولی ظاهری و تراکم پذیری مولی ظاهری برای سیستم پتاسیم اگزالات + H_2O در دمای ۳۰۸/۱۵ K	۴۱
جدول (۱۲-۳): دانسیته، سرعت صوت، تراکم پذیری آدیاباتیک، حجم مولی ظاهری و تراکم پذیری مولی ظاهری برای سیستم پتاسیم اگزالات + H_2O در دمای ۳۱۳/۱۵ K	۴۱
جدول (۱۳-۳): دانسیته، سرعت صوت، تراکم پذیری آدیاباتیک، حجم مولی ظاهری و تراکم پذیری مولی ظاهری برای سیستم پتاسیم اگزالات + $H_2O + L-alanine (0.35mol.kg^{-1})$ در چهار دما	۴۲
جدول (۱۴-۳): دانسیته، سرعت صوت، تراکم پذیری آدیاباتیک، حجم مولی ظاهری و تراکم پذیری مولی ظاهری برای سیستم پتاسیم اگزالات + $H_2O + L-alanine (0.55mol.kg^{-1})$ در چهار دما	۴۳
جدول (۱۵-۳): حجم مولی ظاهری در رقت بینهایت و پارامترهای تنظیم شونده معادله ردلیچ - مایر برای سیستم دوتایی پتاسیم اگزالات + آب در چهار دما	۴۵
جدول (۱۶-۳): پارامترهای تنظیم شونده معادله ردلیچ - مایر با تبعیت دمائی برای حجم مولی ظاهری در مورد سیستم سه تایی پتاسیم اگزالات + $L-alanine (0.35mol.kg^{-1})$ + آب در چهار دما	۴۶
جدول (۱۷-۳): پارامترهای تنظیم شونده معادله ردلیچ - مایر با تبعیت دمائی برای حجم مولی ظاهری در مورد سیستم سه تایی پتاسیم اگزالات + $L-alanine (0.55mol.kg^{-1})$ + آب در چهار دما	۴۶

جدول (۳-۱۸): حجم مولی ظاهری در رقت بی نهایت و انحراف استاندارد سیستم سه تائی پتاسیم اگزالات + L- alanine (0.35mol.kg ⁻¹) + آب در چهار دما	۴۶
جدول (۳-۱۹): حجم مولی ظاهری در رقت بی نهایت و انحراف استاندارد سیستم سه تائی پتاسیم اگزالات + L- alanine (0.55mol.kg ⁻¹) + آب در چهار دما	۴۶
جدول (۳-۲۰): پارامترهای تنظیم شونده معادله (۱-۲۰) بهمراه مقادیر انحراف استاندارد برای سیستم دوتائی پتاسیم اگزالات + آب و سیستمهای سه تائی شامل پتاسیم اگزالات + L-alanine(0.35m) + آب و پتاسیم اگزالات + L-alanine(0.55m) + آب در چهار دما	۵۱
جدول (۳-۲۱): مقادیرا نبساط پذیری مولی ظاهری و پارامتر معادله (۱-۲۱) برای سیستم دوتائی پتاسیم اگزالات + آب و سیستمهای سه تائی پتاسیم اگزالات + L-alanine(0.35m) + آب و پتاسیم اگزالات + L-alanine(0.55m) + آب در چهار دما	۵۲
جدول (۳-۲۲): پارامترهای تنظیم شونده معادله (۱-۳۱) بهمراه مقادیر انحراف استاندارد برای سیستم دوتائی پتاسیم اگزالات + آب در چهار دما	۵۶
جدول (۳-۲۳): پارامترهای تنظیم شونده معادله (۱-۳۳) برای سیستم دوتائی پتاسیم اگزالات + آب و سیستمهای سه-تایی پتاسیم اگزالات + H ₂ O + L-alanine(0.35m) + آب و پتاسیم اگزالات + H ₂ O + L-alanine(0.55m) در چهار دما	۵۹
جدول (۳-۲۴): مقادیر انحراف استاندارد محاسبه شده از برازش مقادیر دانسیته و سرعت صوت با معادله (۱-۳۳) برای سیستم دوتائی پتاسیم اگزالات + آب و سیستمهای سه تائی پتاسیم اگزالات + L-alanine(0.35m) + آب و پتاسیم اگزالات + L-alanine(0.55m) + آب در چهار دما	۵۹
جدول (۳-۲۵): تراکم پذیری مولی ظاهری در رقت بی نهایت و پارامترهای تنظیم شونده معادله (۱-۲۵) بهمراه مقادیر انحراف استاندارد برای سیستم دوتائی پتاسیم اگزالات + آب در چهار دما	۶۱
جدول (۳-۲۶): پارامترهای تنظیم شونده معادله (۱-۲۵) برای سیستم سه تائی پتاسیم اگزالات + L-alanine + H ₂ O + (0.35m) در چهار دما	۶۱
جدول (۳-۲۷): پارامترهای تنظیم شونده معادله (۱-۲۵) برای سیستم سه تائی پتاسیم اگزالات + L-alanine + H ₂ O + (0.55m) در چهار دما	۶۱
جدول (۳-۲۸): تراکم پذیری مولی ظاهری در رقت بی نهایت بهمراه مقادیر انحراف استاندارد برای سیستم سه تائی پتاسیم اگزالات + H ₂ O + L-alanine (0.35m) در چهار دما	۶۱
جدول (۳-۲۹): تراکم پذیری مولی ظاهری در رقت بی نهایت بهمراه مقادیر انحراف استاندارد برای سیستم سه تائی پتاسیم اگزالات + H ₂ O + L-alanine (0.55m) در چهار دما	۶۲
جدول (۳-۳۰): پارامترهای تنظیم شونده معادله پیتزر بهمراه مقادیر انحراف استاندارد از برازش حجم مولی ظاهری برای سیستم دوتائی پتاسیم اگزالات + آب در چهار دما	۶۴
جدول (۳-۳۱): پارامترهای تنظیم شونده معادله پیتزر بهمراه مقادیر انحراف استاندارد از برازش تراکم پذیری مولی ظاهری برای سیستم دوتائی پتاسیم اگزالات + آب در چهار دما	۶۴
جدول (۳-۳۲): حجم مولی ظاهری در رقت بی نهایت و پارامترهای تنظیم شونده معادله خلاصه شده پیتزر بهمراه مقادیر انحراف استاندارد برای سیستم دوتائی پتاسیم اگزالات + آب در چهار دما	۶۵

جدول (۳-۳۳): تراکم پذیری مولی ظاهری در رقت بی‌نهایت و پارامترهای تنظیم شونده معادله خلاصه شده پیتزر	۶۵
بهمراه مقادیر انحراف استاندارد برای سیستم دوتایی پتاسیم اگزالات + آب در چهار دما
جدول (۳-۳۴): ویسکوزیته دینامیک و ویسکوزیته نسبی به همراه دانسیته سیستم پتاسیم اگزالات + آب در غلظتها و دماهای	۶۸
مختلف
جدول (۳-۳۵): ویسکوزیته و دانسیته سیستم پتاسیم اگزالات + <i>L-alanine (0.35m)</i> + آب در غلظتها و دماهای	۷۰
مختلف
جدول (۳-۳۶): ویسکوزیته و دانسیته سیستم پتاسیم اگزالات + <i>L-alanine (0.55m)</i> + آب در غلظتها و دماهای	۷۱
مختلف
جدول (۳-۳۷): نتایج برازش ویسکوزیته در کل ناحیه غلظتی با استفاده از معادله (۱-۴۰) و انحراف استاندارد آن برای	۷۳
سیستم (پتاسیم اگزالات + آب) در چهار دما
جدول (۳-۳۸): نتایج برازش ویسکوزیته در کل ناحیه غلظتی با استفاده از معادله (۱-۴۰) و انحراف استاندارد آن	۷۴
برای سیستم سه‌تایی پتاسیم اگزالات + <i>L-alanine (0.35m)</i> + H_2O در چهار دما
جدول (۳-۳۹): نتایج برازش ویسکوزیته در کل ناحیه غلظتی با استفاده از معادله (۱-۴۰) و انحراف استاندارد آن برای	۷۵
سیستم سه‌تایی پتاسیم اگزالات + <i>L-alanine (0.55m)</i> + H_2O در چهار دما
جدول (۳-۴۰): پارامترهای حاصل از برازش ویسکوزیته نسبی در ناحیه رقیق غلظتی با استفاده از معادله (۱-۴۱)	۷۸
برای سیستم دوتایی (پتاسیم اگزالات + آب) در چهار دما
جدول (۳-۴۱): پارامترهای حاصل از برازش ویسکوزیته نسبی در کل ناحیه غلظتی با استفاده از معادله (۱-۴۲) برای	۷۹
سیستم دوتایی (پتاسیم اگزالات + آب) در چهار دما
جدول (۳-۴۲): پارامترهای حاصل از برازش ویسکوزیته نسبی در کل ناحیه غلظتی با استفاده از معادله (۱-۴۲) برای	۸۰
سیستم سه‌تایی پتاسیم اگزالات + <i>L-alanine(0.35m)</i> + H_2O در چهار دما
جدول (۳-۴۳): پارامترهای حاصل از برازش ویسکوزیته نسبی در کل ناحیه غلظتی با استفاده از معادله (۱-۴۲) برای	۸۰
سیستم سه‌تایی پتاسیم اگزالات + <i>L-alanine(0.55m)</i> + H_2O در چهار دما
جدول (۳-۴۴): پارامترهای معادله (۳-۶) به همراه مقادیر انحراف استاندارد برای سیستم سه‌تایی پتاسیم اگزالات + L-	۸۳
آلانین + H_2O

۱- مقدمه

بررسی ترمودینامیکی محلولهای حاوی الکترولیت در حلالهای آبی از چند جنبه دارای اهمیت

می‌باشد:

(الف) بررسی برهم‌کنش‌های بین ذره‌ای (برهم‌کنش‌های یون - یون و یون - حلال) در

محیط‌های آبی.

(ب) بررسی کارایی مدل‌های ترمودینامیکی محلولهای حاوی الکترولیت در محدوده غلظتی

وسیع.

(ج) ارائه مجموعه‌ای از داده‌ها برای کاربردهای صنعتی و مهندسی.

امروزه در مورد ترمودینامیک محلولهای حاوی الکترولیت و اسیدآمین در محیط‌های آبی و

ناآبی مطالعات وسیعی صورت گرفته است. ولی اندازه‌گیری فعالیت حلال در ناحیه وسیعی از غلظت

اسیدآمین و نمک و مخلوط آنها در دماهای مختلف کمتر مورد بررسی قرار گرفته است.

فعالیت حلال در محلول نمکهای لیتیم توسط آریا [۱]، فعالیت حلال در محلول آبی پتاسیم

سدیم تارتارات توسط علیزاده [۲]، فعالیت حلال در محلول آبی پتاسیم تارتارات توسط اسدزاده [۳]، به

روش ایزوپستیک اندازه‌گیری شده است. در سالهای اخیر از روش اصلاح شده ایزوپستیک برای

سیستمهای سه‌تایی آب - نمک - اسیدآمین استفاده شده است [۴، ۵ و ۶]. (آلانین با محلول آبی تری

پتاسیم سترات) توسط صادقی [۷] همچنین سیستم سه‌تایی (آلانین، گلیسین و سرین با محلول آبی

پتاسیم کلراید) توسط پینهو [۸] به روش ایزوپستیک بررسی شده است.

اخیرا مطالعات هدایت سنجی برای محلولهای پتاسیم و آمونیوم اگزالات در محدوده دمایی ۳۰۰-

۴۵۰ درجه کلون [۹] و همچنین برای برخی محلولهای آبی رقیق سدیم، پتاسیم، سزیم و آمونیوم

اگزالات در محدوده دمایی ۵ تا ۳۵ درجه سانتیگراد انجام یافته است [۱۰].

در مورد خواص حجمی محلولهای الکترولیت و اسید آمینه در دماهای مختلف مطالعاتی انجام گرفته است. گزارشهایی در مورد دانسیته و ویسکوزیته محلولهای آبی آمونیوم اگزالات وجود دارد [۱۱]. حجم مولی جزئی سیستم‌های دوتایی پتاسیم، سدیم و آمونیوم اگزالات در تتراهیدروفوران و متانول نیز اندازه‌گیری شده است [۱۲ و ۱۳]. ولی تاکنون در مورد سیستم دوتایی آبی نمک پتاسیم اگزالات و سیستم آبی سه‌تایی L-آلانین با نمک پتاسیم اگزالات در دماهای مختلف و در محدوده غلظتی گسترده مطالعه‌ای انجام نگرفته است.

در این کار پژوهشی تعادل بخار-مایع سیستم آبی سه‌تایی L-آلانین با نمک پتاسیم اگزالات و سیستم دوتایی الکترولیت تشکیل دهنده آن در دماهای مختلف و در محدوده غلظتی گسترده بررسی می‌شود. همچنین خواص حجمی این سیستمها به لحاظ اهمیت چشمگیر نمکهای اگزالات در فرایندهای شیمیایی و بیوشیمیایی نیز مورد بررسی قرار می‌گیرد [۱۴-۱۶].

بررسی منابع علمی نشان می‌دهد که در مورد نمکهای اگزالات از نقطه نظر ترمودینامیکی اطلاعات کمی در منابع علمی وجود دارد.

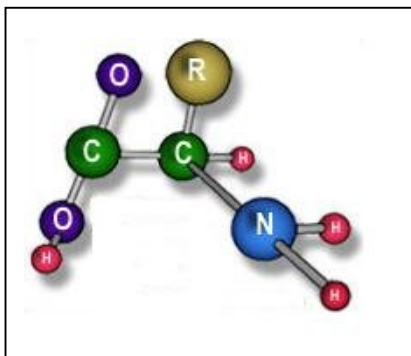
انتظار می‌رود خواص ترمودینامیکی نظیر فعالیت حلال، دانسیته، سرعت صوت و ویسکوزیته سیستمهای سه‌تایی شامل اسید آمینه + نمک + آب را با استفاده از اطلاعات مربوط به سیستمهای دوتایی تشکیل دهنده آنها پیش بینی کرد.

۱-۱- خواص عمومی نمک پتاسیم اگزالات

پتاسیم اگزالات با فرمول $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$ نمک اسید اگزالیک میباشد که یک اسید آلی است و نمکهای این اسید، دی‌هیدروکسی‌های مشتق شده از دی‌کربوکسیلیک اسید می‌باشند که بعنوان عوامل کاهنده در لوازم عکاسی، سفیدگری و رنگبری مورد استفاده قرار می‌گیرند، این مواد همچنین

بعنوان عوامل پاک کننده در صنایع داروسازی، عوامل رنگزدا در نساجی و صنایع چوب و همچنین در صنایع غذایی نیز کاربرد فراوان دارند.

۲-۱- خواص عمومی پروتئین‌ها



پروتئینها، زنجیره‌های خطی یا پلیمرهایی هستند

که از ترکیب اسیدهای آمینه حاصل می‌شوند. اسید آمینه‌ها، حروف الفبایی پروتئینها را تشکیل می‌دهند. اختلاف هر اسید با سایر اسیدهای آمینه، در زنجیره جانبی هر یک از اسیدهای آمینه است. اسیدهای آمینه در آغاز

تشکیل زمین، به همراه سایر مواد آلی پیدا شدند. اسیدهای آمینه‌ای که در حضور پرتوهای فرابنفش بوجود آمدند، گوناگونی بسیار داشته‌اند. اما به دلایلی ناشناخته تنها بیست اسید آمینه، آن هم از نوع L، در یاخته زنده کاربرد پیدا کرد.

ساختار اسیدهای آمینه: هر اسید آمینه، از یک کربن نامتقارن به نام کربن آلفا تشکیل یافته

است که با چهار گروه مختلف کربوکسیل (COOH) اتم هیدروژن، گروه آمینه بازی (NH₂) و یک زنجیره غیر جانبی (R-) پیوند برقرار می‌کند. ریشه R ممکن است یک زنجیره کربنی و یا یک حلقه کربنی باشد. عوامل دیگری مانند الکل، آمین، کربوکسیل و نیز گوگرد می‌توانند در ساختمان ریشه R شرکت کنند. بیشتر اسیدهای آمینه در PH هفت به صورت دو قطبی در می‌آیند یعنی گروه NH₂ پروتون می‌گیرد و گروه COOH هیدروژن خود را از دست می‌دهد و به صورت -COO- در می‌آید. مطابق قرار داد اگر ساختمان فضایی یک اسید آمینه را در نظر بگیریم، چنانچه عامل NH₂ که به کربن آلفا متصل است در طرف چپ باشد، می‌گوییم که این اسید آمینه از نوع L است و هرگاه عامل NH₂

در طرف راست کربن آلفا قرار گیرد، گوئیم که این اسید آمینه از نوع Δ است. برخلاف قندهای طبیعی که از نوع دلتا هستند، اسیدهای آمینه طبیعی همگی از نوع L می‌باشند.

اسیدهای آمینه با گروه R ناقطبی: در این دسته ^۸ اسید آمینه قرار می‌گیرند. این اسیدهای آمینه به علت نداشتن گروههای باردار یا قطبی بسیار آب گریز بوده و به آب گریزی نیز معروفاند. آلانین سر دسته این گروه بوده و پس از گلیسین ساده‌ترین اسید آمینه یاخته‌ای است. آلانین در بخش R خود یک گروه متیل دارد. با افزوده شدن عوامل متیل اضافی به آلانین، اسیدهای آمینه دیگر مانند والین، لوسین و ایزولوسین ساخته می‌شوند. زنجیره کناری می‌تواند ساده یا منشعب باشد. میزان آب گریزی از آلانین به طرف ایزولوسین افزایش می‌یابد.

آلانین یک مولد انرژی است و به تنظیم قند خون نیز کمک می‌کند. آلانین در عضلات و از آمینوایدهای زنجیری شاخه دار ساخته می‌شود و هنگام تمرین در ادرار آزاد می‌شود. کمبود مزمن این آمینو اسید باعث تحلیل رفتن عضلات و عدم گلوکز می‌شود؛ ولی با استفاده از مکمل‌هایی که محتوی آمینو اسیدهای زنجیری شاخه دار هستند قابل پیشگیری است.

به طور کلی اسیدهای آمینه دارای کاربردهای وسیع در صنایع مختلف از جمله نساجی و صنایع غذایی می‌باشند [۱۷-۱۹].

ضریب فعالیت اسیدهای آمینه دانشی کلیدی برای درک فرایند تبلور و رشد بلور پروتئین‌ها است. همانطور که ذکر شد اسیدهای آمینه ساده ترین بیوملکول‌ها می‌باشند که به‌عنوان زیربنای سایر ملکول‌های زیستی قلمداد می‌گردند؛ بنابراین برای جداسازی این ملکول‌ها، دارا بودن اطلاعاتی درباره خواص ترمودینامیکی آنها در محلولهای الکترولیتی ضروری می‌باشد [۲۰].

تعیین ضریب فعالیت تجربی آمینواسیدها، پپتیدها و پروتئین‌ها در محلول، پیش‌نیازی برای توسعه مدل‌های ترمودینامیکی جهت توصیف رفتار فازی در فرآیندهای زیستی می‌باشد. سه روش متداول برای تعیین فعالیت حلال در سیستم‌های زیست‌شیمیایی عبارتند از: نزول نقطه انجماد، فشار بخار و روش آیزوپستیک [۲۱]. که روش آیزوپستیک به طور گسترده برای تعیین ضریب فعالیت در محلول‌های آبی آمینواسیدها به کار برده شده است [۲۲-۲۷].

رفتارهای فیزیکی شیمیایی پروتئین‌ها، به شدت متأثر از حضور جسم حل‌شونده است. به سبب ایجاد برهمکنش‌های مستقیم بین جسم حل‌شده و حلال و تغییر ساختار آب، این مواد می‌توانند موجب تغییر بسیاری از خواص پروتئین‌های کروی از جمله هیدراسیون، انحلالپذیری، مقاومت و فعالیت آنزیم‌ها گردند [۲۸-۳۲]. با این وجود، ساختار سه‌بعدی پیچیده پروتئین‌ها، بررسی مستقیم اثر حلال-حل‌شونده روی این ماکرومولکول‌ها را دشوار می‌سازد. از سوی دیگر، تفسیر رفتار آمینواسیدها و پپتیدها خصوصاً خواص نظیر ویسکوزیته و حجم‌سنجی و همچنین تغییر آنتالپی و انرژی آزاد در آب و یا حلال‌های آلی، می‌تواند سرخ ارزشمندی برای درک باز شدن زنجیر پروتئین‌ها [۳۳]، و برهمکنش‌های هیدروفوبی زنجیرهای جانبی غیر قطبی را فراهم کند [۳۴].

۱-۳- مدل‌سازی

پیشرفت‌های قابل توجه نرم افزارهای کامپیوتری و به کارگیری آنها در صنایع شیمیایی موجب بهبود و توسعه تئوری‌هایی شده است که از آنها برای ایجاد همبستگی بین خواص ترمودینامیکی سیستم‌های چند جزئی با ترکیب محلول‌ها استفاده می‌شود [۱].

۱-۳-۱- اساس مولکولی مدل‌ها

محلول‌های الکترولیت را به صورت سیستمی متشکل از ذرات بارداری که برهم‌کنش‌هایی از نوع برهم‌کنش‌های معمولی در مخلوط‌های غیرالکترولیت (کوتاه برد) و برهم‌کنش‌های کولنی (دور برد) دارند، در نظر می‌گیریم. برهم‌کنش‌های کوتاه برد ما بین یون‌های کاملاً تفکیک شده و دیگر اجزای مخلوط وجود دارد و برهم‌کنش‌های دور برد ما بین یون‌ها وجود دارد. همچنین برهم‌کنش‌های ویژه‌ای بین یون‌ها و مولکول‌های حلال وجود دارد که باعث تغییر ساختار حلال در نقاط نزدیک به یون‌ها می‌گردد [۱].

۱-۱-۳-۱- مدل‌های بنیادی محلول‌های الکترولیت

از میان مدل‌های ترمودینامیکی محلول‌های الکترولیت می‌توان به موارد زیر اشاره کرد [۱]:

- مدل حالات متناظر
- مدل معادلات حالت
- مدل رگرسیون چند پارامتری
- مدل ترکیب موضعی
- مدل تعادل حلالپوشی - تجمع

۱-۴-۱- مدل‌سازی داده‌های تجربی

داده‌های تجربی اندازه‌گیری شده در این کار پژوهشی با استفاده از مدل‌های پیتزر، پیتزر اصلاح

شده^۱ و معادلات *FTV* و *Jones-Dole* مدل‌سازی شده‌اند.

^۱ Modified Pitzer

۱-۴-۱- مدل برهم کنش یونی پیترز

مدل برهم کنش یونی پیترز از نظر طبقه بندی مدل‌ها از دسته مدل‌های رگراسیون است چون چند پارامتری می‌باشد. در مدل فوق با استفاده از مکانیک آماری پیشرفته (پتانسیل‌های بین یونی نیروی متوسط) و توابع همبستگی زوج (توابع توزیع شعاعی)، ضریب اسمزی محلول به صورت بسط ویریالی از مولالیت بیان شده است [۳۵].

برای یک الکترولیت MX با بار یونی Z_X, Z_M تعداد یون‌های مثبت و منفی به ترتیب v_X, v_M می‌باشند به طوری که روابط زیر را داریم:

$$m_X = v_X \cdot m \quad ; \quad m_M = v_M \cdot m$$

$$|z_M| v_M = |z_X| v_X \quad ; \quad v = v_M + v_X$$

که m_M و m_X به ترتیب مولالیت‌های آنیون و کاتیون می‌باشد.

بنابراین برای انرژی گیس مازاد کل داریم:

$$G^{ex} = n_i v RT(1 - \phi + \ln \gamma_{\pm}) \quad (1-1)$$

γ_{\pm} ضریب فعالیت متوسط یونی، ϕ ضریب اسمزی، T دمای مطلق، R ثابت عمومی گازها و n_i

تعداد مولهای محلول می‌باشد و رابطه (۱-۱) را می‌توان به شکل زیر نوشت:

$$G^{ex} = n_1 G_1^{ex} + n_2 G_2^{ex} \quad (2-1)$$

n_1 و n_2 به ترتیب تعداد مولهای حلال و حل شونده می‌باشند و از طرفی داریم:

$$G_1^{ex} = (v n_2 / n_1) RT(1 - \phi) \quad (3-1)$$

$$\frac{G^{ex}}{n_i RT} = -(4I \frac{A_{\phi}}{b}) \ln(1 + b\sqrt{I}) + m^2 (2v_X v_M) [B_{MX} + m(v_M v_X) C_{MX}^{\phi}] \quad (4-1)$$

$$B_{MX} = \beta_{MX}^{(0)} + \beta_{MX}^{(1)} \left[\frac{2[1 - (1 + \alpha(1)\sqrt{I} \exp(-\alpha(1)\sqrt{I})]}{\alpha(1)^2 I} \right] \quad \text{و}$$

با مشتق‌گیری از معادله اخیر نسبت به n_i به معادله ضریب اسمزی زیر می‌رسیم: