



جمهورية العراق  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
جامعة ديالى  
كلية العلوم - قسم الكيمياء

## دراسة الخواص الترموفيزيائية لبعض الاحماض الامينية في Water و 40% N,N-DMF + Water

عند درجات حرارية مختلفة

رسالة مقدمة الى  
مجلس كلية العلوم \_ جامعة ديالى  
وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في علوم الكيمياء

من قبل

آسيا عصام أيوب

(بكالوريوس علوم كيمياء- كلية العلوم- جامعة ديالى ٢٠١٣)

بإشراف

أ.م.د. أحمد نجم عبد

الفصل الأول

Chapter

One

Introduction

# الفصل الاول

## Introduction

## 1.1 المقدمة

أن دراسة الخواص الفيزيائية للمخاليط في مذيبات عضوية لها أهمية من الناحيتين الاكاديمية والصناعية (1).

فمن الناحية الصناعية لابد من معرفة الخواص الفيزيائية من الكثافة Density ، واللزوجة Viscosity ، والأنثالبية Enthalpy ، ومعامل الانكسار Refractive index ، والضغط البخاري Vapour pressure ، والضغط الأزموزي Osmotic pressure الخ ويمكن الاستفادة من دراسة الخواص الفيزيائية في تحضير المواد الصيدلانية (Pharmaceuticals) و البوليمرات (Polymers) والوقود المؤكسد (Oxygenated Fuels) والاصباغ (Paints) (2).

أما من الناحية الاكاديمية العلمية (3) فلا بد من توضيح كيفية احداث التداخلات الجزيئية Molecular Interaction التي تحدث بين مكونات الخليط ودور هذه التداخلات في الخواص والصفات الفيزيائية والديناميكية الحرارية مثل قوى فاندرفالز Vander Waals ، والتاخر الهيدروجيني Hydrogen bonds ، ومعقدات انتقال الشحنة Charge Transfer Complexes .

وبشكل عام ، تعرف المحاليل على إنها مزيج متجانس لاثنين أو أكثر من المركبات التي تكون بنفس الطور (4) . إن كل الانظمة الحياتية والعديد من الانظمة الكيميائية تكون من محاليل مائية وتحتوي على أيونات أخرى مختلفة ، إن استقراره الجزيئات الحياتية وسرعة العديد من التفاعلات الكيموحياتية تعتمد بصورة كبيرة على نوع وتركيز الايونات الموجودة وللمحاليل أهمية في فهم السلوك الكمي للأيونات في المحاليل (5).

تعد دراسة سلوك الاحماض الامينية في المحاليل المائية مفيدة لفهم السلوك الثرموديناميكي للبروتينات ، وخاصة في تحديد مساهمة المجاميع القطبية في البوليمرات الحياتية (6) .

إن ما يحدث من تأثيرات بين المذاب والمذيب في الانظمة السائلة ذات المكون الثنائي يمكن استنتاجها من خلال تغير تركيب المذيب وتأثيره في خصائص الانظمة المتوازنة المحتوية على الايونات ، إذ إن الخصائص الفيزيائية للمخاليط تعد مجس عملي للقوى بين المذاب والمذيب (Intermolecular Forces) وإنها تتأثر بشكل كبير بتوازن القوى بين جزيئات المذاب والمذيب (7).

## 2.1 الاحماض الامينية Amino acids

تعد الاحماض الامينية وحدات كيميائية أو "كتل بنائية" أساسية لتكوين البروتينات في أجسامنا (8) وإن البروتينات هي معقدات جزيئية ضخمة وجزيئات الاحماض الامينية الصغيرة هي التي تكون التراكيب المميزة الموجودة في البروتينات (9).

هناك عشرون حامض أميني شائع (10) ، ويطلق عليها أحماض أمينية لأنها تتضمن مجموعتين فعاليتين هي مجموعته الامين (-NH<sub>2</sub>) ومجموعة الكربوكسيل (-COO<sup>-</sup>) وإن هذه المجاميع تكون معوضه على ذرات الكربون (5).

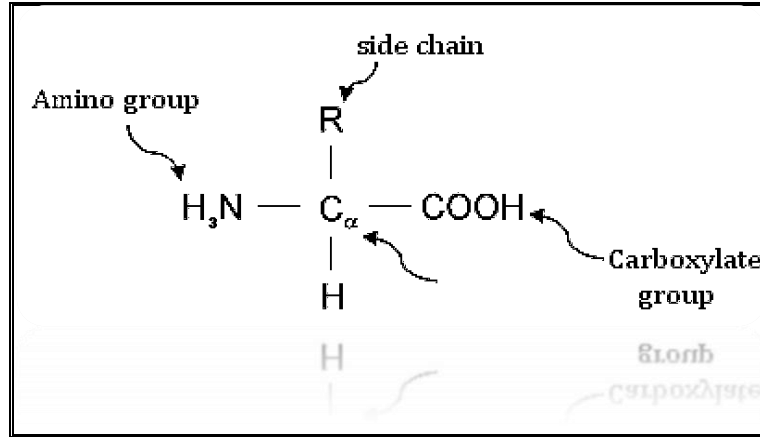
$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}_3\text{N}^+ - \text{C} - \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O}^- \end{array} \\   \\ (\text{CH}_2)_3 \\   \\ \text{NH} \\   \\ \text{C}=\text{NH}_2 \\   \\ \text{NH}_2 \end{array}$ <p>Arginine (Arg / R)</p>	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}_3\text{N}^+ - \text{C} - \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O}^- \end{array} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{C}=\text{O} \\   \\ \text{NH}_2 \end{array}$ <p>Glutamine (Gln / Q)</p>	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}_3\text{N}^+ - \text{C} - \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O}^- \end{array} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ <p>Phenylalanine (Phe / F)</p>	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}_3\text{N}^+ - \text{C} - \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O}^- \end{array} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\   \\ \text{OH} \end{array}$ <p>Tyrosine (Tyr / Y)</p>	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}_3\text{N}^+ - \text{C} - \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O}^- \end{array} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2 \end{array}$ <p>Tryptophan (Trp, W)</p>
$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}_3\text{N}^+ - \text{C} - \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O}^- \end{array} \\   \\ (\text{CH}_2)_4 \\   \\ \text{NH}_2 \end{array}$ <p>Lysine (Lys / K)</p>	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}_3\text{N}^+ - \text{C} - \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O}^- \end{array} \\   \\ \text{H} \end{array}$ <p>Glycine (Gly / G)</p>	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}_3\text{N}^+ - \text{C} - \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O}^- \end{array} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$ <p>Alanine (Ala / A)</p>	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}_3\text{N}^+ - \text{C} - \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O}^- \end{array} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2 \end{array}$ <p>Histidine (His / H)</p>	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}_3\text{N}^+ - \text{C} - \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O}^- \end{array} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{OH} \end{array}$ <p>Serine (Ser / S)</p>
$\begin{array}{c} \text{H}_2 \\   \\ \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH}_2 \\   \quad \quad   \\ \text{H}_2\text{N}^+ - \text{C} - \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O}^- \end{array} \end{array}$ <p>Proline (Pro / P)</p>	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}_3\text{N}^+ - \text{C} - \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O}^- \end{array} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{COOH} \end{array}$ <p>Glutamic Acid (Glu / E)</p>	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}_3\text{N}^+ - \text{C} - \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O}^- \end{array} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{COOH} \end{array}$ <p>Aspartic Acid (Asp / D)</p>	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}_3\text{N}^+ - \text{C} - \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O}^- \end{array} \\   \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$ <p>Threonine (Thr / T)</p>	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}_3\text{N}^+ - \text{C} - \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O}^- \end{array} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{SH} \end{array}$ <p>Cysteine (Cys / C)</p>
$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}_3\text{N}^+ - \text{C} - \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O}^- \end{array} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{S} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$ <p>Methionine (Met / M)</p>	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}_3\text{N}^+ - \text{C} - \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O}^- \end{array} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH} \\ / \quad \backslash \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$ <p>Leucine (Leu / L)</p>	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}_3\text{N}^+ - \text{C} - \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O}^- \end{array} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{C}=\text{O} \\   \\ \text{NH}_2 \end{array}$ <p>Asparagine (Asn / N)</p>	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}_3\text{N}^+ - \text{C} - \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O}^- \end{array} \\   \\ \text{HC} - \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$ <p>Isoleucine (Ile / I)</p>	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}_3\text{N}^+ - \text{C} - \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O}^- \end{array} \\   \\ \text{CH} \\ / \quad \backslash \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$ <p>Valine (Val / V)</p>

الشكل (1-1) يوضح الاحماض الامينية القياسية

## 1.2.1 تراكيب الاحماض الامينية Amino Acids Structures

الاحماض الامينية الطبيعية توجد بالجسم بتركيب L-amino acid والتي يمكن ان تتأبض بواسطة الانزيمات الموجودة في الجسم<sup>(8)</sup>.

إن الحامض الاميني يتميز بسلسلة جانبية أو مجموعة الكيل محددة (R) والتي تنقل الخصائص الكيميائية المميزة بها الى الجزيئات المعوضة على ذرة كاربون الفا ، تمتلك جميع الاحماض الامينية مجموعة الفا- أمين حرة ماعدا البرولين الذي يتميز بتركيب مختلف بعض الشيء عن الصيغة التركيبية العامة لان فيه تكون مجموعة الامين ومجموعة الالكيل (R) مرتبطة بالحلقة وهذا يمنح البرولين صلابة في الببتيدات التي تحتوي عليه ، ويمكن توضيح ذلك في الصيغة التركيبية العامة للأحماض الامينية المبينة في الشكل (2-1)



الشكل (2-1) الصيغة التركيبية العامة للأحماض الامينية

إن السلسلة الجانبية للأحماض الامينية يمكن ان تحتوي على تراكيب متنوعة مثل مجموعة الكربوكسيل أو مجموعة الامين او مجموعه الهيدروكسيل او الحلقات الأروماتية ، وبسبب اختلاف السلاسل الجانبية للأحماض الامينية يحصل تغير في الصفات الفردية لها وهذه الصفات ينتج عنها تغير في تراكيب هذه الاحماض<sup>(11)</sup>.

## 2.2.1 التوزيع الفراغي للأحماض الامينية

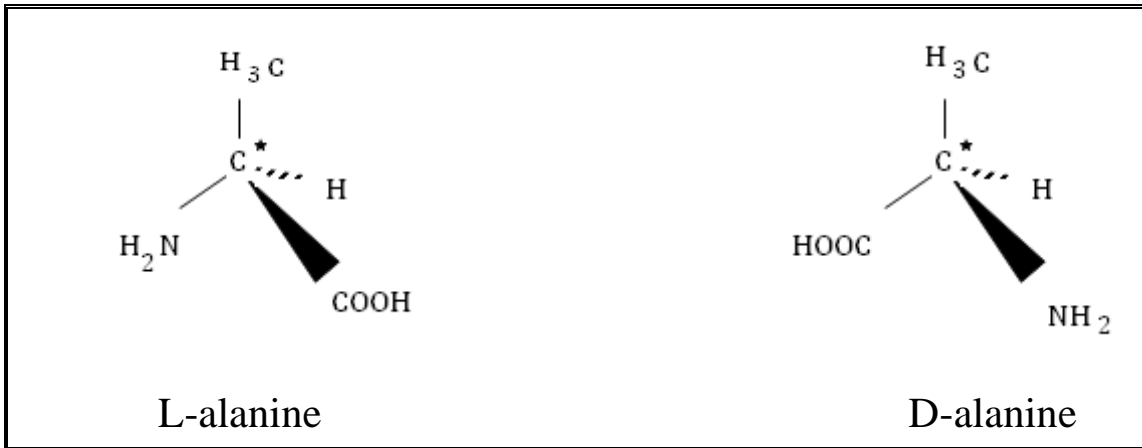
### Stereochemistry of the Amino Acid

عند استطلاع تراكيب الاحماض الامينية ، ماعدا الكلايسين يتوضح لنا ربط مجاميع الكربوكسيل والامين ومجاميع R وذرة الهيدروجين H الى ذرة كاربون مركزية يجعل ذرة الكربون هذه كيرالية ، ومن ذلك تكون الاحماض الامينية فعالة بصريا<sup>(12)</sup>.

هناك ترتيبان محتملان للجزيئات مع ذرة الكربون الكيرالية وتدعى Stereoisomer التي تحتوي على نوعين من الجزيئات ذات ذرة الكربون الكيرالية<sup>(13)</sup>.

L-isomers , D-isomers ذرات الاحماض الامينية لأيزومرين تكون متأصرة مع بعضها في نفس القالب ماعدا موقع ذرة الهيدروجين وموقع الامين .

في الشكل (3-1) يتبين ان الأيزومرين احدهما صورة مرآة للآخر مثل جزيئات (enantiomers) ولا يمكن ان تتراكب على بعضها البعض .



شكل (3-1) الصيغة التركيبية (L,D) للحمض الاميني الانين

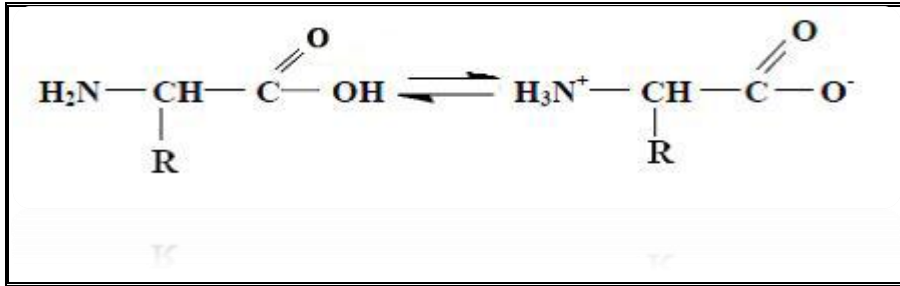
إن الاحماض الامينية المصنعة تحتوي على كميات متساوية من (D) و (L) وإن هذا المزيج يدعى " المزيج الرأسي " .

الاحماض الامينية نوع L فقط هي التي تدخل في بناء البروتينات في الرموز الوراثية ، بالرغم من ان الاحماض الامينية نوع D يمكن ان تحدث تعديل بعد ان تكون الرموز الوراثية قد نسخت الى البروتين<sup>(12)</sup>. والاحماض الامينية D توجد بصورة رئيسية في الكائنات الحية الواطئة مثل البكتريا<sup>(12)</sup>.

### 3.2.1 الخواص الحامضية والقاعدية للأحماض الامينية

#### Acidic and basic properties of Amino Acids

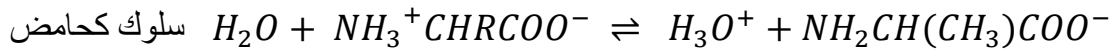
تعد الاحماض الامينية <sup>(14)</sup> المتبلورة من المحاليل المائية بحالة أيونية متعادلة بهيئة أيونات ثنائية القطب (Dipole Ion) أو أيون مزدوج (Zwitter Ion) <sup>(7-13)</sup> أو أيون امفوليتي (Ampholyte Ion) أكثر من الحالة الغير أيونية، الشكل (4-1) يوضح الأحماض الامينية الغير متفككة وثنائية القطب



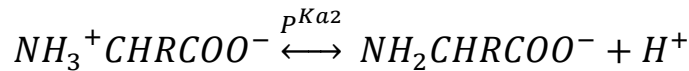
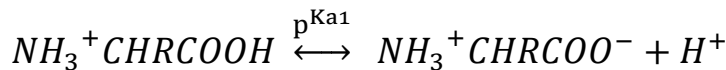
شكل (4-1) الاحماض الامينية غير المتفككة وثنائية القطب

لقد تم إفتراض ذلك بسبب درجة إنصهار بلورات الاحماض الامينية العالية والتي تزيد عن 200° م ومنه يمكن بيان المواد الامفوليتية <sup>(7)</sup> بأنها المواد التي تكون حامضية وقاعدية في آن واحد نتيجة وجود مجموعتين منفصلتين إحداهما تكون ذات صفة حامضية والثانية ذات صفة قاعدية .

وإن المواد الامفوتيرية Amphoteric Substances كالماء ، والكحولات ، وبعض الهيدروكسيدات الفلزية، والتي يمكن تمييزها بسبب سلوك مجموعة الهيدروكسيل المتواجدة في هذه المواد وبذلك فإن اذابة الحوامض الامفوليتية في الماء تسلك سلوكين معاً أما حامض واهب للبروتون أو قاعدة مستقبلة للبروتون .



ومنه فإن الحامض الاميني يعد ثنائي القاعدة ويتفكك على مرحلتين <sup>(7)</sup> :-



ومن ذلك فإن الصيغة السائدة للحامض الاميني تتوافق مع قيمة الاس الهيدروجيني (pH) للمحلول ، فعندما يكون المحلول ذو قيمة pH عالية فإن الحامض الاميني يكون سالب الشحنة (anion) ، أما عندما يكون المحلول ذو قيمة PH واطنة فإن الحامض الاميني يكون موجب الشحنة (cation) (15).



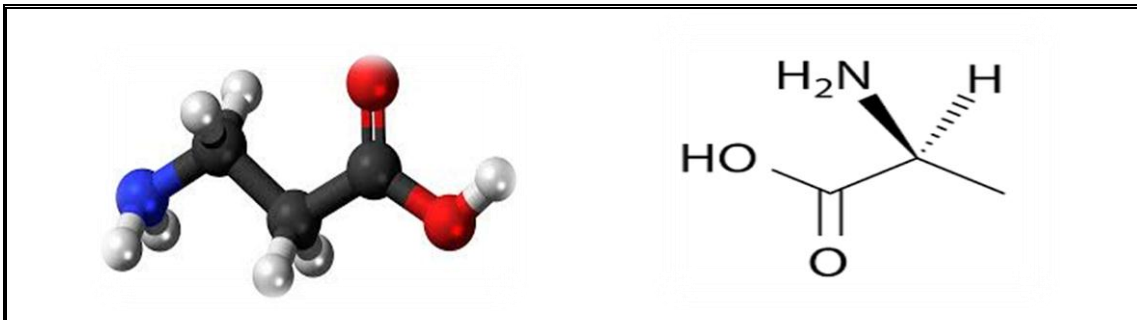
أما اذا كان المحلول متعادل (قيم PH وسطية) فإن الحامض الاميني لا ينتقل في المجال الكهربائي لان الشحنات الموجبة والسالبة التي تسري فيه متعادلة ، وتدعى هذه النقطة بنقطة التعادل الكهربائي (IP) (Isoelectric point) . ومن الممكن إيجاد نقطة التكافؤ الكهربائي للحامض الاميني بصورة تقريبية من معدل قيمتي ثابتي التفكك  $IP^{ka1}$  ،  $IP^{ka2}$  وكما في المعادلة التالية (12) :-

$$IP = \frac{pka1 + pka2}{2} \dots \dots (1 - 1)$$

## 4.2.1 الأحماض الأمينية المدروسة The amino acids studied

### 1.4.2.1 الالانين Alanine

الالانين يمكن أن يستبدل بأي من الاحماض الامينية الصغيرة الاخرى . وهو من الاحماض الامينية الخاملة ، والتي تعد كارهة للماء hydrophobic ولكن ليس بشكل كبير ، وهو غير قطبي ، ويحتوي على بيتا كاربون  $C\beta$  الاعتيادي وهذا يعني انه معاق كبقية الاحماض الامينية فيما يتعلق بتشكيل العمود الفقري للبروتين ، لذلك نجده موجود فقط مع بروتينات الموجودة حول قرنية العين ، إن السلسلة الجانبية للالانين غير فعالة جدا وهي بذلك نادرا ما تشارك بشكل مباشر في وظيفة أو عمل البروتين ، ولكنه يمكن ان يلعب دور اساسي في معرفة الركيزة أو الخصوصية لاسيما في التفاعلات مع ذرات أخرى غير متفاعلة مثل الكربون (16) .



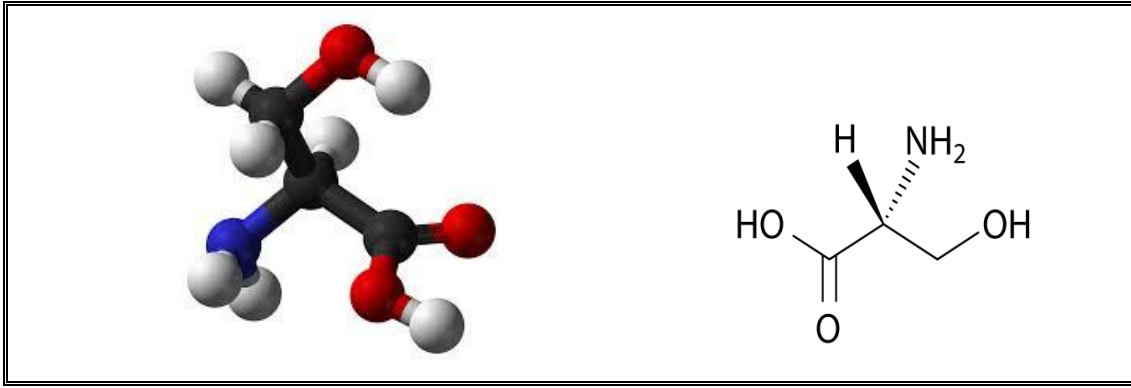
شكل (5-1) تركيب الحامض الأميني الالانين Alanine



### 2.4.2.1 السيرين Serine

السيرين يمكن ان يستبدل بأي حامض اميني صغير أو قطبي ، يمكن ان تحل مجموعة الهيدروجين الموجودة في السيرين محل مجموعة المثل الموجودة في الثيونين .

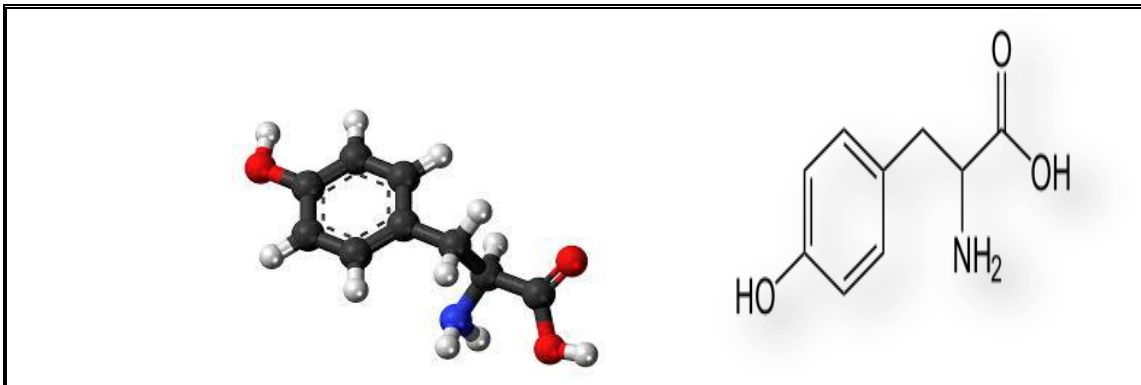
إن السيرين يمكن ان يتواجد داخل المناطق الداخلية للبروتين أو على سطح البروتين ، حجمه صغير نسبياً ، وهذا يعني أن وجوده على سطح البروتين هو أمر شائع ، ويمكن لهذا الحامض الاميني أن يكون اواصر هيدروجينية في السلسلة الجانبية للهيدروكسيل والاكسجين مع العمود الفقري للبروتين. أن السيرين شائع جدا في المراكز الوظيفية للبروتين، مجموعة الهيدروكسيل تكون فعالة الى حد ما ، وقادرة على تكوين اواصر هيدروجينية مع المجاميع القطبية المتنوعة (16).



شكل (6-1) تركيب الحامض الأميني السيرين

### 3.4.2.1 التايروسين Tyrosine

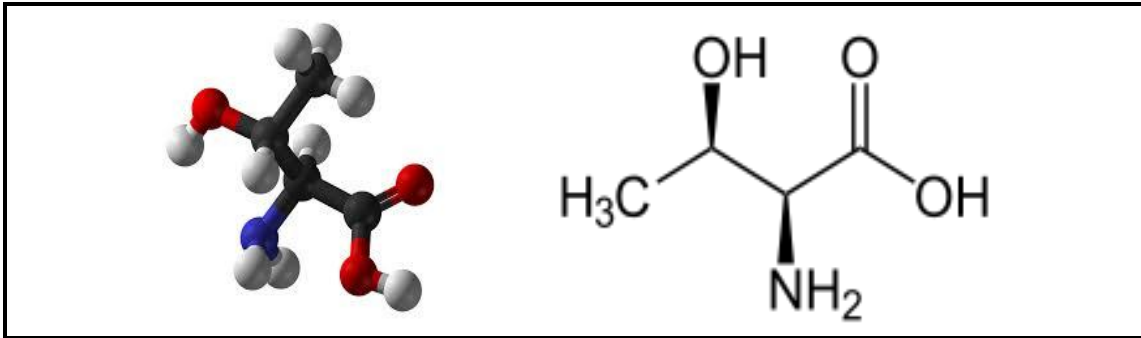
التايروسين يمكن ان يكون بديلا عن الأحماض الأمينية الأروماتية الأخرى. وهو من الأحماض الأمينية الكارهة للماء جزئيا وهو عادة يكون موجود في نويات البروتينات غير المحبة للماء . السلاسل الجانبية الأروماتية (العطرية) له يمكن أن تتضمن تفاعلات مع بقية السلاسل الجانبية الأروماتية الأخرى (16).



شكل (7-1) تركيب الحامض الاميني التايروسين

### 4.4.2.1 الثريونين Threonine

يمكن للثريونين ان يستبدل مع اي حامض أميني قطبي أو مع السيرين ، وإنه يمكن أن يتواجد داخل المناطق الداخلية للبروتين أو على سطح البروتين . الثريونين كذلك يحتوي C $\beta$  متشعبة ، وهو شائع جدا في المراكز الوظيفية للبروتين ، وان مجموعة الهيدروكسيل تكون فعالة الى حد ما ، ولها القدرة على تكوين أواصر هيدروجينية مع المجاميع القطبية المتنوعة ، وايضا يمكن فسفرته Phosphorylated داخل الخلايا وفي البيئة الخارجية للخلية ، ويمكن ان يكون O-glycosylated<sup>(16)</sup> .



شكل (8-1) تركيب الحامض الاميني الثريونين

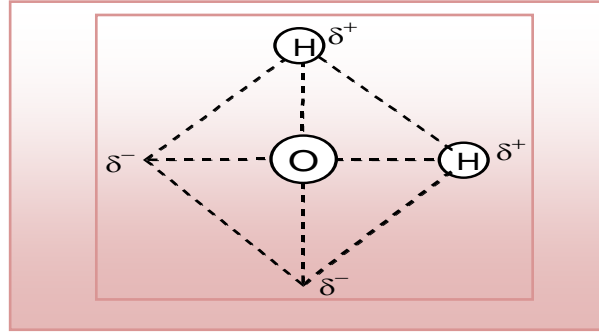
## Types of used solvents

## 3.1 أنواع المذيبات المستعملة

### Water

### 1.3.1 الماء

الماء وهو مركب كيميائي يعد اهم مركب بالنسبة للإنسان ، إذ يتوفر بجسم الكائن الحي بنسبة تقدر بحوالي (70-75%) من وزن الجسم<sup>(17, 18)</sup> . و إن أغلب الجزيئات الحياتية توجد في وسط مائي، لذا فإن خصائص هذه الجزيئات وسلوكها يتأثر بالماء وخصائصه ، إذ يمتلك الماء عزم ثنائي القطب مقداره (1.8D) ، وثابت عزل كهربائي 78.5 في درجة حرارة 298.15 كلفن<sup>(18)</sup> ، مما يجعله قادرا على إذابة المركبات القطبية والمركبات الايونية من خلال تكوين أواصر هيدروجينية قوية ، إذ يعد طرف الاوكسجين سالب أكثر (نتيجة السالبة الكهربائية العالية للاوكسجين)، والطرف الذي تقع فيه ذرات الهيدروجين موجبة اكثر. ويمكن توضيح جزيئة الماء كما في الشكل (9-1) وهي تتمثل من هرم ثلاثي منتظم ذو أربعة اوجه. فذرتا الهيدروجين ترتبطان بذرة الاوكسجين وتقعان في ركنين من الهرم، والزاوية بينهما  $105^\circ$  (أقل بقليل من زاوية هرم رباعي السطوح  $109.28^\circ$ ) والزوجان الالكترونيان يحتلان الركنان الاخران<sup>(18)</sup> .



الشكل (9-1) يوضح جزيئة الماء

إن جزيئة الماء تمتلك شحنات كهربائية (الكترونات) وإن توزيع هذه الشحنات بين الذرات غير متساوٍ لذلك فإن جزيئة الماء ثنائية القطب (Dipole) ، وينشأ من القطبية العالية لجزيئات الماء تأثير تجاذب متبادل بين جزيئتين من الماء (Dipole – Dipole Interaction) تؤدي التأثيرات القوية هذه الى تكسد الجزيئات بشكل معقدات ذات طبيعة انتقالية ( Transient Nature)

عند الحالة السائلة لجزيئة الماء تتكدس اربع جزيئات ماء اخرى الى جزيئة ماء مركزية مؤدية الى تكوين شكلاً معقداً إن عمر النصف (Half Life) لتكسد وتحلل جزيئات الماء (Dissociation – Association) تقريبا 1microSec.

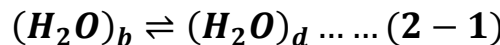
هناك العديد من النظريات التي تناولت في دراستها الماء بعد استنتاج ظاهرة التجمع (التكسد) ، وطبقا لتركيب جزيئة الماء القطبية ، إذ افترضت هذه النظريات وجود جسيمات ثنائية  $(H_2O)_2$  ، وثلاثية  $(H_2O)_3$  وجسيمات اخرى اكثر عدداً <sup>(19)</sup>.

بينت بعض الدراسات <sup>(20)</sup> وجود تشكيلات للماء تتجمع بشكل رباعي السطوح اضافة الى وجود جزيئات حرة وان هذه التشكيلات تكون في توازن ديناميكي. و دراسات اخرى اشارت الى تأثر خواص الماء بالمجال المغناطيسي، وتم تطبيق هذه الدراسة عمليا <sup>(22,21)</sup> ووجد فيها بان جزيئات الماء ونتيجة للقطبية العالية تسعى الى التوجه مع توجيه المجال المغناطيسي وإن هذا التوجه يؤثر في تركيب الماء خارج المجال المغناطيسي، وايضا يؤدي الى تكسر الاواصر بين جزيئات الماء.

إن النظرية الاكثر قبولاً <sup>(22,18)</sup> هي التي تفترض بأن جزيئات الماء تتكون من تركيبين في حالة توازن ، وإن التركيبين هما :-

١- جزيئات ماء مكونة من هياكل مرتبطة مع بعضها بأواصر هيدروجينية تحتوي على عدد من الجزيئات وتكون هيئة كتلية (Bulk)، وتوجد في هذه الهياكل فراغات تسمى فجوات (Cavities).

٢- جزيئات احادية تقع في الفراغات المتكونة بين الهياكل (Dense). ويمكن صياغة معادلة التوازن بالشكل الآتي :-



إذ إن :-

$$\text{Dense حالة} = d \quad \text{Bulk حالة} = b$$

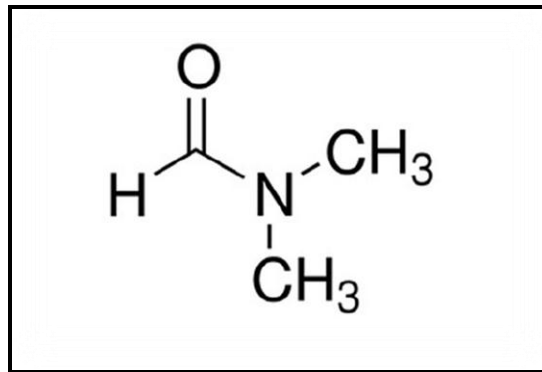
إن التأثير الذي يسبب إزاحة التوازن باتجاه اليمين ( نحو Dense ) ، يعد محطم لتركيب الماء (water – structure Breakers) ، أما التأثير الذي يسبب إزاحة التوازن باتجاه اليسار (نحو Bulk) فيعد باني لتركيب الماء (Structure Maker) ، ونتيجة لذلك فإن رفع درجة الحرارة وإضافة مذاب قطبي يسببان كسر الاواصر الهيدروجينية في هيكل الماء وهذا يعني زيادة جزيئات الماء من صنف Dense .

أما المذاب الغير قطبي فإن إضافته تؤدي الى إزاحة التوازن باتجاه اليسار بسبب التأثير الصاد للماء Hydrophobic Interaction ، اي تكوين الاواصر الهيدروجينية ذات التناسق الرباعي (Four Coordinate) بصورة أكبر ، اي زيادة جزيئات الماء من صنف (Bulk) (22,18)

### 2.3.1 ن، ن- داي مثيل فورم أميد *N,N- dimethylformamide*

هو واحد من المذيبات واسعة الاستخدام ، تكون اوساط ذات قطبية عالية ، صيغته الكيميائية (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NO) تمتلك ثابت الكترولستاتيكي (εμ) يقدر بحوالي [4.76\*10<sup>-28</sup> C.m] عند 298.15 كلفن (23) يقترب من ثابت الالكترولستاتيكي للماء تقريباً [4.79\*10<sup>-28</sup> C.m] ، وإن الانثالبي القياسي للتبخير Δ<sub>vap</sub>H° بدرجة 298.15 كلفن ( 26.6 kcal.mol<sup>-1</sup> , 47.5 kJ.mol<sup>-1</sup> ) وهي قيمة عالية بالمقارنة بالماء النقي ( 18.0 kcal.mol<sup>-1</sup> , 44.0 kJ.mol<sup>-1</sup> ) (25,24) . إن قيمة معامل الانكسار (n<sub>D,1</sub>) (refractive index) لمذيب DMF عند 298.15 كلفن [1.4282] (25) .

عند استخدام وسط DMF فإن الجزيئات سواء كانت خطية (Linear) او ثنائية (Dimers) او سلاسل ثلاثية (trimers chain) (26,24) ، فإنها تتماسك مع بعضها بواسطة اواصر هيدروجينية ضعيفة C-H...O تتضمن هذه الاواصر بروتونات مجموعته المثلث والفورميل وبذلك تكون أكثر استقراراً من الاواصر بين water-water بسبب تكون مركب رباعي الاواصر الهيدروجينية (27) .



الشكل (10-1) يوضح جزيئة DMF

## 4.1 أنواع التداخلات بين المذاب والمذيب في المحاليل المائية

### Types of solute - solvent interactions in Aqueous solution

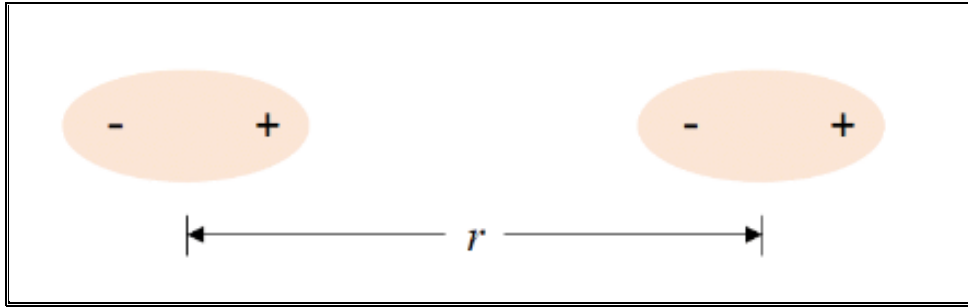
هناك أنواع متعددة للتداخلات الجزيئية بين دقائق المذاب وجزيئات المذيب والتي تلعب دور في تحديد التركيب ثلاثي الابعاد للبروتين<sup>(5)</sup> وهذه القوى الالكتروستاتيكية هي :-

#### 1.4.1 قوى فاندر فالز Van Der Waals forces

وهي قوى ضعيفة تعمل فقط بين البروتينات المختلفة بالجزيئات والتي يكون تركيبها مغلق بين سطوح الجزيئات ، قوى فاندر فالز هي قوى تجاذب وتنافر وهذه القوى مهمة لندرس تراكيب الجزيئة ، وإن قوى فاندر فالز تتضمن ثلاثة انواع من التأثيرات<sup>(28)</sup> :-

##### 1.1.4.1 قوى ثنائي القطب - ثنائي القطب Dipole-Dipole forces

وهي تمثل التجاذب بين النهاية الموجبة لإحدى الجزيئات القطبية مع النهاية السالبة لجزيئة أخرى ، وهو نوع يحدث بين الجزيئات التي تملك عزم ثنائي القطب دائم ، وبأخذ التجاذب الالكتروستاتيكي بين جزيئين  $\mu_A$  و  $\mu_B$  تفصل بينهما مسافة  $r$  .<sup>(28)</sup> كما موضح بالشكل (11-1) :-



الشكل (11-1) يوضح القوى Dipole-Dipole

##### 2.1.4.1 قوى ثنائي القطب - ثنائي القطب المحتث Dipole – induced dipole forces

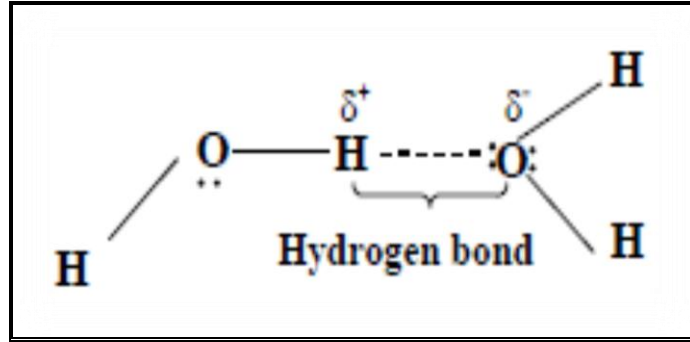
وهي قوى تمثل التجاذب الحاصل بين جزيئين اذا كانت احدى الجزيئات تملك عزم ثنائي القطب متولد من مجالاً كهربائياً والذي يولد شحنة مستقطبة على الجزيئة الثانية<sup>(28)</sup> .

##### 3.1.4.1 قوى لندن أو قوى التشتت London force or (dispersion forces)

وهي قوى تحدث عندما لا تملك الجزيئات عزم ثنائي القطب دائم ، ويمكن ان توضح كنداخل بين شحنة متذبذبة موزعة على جزيئة A مع جزيئة B<sup>(28)</sup> .

## 2.4.1 الاواصر الهيدروجينية Hydrogen bonds

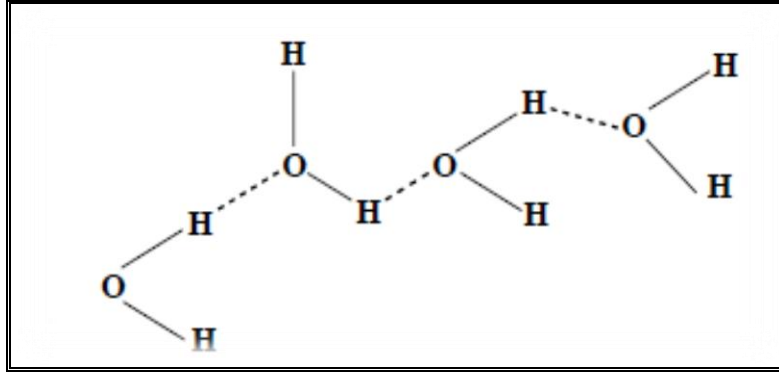
تتألف الاصرة الهيدروجينية من تجاذب الكترولستاتيكي ( Electrostatic Attraction ) بين ذرة هيدروجين ترتبط عبر اصرة تساهمية الى ذرة ذات كهروسالبية عالية ، مثل : F أو N أو O و زوج إلكترونات غير متآصر موجود على ذرات F أو N أو O للجزيئة الأخرى و تعد جزيئة الماء  $H_2O$  من أغلب الجزيئات الشائعة التي تبين الاواصر الهيدروجينية ، ان الزوج الالكتروني في الاصرة التساهمية بين الاوكسجين والهيدروجين يزاح نحو الاوكسجين الذي يكون ذو سالبية كهربائية اعلى ، ويبعد الهيدروجين بشحنة موجبة جزئية ، وبسبب صغر حجم ذرة الهيدروجين التي تحمل شحنة موجبة مركزية يحصل تجاذب جزئي قوي مع مزدوج الكترولوني غير متآصر على اوكسجين مجاور لجزيئة الماء . هذا التداخل يعرف بـ " الاصرة الهيدروجينية " ويبين كما يأتي (29) :-



الشكل (12-1) يوضح كيفية تكون الاصرة الهيدروجينية

ان كل ذرة اوكسجين تشارك مزدوجين الكترولونيين لتكوين اصرة هيدروجينية مع ذرتي هيدروجين لجزيئتين مجاورتين من الماء . في شكل (12-1) الاصرة التساهمية تبين على شكل خط (—) اما الاصرة الهيدروجينية تكون على شكل نقاط (- - -) ، ان العديد من الخواص المميزة للماء ( بالمقارنة مع الجزيئات المشابهة لها بالوزن والقطبية ) تنشأ من الاواصر الهيدروجينية بين جزيئات الماء ، الأصرة الهيدروجينية تكون أقوى من التجاذب ثنائي القطب - ثنائي القطب أو قوى لندن ، ولكنها أضعف من الاصرة التساهمية الاعتيادية . تؤثر الأصرة الهيدروجينية في الخصائص الفيزيائية للمركبات، إذ تسبب زيادة في درجة الغليان (Boiling point) والشد السطحي (Surface Tension)، واللزوجة (Viscosity) والذوبانية ، إن الاواصر الهيدروجينية ذات أهمية كبيرة جدا في الجزيئات الحياتية ، لأنها تؤثر على التركيب الطبيعي ثلاثي الابعاد للبروتين Three-Dimensional Structure بسبب امكانية تكوين هذه الاواصر بإعداد كبيرة والتي تعمل على امساك سلسلتين من المادة الجينية DNA مع بعضها (29) .

عند إضافة الحامض الاميني الذي يعد مذاب قطبي والذي يمتلك في تركيبه على مجموعتي الكربوكسيل والامين الى مزيج مائي ستتكون الاواصر الهيدروجينية القوية مع المذيب البروتيني (30) .



الشكل (13-1) يوضح كتل من الاواصر الهيدروجينية

### 3.4.1 التداخل الكاره للماء Hydrophobic Interaction

إن توفر الجزيئات الغير مستقطبة Non-polar Molecules والتي تشمل مجاميع هيدروكاربونية كارهة للماء مثل مجاميع اليفاتية أو اروماتية أو دهون في مخاليط مائية فإنها تتجمع متجاذبة مع بعضها البعض من خلال قوى فاندرفالز التي تؤدي بدورها الى زيادة عدد الاواصر الهيدروجينية بين جزيئات الماء التي تحيط بهذه المجاميع مكونه ما يسمى (Ice-Berg Formation) أو (Clatherate) <sup>(31)</sup>.

إن زيادة التأثيرات المتبادلة بين مجاميع الماء المحيطة بهذه التجمعات تكون مايسمى بالتداخل الصاد للماء وإن هذه التداخل يكون واضح أكثر في الماء منه في مخاليط المذيبات غير المائية (Solvophobic) مثل الكحولات .

### 5.1 المحلول المثالي Ideal Solution

هو المزيج الذي لديه العديد من الخصائص التي يمكن ان توضع في التعبير الترموديناميكي بأعتبره مزيج حقيقي لديه سلوك طبيعي وملائم وقياسي .

ويعرف المزيج المثالي على انه المزيج الذي يمثل الجهد الكيميائي لمكوناته بالتعبير الرياضي الاتي <sup>(2)</sup> :-

$$\mu_{i(P,T)} = \mu_{i(P,T)}^{\circ} + RT \ln X_i \dots \dots (3 - 1)$$

إذ ان :-  $i=1,2,3$

و  $\mu_{i(P,T)}$  = هو الجهد الكيميائي تحت الظروف التي اجریت فيها الدراسة من ضغط ودرجة حرارة .

$\mu_{i(P,T)}^\circ =$  الجهد الكيميائي القياسي ،  $R =$  هو الثابت العام للغازات

$T =$  درجة الحرارة مقاسة بالكلفن ،  $X_i =$  الكسر المولي للمزيج

أن دوال المزج المثالية ، بالنسبة للمزيج المثالي تعطى من خلال طاقة كبس الحرة المولية  
Molar Gibbs Function

$$\Delta_{mix} G^{id} = R T [X_i \ln x_i + (1 - x_i) \ln(1 - x_i)] \dots \dots (4 - 1)$$

والانتروبي المولية Molar Entropy

$$\Delta_{mix} S_m^{id} = -R [X_i \ln x_i + (1 - x_i) \ln(1 - x_i)] \dots (5 - 1)$$

أما التغير في الانتالبي المولية يكون مساوياً للصفر  $\Delta_{mix} H_m^{id} = 0$

وكذلك التغير في الحجم المولي = صفر  $\Delta_{mix} V_M^{id} = 0$

ان قيمة الطاقة الحرة للمزيج المثالي سالبة بينما تكون الانتروبي المولية للمزيج المثالي موجبة لجميع قيم الكسر المولي (X).

## 6.1 دوال المزج المولية Molar Mixing Function

الدوال المولية لخليط ثنائي المكون  $[xA + (1 - x)B]$  ، إذ إن X تشير الى الدوال المولية للمكون A ، ويمكن ان توصف بالمعادلة الاتية<sup>(32)</sup>:-

$$\Delta_{mix} X_m = X_m - xX^*_A - (1 - x)X^*_B \dots \dots (6 - 1)$$

إذ إن :-  $X_m =$  الكمية المولية للمزيج ثنائي المكون  $[xA + (1 - x)B]$  عند درجة حرارة وضغط ثابتين (P,T)

$X^*_A, X^*_B =$  يعبران عن الدوال الترموديناميكية المولية لمكونين B,A في الحالة النقية عند درجة الحرارة نفسها.

$X =$  هي أي من الخواص الترموديناميكية المركزة Extensive quantities مثل الطاقة الحرة G أو الانتالبي H أو الانتروبي S أو الحجم V .



## 7.1 الدوال الفائضة Excess Functions

يمكن كتابة الكميات المولية الفائضة الجزئية بصيغة الاختلاف بين الكميات المولية الفائضة للخليط غير المثالي وتلك المكونات في الخليط المثالي ، وقد شاع استخدام الدوال المولية الفائضة للمزيج بدلاً من الدوال المولية

$$X_m^E = \Delta_{mix}X_m - \Delta_{mix}X_m^{id} \dots \dots (7 - 1)$$

إذ إن :-

$$X_m^{id} = \text{هي الكمية المولية للخليط الثنائي المثالي}$$

وإن معنى كلمة فائض هو الزيادة عن السلوك المثالي .

أن الدوال الترموديناميكية مثل طاقة كبس الحرة G ، الاستقطابية المولية Molar polarizability والانتروبي والانتالبي والحجوم المولية يمكن ان تستخدم لإيجاد توجه الجزيئات Orientation of Molecules أو التداخلات الجزيئية للمزائج الثنائية والثلاثية في المذيبات المستقطبة-المستقطبة و المذيبات المستقطبة – غير المستقطبة للسوائل .

ولقد أوضح (Payne and Theodoron) <sup>(33)</sup> بان الدوال الفائضة أكثر استعمالاً في تفسير التأثيرات الجزيئية كما في المزائج الثنائية وانه كلما زادت قابلية الامتزاج لسائلين في بعضهما فإن التأثيرات الجزيئية لسائلين تكون في حالة تزايد أيضاً .

## 8.1 الخواص الفيزيائية للمحاليل

### physical properties of solution

أن معرفة الخواص الفيزيائية والكيميائية لأي نظام يحتوي اثنين أو أكثر من المكونات السائلة غالباً يتطلب دراسات نظرية <sup>(35,34)</sup> على مدى واسع من الدرجات الحرارية .

ومن هذه الخواص : الكثافة ، اللزوجة ( الجريان ) ، معامل الانكسار ، سرعه الصوت ، الذوبانية ، الضغط البخاري والضغط الازموزي .. الخ

أن الدراسات النظرية للمخاليط الثنائية والثلاثية أظهرت أهمية كبيرة في التداخلات الجزيئية ( الأصرة الهيدروجينية ، معقدات انتقال الشحنة ، عزم ثنائي القطب المحتث .. الخ ) على الخواص الفيزيائية لهذه المخاليط <sup>(36)</sup> .

الخواص الفيزيائية مهمة على الأقل في فهم السلوك الكمي للأيونات في المحلول ، ويمكن أن تعد الخواص الفيزيائية كأدوات للتداخلات الجزيئية ، و بعض هذه الخواص هي :-

## 1.8.1 الذوبانية Solubility

تعرف الذوبانية على إنها كمية المذاب التي يمكن ان تتفكك في الكمية المعطاة من المذيب وفي درجة حرارة محددة .

عند تفكك الصلب أو السائل فإن تراكيب الوحدات الايونية او الجزئيات تصبح مفصولة عن بعضها البعض وان المسافة بينها تصبح مشغولة بجزئيات المذيب وإن هذه العملية تدعى بعملية التذوب (Solvation process)<sup>(29)</sup>

في عمليات التفكك كما في عمليات الانصهار والغليان ، فإن الطاقة المجهزة يجب أن تتغلب على قوى التداخل الايونية والجزئية وان هذه الطاقة (اللازمة لكسر الاواصر بين دقائق المذاب) تجهز بواسطة الطاقة الناتجة من تكوين الاواصر بين دقائق المذاب وجزئيات المذيب ، اي ان قوى التجاذب القديمة تستبدل بقوى جديدة أخرى ، عند تكون المحاليل ، فإن كل أيون يكون محاط بتجمع من جزئيات المذيب وتدعى هذه العملية بالانحلال (Solvated) ، و يطلق على الايونات (محلله ) ، أما اذا كان المذيب الماء فإن الايونات يطلق عليها (Hydrated) ، عند إذابة المركبات الايونية ، فإن المذيب يجب أن يملك ثابت عزل كهربائي عالي لأجل أن تكون خواص العزل عالية التي تؤدي بدورها الى تقليل التجاذب بين الشحنات المتعاكسة للأيونات عند إذابتها. وتعد الذوبانية صفة مميزة للمركبات فالمركبات عالية القطبية فإنها تذوب في المذيبات ذات القطبية العالية ، اما المركبات ضعيفة القطبية أو غير القطبية فإنها تذوب في المذيبات ضعيفة القطبية أو غير القطبية<sup>(37)</sup> .

إن الذوبانية تعتمد على طبيعة القوى للتداخلات الجزئية والتي تتضمن تداخلات : - المذاب والمذيب و تداخلات المذاب والمذاب و تداخلات المذيب والمذيب .. وان اي من هذه التفاعلات الكيميائية يحدث تغيير في الطاقة ، فعندما تكون حرارة التفاعلات معروفة نستطيع تقدير حرارة النواتج ، تدعى التفاعلات التي تنتج حرارة " بالتفاعلات الباعثة للحرارة Exothermic " في حالة التفاعلات الماصة للحرارة فإن طاقة التفاعل يجب أن تكون مضافة . اما التفاعلات التي تستهلك حرارة تدعى " التفاعلات الماصة للحرارة Endothermic " إن الذوبانية تتأثر بعوامل عديدة مثل طبيعة المذاب والمذيب ودرجة الحرارة والضغط الخارجي وحجم الدقائق وحركة المحلول<sup>(38)</sup> .

وتعد دراسة ذوبانية الاحماض الامينية في محاليل مختلفة ذات أهمية عظيمة لأنها تقترح شروط ملائمة لفصل وتنقية الاحماض الامينية<sup>(39)</sup> .

## 2.8.1 الكثافة Density

يقصد بالكثافة<sup>(40)</sup> على انها كتلة وحدة الحجم تحت شروط خاصة<sup>(41)</sup> (عند درجة حرارة محددة) .

وإن وحدات قياس الكثافة  $g.cm^{-3}$

$$\rho = \frac{w}{V} \dots \dots (8 - 1)$$

إذ إن :-  $\rho$  = الكثافة ،  $w$  = وزن السائل ،  $V$  = حجم السائل .

وإن الكثافة هي إحدى الخواص الفيزيائية المهمة ، التي عن طريقها يمكن التفريق بين المواد بطروف معينة .

وعلى الترتيب ، فإن كثافة المواد الصلبة أعلى من كثافة المواد السائلة ، والأخيرة أعلى من كثافة المواد الغازية ، وإن هذا يدل على أن معدل الفراغ بين جزيئات المادة الصلبة أصغر من معدل الفراغ بين جزيئات المادة السائلة ، والمادة السائلة يكون معدل الفراغ فيها أصغر من الجزيئات الغازية<sup>(41)</sup> .

تعد الكثافة دالة مميزة لدرجة الحرارة ، إذ تتناسب عكسياً معها ، فإن عدد الجزيئات المرتبطة بأواصر هيدروجينية يتناقص وإن السوائل تتمدد عند رفع درجة حرارتها ، فيتزايد حجمها وبالتالي تنخفض كثافتها وبالتالي فإن كثافة السوائل المختلفة تتغير بشكل ملحوظ في درجات حرارية محددة ، أي أنه كلما زادت هذه القوى فإن الجزيئات تكون قريبة من بعضها البعض وبالتالي ترتفع كثافتها<sup>(42)</sup> .

ويمكن صياغة التعبير الرياضي التالي لربط كثافة المحلول مع درجة الحرارة ، كما يأتي :-

$$\rho = \rho^{\circ}(1-\alpha) \dots \dots (9 - 1)$$

$\rho$  = كثافة المحلول عند درجة حرارة مئوية محددة

$\rho^{\circ}$  = كثافة المحلول عند درجة حرارة صفر مئوي

$\alpha$  = معامل التمدد الحراري للسائل

وينبغي التنويه على إن التعبير الرياضي بمعادلة (9-1) لا يمكن إعماده إذا كان السائل هو الماء وبدرجات حرارية تقل عن  $(4^{\circ}C)$  ولكنه يمكن إعماده للماء بدرجات حرارية أعلى لأن الماء كثافته تقل بتناقص درجة الحرارة وبهذه الظروف ، إذ يمكن الحصول على الكثير من الصفات الفيزيائية الأخرى بالاعتماد على خاصية الكثافة كمعرفة الحجم المولالي الفائض أو حساب طاقة كبس الحرة<sup>(52)</sup> .

### 3.8.1 اللزوجة (η) Viscosity

يقصد باللزوجة على إنها الممانعة التي يظهرها السائل أو الغاز لجريان إحدى طبقاته على الطبقة الأخرى ، إذ يظهر المائع ممانعة لانسيابه ، إن كل سائل تقل قوة انسيابه كلما ابتعدنا عن سطحه . وإن خاصية اللزوجة هي إحدى الوسائل المهمة التي يمكن من خلالها تحديد سلوك المحاليل (43) .

ومن إستنتاجات العالم نيوتن بأن اللزوجة هي نتيجة قوى عائقة أو مانعة Retarding force وأن هذه القوى تتناسب مع المساحة السطحية التي تكون على تلامس مع الطبقات المتحركة من السائل ، وسرعة الانحدار Gradient Velocity لجزيئات السائل (44) .

$$F \propto A \frac{du}{dx} = \eta_A \frac{du}{dx} \dots \dots (10 - 1)$$

إذ إن :-

F = قوة الاحتكاك أو القوى المعيقة

A = المساحة السطحية لربط الاجزاء المتحركة من السائل

$\frac{du}{dx}$  = سرعة الانحدار

η = معامل اللزوجة : وهو يعد صفة مميزة للسائل

أن سرعة الجريان للسوائل جميعها تكون قليلة مثل محلول DMF ، إذا كانت قيم اللزوجة للسائل مرتفعة ، اما إذا كانت قيم اللزوجة منخفضة يكون السائل ذا جريان سريع مثل المحلول المائي . هناك طريقة سهلة متوفرة لقياس اللزوجة هي باستخدام جهاز الفسكوميتر Viscometer ذو الانبوبة الشعرية Capillary viscometer ، إذ يمكن من خلاله معرفه زمن نزول المحلول ومنه يمكن معرفة اللزوجة للمحلول ، ومن خلال معادلة بوازلي poiseullite's law يمكن إيجاد معامل اللزوجة (45) .

$$\eta = \frac{P. \pi. t. r^4}{8. L. V} \dots \dots (11 - 1)$$

إذ إن :- P = ضغط الدفع للجريان على طرفي الانبوبة الشعرية ،

r = نصف قطر الانبوبة الشعرية ، L = طول الانبوبة الشعرية ، V = حجم المحلول ،

t = زمن النزول .

ومن خلال المعادلة

$$P = \rho . h . g \dots \dots (12 - 1)$$

إذ إن :-  $\rho =$  كثافة المحلول ،  $h =$  ارتفاع المحلول في الانبوبة ،  $g =$  تعجيل الجاذبية .  
وعليه عند تعويض قيم ( $P$ ) في معادلة (11-1) نجد :-

$$\eta = \frac{\pi . r^4 . t . \rho . h . g}{8 . L . V} \dots \dots (13 - 1)$$

$\pi = 3.14$  ،  $r =$  نصف قطر الانبوبة الشعرية ،  $\rho =$  كثافة المحلول ،  $h =$  ارتفاع المحلول في الانبوبة ،  $g =$  تعجيل الجاذبية ،  $L =$  طول الانبوبة الشعرية ،  $V =$  حجم المحلول ،  $t =$  زمن النزول .

ومن خلال قيمة الثابت  $c = \frac{\pi r^4 . h . g}{8 . L . V}$  ، نحصل على معادلة (14-1) كما يأتي :-

$$\eta = c . \rho . t \dots \dots (14 - 1)$$

أن قيمة الثابت ( $c$ ) تكون خاصة لكل انبوبة قياس ، وتقاس بوحدات ( $cm^2 . S^2$ ) .

### 1.3.8.1 اللزوجة الحركية Kinematics viscosity ( $\nu$ )

وتعرف على إنها نسبة معامل اللزوجة الى كثافة السائل ، كما يمكن تعريف معامل اللزوجة على انه الممانعة التي يبديها مائع ما ( اي سائل ، او غاز ) بالنسبة لجريان طبقاته أحدهما فوق الأخرى ، وعند تعويض قيمة اللزوجة ( $\eta$ ) في معادلة (14-1) تكون المعادلة :-

$$\nu = c . t \dots \dots (15 - 1)$$

يمكن الاستنتاج من معادلة (15-1) أن هناك تناسب طردي للزوجة الحركية مع زمن إنسياب المحلول عبر الانبوبة الشعري لجهاز الفسكوميتتر ، ووحدة قياس اللزوجة الحركية ( $cm^2 . s^{-1}$ ) والمعروفة بـ ستوك  $stoke$  والمعتمدة من قبل نظام  $[C.G.S]$  ولكن بالقياس الحسابي نستخدم سنتي ستوك وهي ( $0.01 stoke$ )<sup>(46)</sup> .

### 2.3.8.1 اللزوجة المطلقة $\eta$ Absolute viscosity

إن اللزوجة المطلقة تقاس بوحدة البواز (*poise*) المأخوذة من اسم العالم *poiselles* وإن البواز يعرف ب  $g.cm^{-1}.s^{-1}$

وإن البواز تكون مرتبطة مع اللزوجة الحركية (*Kinematies viscosity* ( $\nu$ ) بواسطة الكثافة للمحلول ، كما في المعادلة التالية (29) :-

$$\nu_{(stoke)} = \frac{\eta_{(poise)}}{\rho} \dots \dots (16 - 1)$$

وحدة اللزوجة المطلقة ( $\eta$ ) والمعتمدة من قبل نظام C.G.S Units تكون

$\frac{g}{cm.s} = \text{Poise}$  وتكون حسابياً  $1cp = 0.01 \text{ poise}$  ، إذ إن (cp) هو سنتي بواز ، وطبقاً للنظام الدولي [SI] فإن وحدات اللزوجة هي باسكال.ثانية (pa.s) هو نفسه  $\frac{Kg}{m.s}$

### 3.3.8.1 اللزوجة النسبية $\eta_{rel}$ Relative viscosity

وتعرف على إنها حاصل قسمة لزوجة المحلول الى لزوجة المذيب النقي وطبقاً لمعادلة بوازلي فإنها النسبة بين الزمن المطلوب لجريان المحلول مضروباً في كثافته الى الزمن اللازم لجريان المذيب النقي مضروباً في كثافته (47,31) .

$$\eta_{rel} = \frac{\eta}{\eta^{\circ}} = \frac{\rho . t}{\rho^{\circ} . t^{\circ}} \dots \dots (17 - 1)$$

إذ إن :-

$\eta , \eta^{\circ} =$  اللزوجة للمحلول والمذيب النقي على التوالي

$t , t^{\circ} =$  زمن جريان المحلول والمذيب النقي على التوالي

$\rho , \rho^{\circ} =$  كثافة المحلول والمذيب النقي على التوالي

في المحاليل المخففة جداً ، عندما تكون كثافة المحلول مساوية نوعاً ما لكثافة المذيب النقي فإن اللزوجة النسبية ستمثل حاصل قسمة زمن جريان المحلول الى زمن جريان المذيب النقي ، كما إن اللزوجة النسبية تكون خالية من الوحدات

$$\eta_{rel} = \frac{t}{t^{\circ}} \dots \dots (18 - 1)$$

### 4.3.8.1 اللزوجة النوعية ( $\eta_{sp}$ ) Specific viscosity

المقصود بها الزيادة النسبية في لزوجة المحلول عن لزوجة المذيب النقي ، وهي خالية من الوحدات (47).

$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \frac{t - t_0}{t_0} \dots \dots (19 - 1)$$

وربما يمكن إيجاد صيغة أخرى لمعادلة اللزوجة النوعية من معادلة اللزوجة النسبية

$$\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1 \dots \dots (20 - 1)$$

### 5.3.8.1 اللزوجة المختزلة ( $\eta_{red}$ ) Reduced viscosity

يطلق عليها أيضاً عدد اللزوجة *viscosity number* وهي النسبة بين اللزوجة النوعية الى التركيز وان وحدات قياسها هي مقلوب وحدات التركيز (47)

$$\eta = \frac{\eta_{sp}}{C} \dots \dots (21 - 1)$$

إذ إن C هو التركيز المولاري .

### 6.3.8.1 السيولة أو الميوعة fluidity

وهي مقلوب اللزوجة المطلقة (47) وإن وحدات قياسها  $g^{-1}.cm.s$

$$\Phi = \frac{1}{\eta} \dots \dots (22 - 1)$$

في عام 1906 وبالاعتماد على اساسيات ومبادئ قوة الموائع *Hydrodynamics* تمكن العالم انيشتاين *Einstein* من تفسير سلوك المذاب بالنسبة الى جزيئات الماء بأنه يتكون من جزيئات كروية وغير مشحونة وغير مضغوطة وكبيرة الحجم (47).

لذا نستطيع أن نعبر عن لزوجة المحلول بمعادلة تم التأكد من عملها بالنسبة للمحاليل المخففة ، وهي :-

$$\eta = \eta_0 (1 + 2.5\theta) \dots \dots (23 - 1)$$

إذ إن :-  $\theta =$  الجزء الحجمي *volume fraction* لجزئيات المذاب

$\eta_0 =$  لزوجة المذيب النقي ،  $\eta =$  لزوجة المحلول .

وقد إقترح العالمان *Dole* و *Falkenhagen* (48) تعبير رياضي أظهر فيه سلوك المحاليل ، إذ تم فيه دمج لزوجة المحلول بالقوة الايونية الداخلية وتوصلا الى إن زيادة القوى الكهربائية بين الايونات في المحلول تزيد من اللزوجة ، وتمثل ذلك بالتعبير الرياضي التالي :-

$$\eta_{rel} = \frac{\eta}{\eta_0} = 1 + A \sqrt{C} \dots \dots (24 - 1)$$

إذ يعد *A* ثابت ذو قيمة موجبة ، ويمكن أن يكون دالة لخواص المذيب التي تشمل حركة الايونات والشحنات الايونية ودرجة الحرارة وسبب محدودية هذه المعادلة في قياسات اللزوجة هو بسبب الجذر التربيعي للتركيز .

وأستكمل العالمان *Jones ,Dole* ما توصل اليه سابقيهما بتعبير رياضي أكثر وضوحاً ، وبالصيغة التي تعكس الفرق بين اللزوجة النسبية والتركيز المولاري ، كما في المعادلة الاتية (42) :-

$$\eta_{rel} = \frac{\eta}{\eta_0} = 1 + A \sqrt{C} + BC \dots \dots (25 - 1)$$

ويمكن صياغة هذه المعادلة لتكون أكثر تطبيقاً من الناحية العملية

$$\frac{\eta_{rel} - 1}{\sqrt{C}} = A + B\sqrt{C} \dots \dots (26 - 1)$$

إذ إن :-

$B, A =$  ثوابت نوعية لنظام المذيب النقي مع المذاب

$A =$  معامل يعبر عن التداخل الالكتروستاتيكي لأيونات المذيب مع بعضها

$B =$  معامل يعبر عن التداخل بين أيونات المذاب مع المذيب

وبالاعتماد على نوع الملح والمذيب و درجة الحرارة فإن معامل *B* يمكن أن يأخذ قيمةً سالبة أو موجبة (49) .



### 4.8.1 نظريات اللزوجة *Theories of viscosity*

بدأ العالم أرينوس *Arrhenius* بحوثه في دراسة اللزوجة عام 1880 ، وتم وضع العديد من النظريات والعلاقات المهمة التي تم اثبات نجاحها عن طريق التجارب ، وتم حساب قيم الثوابت لمعادلة اللزوجة ، والتي توافقت فيها القيم النظرية مع النتائج التطبيقية النظريات هي (46).

#### 1.4.8.1 نظرية إيرنك *Eyring theory*

هذه النظرية فسرت اللزوجة وفق ميكانيكية تشمل إزاحة الجزيئات اثناء الجريان اللزج *viscous flow* الواحدة تلو الأخرى ، وعبور حاجز الطاقة بين المواقع المتجاورة (46) ، والعلاقة الاتية توضح معامل اللزوجة

$$\eta = \frac{f \lambda_1}{\Delta u} \dots \dots (27 - 1)$$

إذ إن :-  $\eta$  = معامل اللزوجة ،  $\lambda_1$  = المسافة بين طبقتين لسائل لوحده المساحة السطحية.

$f$  = قوة القص *Shear force* ،  $\Delta u$  = السرعة النسبية .

وإن هذه النظرية تبين أن ميكانيكية الجريان اللزج *viscous flow* تحصل في اثناء إزاحة طبقة السائل لطبقة ملاصقة لها تماماً ، كما يحصل في حركة الجزيئات من مواقع اتزانها الاولية الى موقع مجاور في الطبقة نفسها ، وان الجزيئات لا تنتقل الى مواقع إتزان مجاورة الا عندما يوجد هناك فجوة *Hole* يمكن اشغالها ، وان الفجوات في السائل تتكون من خلال دفع الجزيئات (الذي يحتاج كمية من الطاقة ) ، تبين هذه النظرية ايضا انه ليس من الضروري أن يماثل حجم الفجوة حجم الجزيئة (46) .

#### 2.4.8.1 نظرية الفجوات *Hole theory*

هذه النظرية تفترض ان جزيئات السوائل منتظمة بإحكام مع بعضها البعض مع وجود بعض الفجوات *Gaps* بين الجزيئات والتي تمكنها من الحركة والاهتزاز حول مواقع اتزانها ، فالجزيئات يمكن ان تنتقل الى مواقع الفجوات الفارغة (46) .

تطرقت العديد من البحوث الى خاصية اللزوجة على وفق سلوك الجزيئات في طبقات السائل المتجاورة وتعيين اللزوجة كاهتزاز بتردد معين ، حول مركز الموضع ، وفي الموضع النهائي لأي اهتزاز تتداخل جزيئات إحدى الطبقات مع جزيئات الطبقات المجاورة ، وتعزز قوة الدفع لإزاحة الطبقات ، دراسات أخرى كذلك أفادت إعتقاد اللزوجة على تركيز المحاليل المائية وغير المائية (50) .

## 9.1 العوامل المؤثرة على اللزوجة

إن البحوث التي اجريت لدراسة لزوجة المحاليل ، بينت العوامل التي أثرت على هذه الخاصية وأهمها (18) :-

### 1.9.1 تأثير درجة الحرارة *Effect of temperature*

تنتقل جزيئات السائل دائما باتجاه الفراغات *voides* الموجودة في كل طبقة من طبقات السائل ، هذه العملية تساعد على الجريان لذلك فإن السائل يحتاج الى طاقة تنشيط لنقل هذه الجزيئات ، فعند رفع درجة الحرارة فإن طاقة التنشيط للجزيئة ترتفع وبالتالي فإن جريان السائل يرتفع أيضا وتنخفض لزوجته .

نستنتج مما سبق ان لزوجة السائل (51) مع درجة الحرارة لها تناسب عكسي وذلك طبقاً لمعادلة ارينوس (28) :-

$$\eta = A e^{\Delta E^*/RT} \dots \dots (28 - 1)$$

إذ إن :-

$\Delta E^*$  = طاقة التنشيط للجريان اللزج Activation Energy of viscous flow

$A$  = ثابت ارينوس أو معامل ماقبل الاس Arenous factor or per. exponential factor

$R$  = ثابت الغاز ،  $T$  = درجة الحرارة مقاسة بالكلفن

وإن الصيغة الرياضية التي تربط بين لزوجة السائل ودرجة الحرارة ، تم صياغتها من قبل العالم ايرنك Eyring Equation (49,47)

$$\eta = \frac{h N_A}{V} e^{\Delta E^*/RT} \dots \dots (29 - 1)$$

وبتطبيق اللوغارتم للمعادلة (29-1) نتوصل الى :-

$$\ln \eta = \ln \frac{h N_A}{V} + \frac{\Delta E^*}{RT} \dots \dots (30 - 1)$$

إذ إن :-

$h$  = ثابت بلانك plank's constant ،  $V$  = الحجم المولاري ،

$N_A$  = عدد أفكادرو Avogadro's number ،  $\Delta E^*$  = طاقة التنشيط للجريان اللزج

$R$  = الثابت العام للغازات ،  $T$  = درجة الحرارة المطلقة .

### 2.9.1 تأثير التركيز The Effect of Concentration

إن لزوجة المحاليل تتناسب طردياً مع التركيز ، إذ ان لزوجة المحاليل تزداد ، بزيادة التركيز للمحلول وذلك للإشباع الحاصل في المحلول والذي يؤدي الى حدوث الاعاقة وقلة الانسيابية فيه ، لذا فإنه بزيادة اللزوجة يكون ميل السائل للجريان أقل وذلك بفعل الاعاقة التي تنشأ من الارتباطات والتراكيب الكيميائية المتكونة (52,18).

### 3.9.1 تأثير الضغط The Effect of Pressure

ان لزوجة السائل تزداد عند ارتفاع الضغط بسبب نقصان حجم السائل وايضا بسبب التغيرات الحاصلة في معدل الطاقة الكامنة للجزيئات الداخلية (18).

### 4.9.1 تأثير الخواص المولية (الخواص الجزيئية)

إن لزوجة مزيج من السوائل تعتمد على الخواص المولية لمكوناته ، مثل الحجم المولاري  $V_m$  (Molar Volume) ، و الاستقطابية (Polarizability)  $\alpha$  ، و عزم ثنائي القطب  $\mu$  (Dipole Moment) ، وأيضاً عامل الشكل  $a$  (Shape Factor)

إذ إن لزوجة السوائل المتشابهة في شكل الجزيئات وفي أوزانها الجزيئية وفي الانكسار المولاري  $R_D$  (Molar Refractivity) ، تتناسب طردياً مع عزم ثنائي القطب (28).

## 10.1 الكميات المولية الجزئية The partial molal quantities

إن اي خاصية ثرموديناميكية للمخاليط يمكن التعبير عن تغيرها (53) عند تغير تركيز المخروط ( لأي نسبة متغيرة بين كمية المذاب والمذيب) ، فإذا رمزنا لعدد مولات المذيب ( $n_A$ ) ، وعدد مولات المذاب بالرمز ( $n_B$ ) ، فيمكن توضيح التعابير الجزئية كما يأتي :-

$$\left[ \frac{\partial Y}{\partial n_B} \right]_{n_A} = \bar{Y}_B \quad \text{أو} \quad \left[ \frac{\partial Y}{\partial n_A} \right]_{n_B} = \bar{Y}_A \dots \dots (31 - 1)$$

أما عند ثبوت درجة الحرارة والضغط ، يمكن كتابة المعادلة السابقة بالشكل :-

$$\left[ \frac{\partial Y}{\partial n_B} \right]_{n_A, T, P} \quad \text{أو} \quad \left[ \frac{\partial Y}{\partial n_A} \right]_{n_B, T, P} \dots \dots (32 - 1)$$

ويرمز  $Y$  لأي تغير ترموديناميكي ممتد Extensive thermodynamic property وهذا يعني أن معدل التغير بالخاصية الترموديناميكية الى عدد مولات أحد المكونين بثبوت درجة الحرارة والضغط، وكمية المكون الثاني تدعى بالكميات المولالية الجزئية ، والتي لها دور أساسي في معالجة الخصائص الترموديناميكية ، ومنه فإن التفاضل الكامل يكون كما يأتي :-

$$\left[ \frac{\partial Y}{\partial n_A} \right]_{n_B, T, P} \partial n_A + \left[ \frac{\partial Y}{\partial n_B} \right]_{n_A, P, T} \partial n_B \dots \dots (33 - 1)$$

وتكتب المعادلة (33-1) بالشكل التالي :-

$$\partial Y = \bar{Y}_A \partial n_A + \bar{Y}_B \partial n_B \dots \dots (34 - 1)$$

ومن خلال هذه المعادلة يمكن بيان العلاقة بين التغير في الخاصية الترموديناميكية للمخلوط والكميتين المولاليتين الجزئيتين ، ومنه يمكن التطبيق الرياضي لكافة الدوال الترموديناميكية .  
إذ إن :-

$Y =$  اي من القيم الترموديناميكية التي هي الانتروبي  $S$  ، او الطاقة الداخلية  $U$  ، أو طاقة كبس الحرة  $G$  ، أو طاقة هيلمهولتز الحرة  $A$  ، او الانتالبي  $H$  .

### 1.10.1 طاقة كبس الحرة Partial Molar Gibbs Energy

ان طاقة كبس الحرة المولارية يطلق عليها بالجهد الكيميائي ( $\mu$ ) chemical potential

$$\mu_j = \left[ \frac{\partial G}{\partial n_j} \right]_{P, T, \bar{n}}$$

ويمكن كتابة معادلة الطاقة الحرة الكلية للمزيج :-

$$G = n_A \mu_A + n_B \mu_B \dots \dots (35 - 1)$$

إذ إن :-  $\mu_A, \mu_B$  هي الجهد الكيميائي للمكون الاول والثاني للمزيج .

وان طاقة كبس الحرة الكلية في المعادلة (35-1) و الجهد الكيميائي يعتمدان على التركيب ، أذ يتناسب معها تناسبا طردياً

$$\partial G = \mu_A \partial n_A + \mu_B \partial n_B + n_A \partial \mu_A + n_B \partial \mu_B \dots (36 - 1)$$

أن طاقة كبس الحرة تعد دالة لكل من الضغط ودرجة الحرارة وعدد مولات مكونات المزيج ، وبما انها تعد خاصية ممتدة لذلك يمكن كتابة التغير بالطاقة الحرة بالمعادلة الاتية :-

$$\partial G = \left[ \frac{\partial G}{\partial P} \right]_{T, n_A, n_B} dP + \left[ \frac{\partial G}{\partial T} \right]_{P, n_A, n_B} dT + \left[ \frac{\partial G}{\partial n_A} \right]_{P, T, n_B} dn_A + \left[ \frac{\partial G}{\partial n_B} \right]_{P, T, n_A} dn_B \quad (37 - 1)$$

وعند ثبوت الضغط ودرجة الحرارة ، تصبح المعادلة أعلاه كما يأتي :-

$$\partial G = \left[ \frac{\partial G}{\partial n_A} \right]_{P, T, n_B} dn_A + \left[ \frac{\partial G}{\partial n_B} \right]_{P, T, n_A} dn_B \dots \dots (38 - 1)$$

وطبقا لتعريف طاقة كبس الحرة تصبح المعادلة :-

$$\partial G = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B \dots \dots (39 - 1)$$

ومن معادلة (36-1) ، (39-1) نتوصل الى :-

$$n_A d\mu_A + n_B d\mu_B = 0 \dots \dots (40 - 1)$$

تعد معادلة (40-1) تعبير خاص من معادلة Gibbs - Duhem ، ومن ذلك فانه مع الانظمة الثنائية فأن الكميات المولارية الجزئية تزداد احدهما بنقصان الاخرى

$$d\mu_B = - \frac{n_A d\mu_A}{n_B} \dots \dots (41 - 1)$$

## 11.1 مراجعة الادبيات The literature survey

تشير الادبيات الى الدراسات والبحوث التي تُعنى بدراسة الخواص الفيزيائية لمحاليل الاحماض الامينية في الماء ومذيبات اخرى .

ولاستقصاء الفائدة من الكثافة التي تعتبر من الخواص الفيزيائية المهمة جداً ، إذ يمكن استعمال هذه الميزة في تحديد الخواص الفيزيائية الاخرى مثل الحجم المولالي الفائض والخواص الترموديناميكية .

إن أول دراسة تمت من قبل ( مارتن و Chick 1913 )<sup>(54)</sup> لكثافة البروتينات في المحاليل ، بينت إن البروتينات تؤدي الى الحد من تقلصات المحلول ، نحن نستطيع الاستفادة من هذه الخاصية في معرفة الحجم المولاري الظاهري والحجم المولاري الفائض 1977<sup>(55)</sup> .

(خلود 1987) <sup>(56)</sup> درست نظام يتكون من الاحماض الامينية (DL-Alanine و Glycine و DL-Valine) مع مزيج يتكون من الماء و N-فورميل مورفولين بنسب وزنية مقدارها (4% , 11.6% , 25.1%) تم قياس اللزوجة ومعاملات B لها عند درجة حرارة 298.15 K ، إذ أظهرت النتائج بأن التراكيز للمذيب المشترك يزيد تأثير الاستقرارية للمجاميع القطبية في الاحماض الامينية كذلك سوف يزداد ، مع DL-Valine ، إذ تصبح الصيغة التركيبية للمذيب اعلى وكذلك درست الكثافة واللزوجة ومعامل B- للمحاليل المائية للأحماض الامينية عند درجات حرارية مختلفة .

(سينغ و ساندو 1988) <sup>(57)</sup> من خلال دراستهم حدود ومعامل اللزوجة - B للأحماض الامينية (L-proline , L-hydroxy proline) مع الميثانول في تراكيز مختلفة ودرجات حرارية 298.15 ، 308.15 ، 318.15 كلفن .

إذ وجدا أن معامل اللزوجة - B يكون موجب ويزداد مع درجات الحرارة ، ومن خلال القيم الحسابية لمعاملات B- وجدوا بانها تنخفض في محاليل المذيبات ثم ترتفع عند الوصول الى ادنى حد من خليط الميثانول والماء وهو 2% نسبة وزنية.

(جمال 1994) <sup>(58)</sup> درس ثابت التفكك الاول والثاني ، وربط الكميات الترموديناميكية لكلا الحامضين الامينيين الكلايسين وال DL-Alanine في كلا المذيبين الممتزجين . هذه الدراسة تطرقت الى الكميات الترموديناميكية للأحماض الامينية مع الماء او مزائج (الكلايكول-ماء) او (اثيلين كلايكول ماء مع DMF).

(زينب 1999) <sup>(59)</sup> درست الخواص الترموديناميكية لمزيج ثنائي المكون يتكون من الكحولات والسلفولان ، إذ تم عمليا قياس الكثافة واللزوجة ومعامل الانكسار عند 298.15 كلفن ومنها تم حساب الحجم المولاري الفائض  $V^E$  و الانكسارية المولية الفائضة  $\Delta R$  ، أظهرت نتائج  $V^E$  انحرافا سالبا لمزيج السلفولان مع الكحولات ، ومن نتائج الخواص الفائضة للمحاليل الثنائية المدروسة يتبين وجود نوعين من التداخلات الجزيئية هي تكون معقدات جديدة لتولد اواصر هيدروجينية قوية بين مكونات المخاليط ايضا تكوين تراكيب جديدة وتفسير تركيب المادة الاولية .

(سندس 2005) <sup>(7)</sup> ، درست بعض الخواص الفيزيائية لنظام ثنائي مكون من الاحماض الامينية (L-Alanine , L-Serine , L-Lysine) مع الماء ونظام ثلاثي مكون من الاحماض الامينية نفسها مع 50% نسبة وزنية من الماء + اثلين كلايكول عند 298.15, 303.15, 308.15 درجات حرارية مقاسة بالكلفن ، إذ تم حساب الحجم المولالية الجزيئية للأحماض الامينية المدروسة عند الدرجات الحرارية المحددة ووجد ان الحجم المولالي الجزيئي يتناسب طرديا مع المولالية للحوامض الامينية ، وايضا تم دراسة احد الخواص الترموديناميكية وهي طاقة كبس الحرة بالنسبة لمحاليل المائية للأحماض الامينية بالاعتماد على القيم التجريبية للكثافة واللزوجة.

( أيس إركاغ 2005 )<sup>(60)</sup> وآخرون درسوا الخواص الترموديناميكية لنظام ثنائي ونظام ثلاثي يتكون من معقدات 3-امينو -1, 2, 4-تراي ازل (AT) والاحماض الامينية مع ايونات فلزات النيكل الثنائي والكوبلت الثنائي تبين ان التغير بالانتالبي لكل المعقدات يكون سالب بينما التغير بالانتروبي يكون موجب . بينما اظهرت النتائج ان القوة الحركية لتكوين معقدات النيكل والكوبلت مع (AT) تقل فيها الانتالبية ، وان الانتروبي لها تزداد .

استنتج الباحث ( زين 2005 )<sup>(61)</sup> بان الكثافة واللزوجة للأحماض الامينية ( فالين و الايزولايسين و الميثيونين والجلوتامين والارجنين و الهستاديين ) في درجات حرارة مختلفة بين 293.15 الى 323.15 كلفن في الماء و 0.1M HCl ، وجد بان معامل اللزوجة (B) يقل بزيادة درجة الحرارة للحوامض الامينية (الهستاديين و الميثيونين و الكلوتامين ) في المحاليل المائية المعتدلة ، بينما تزداد قيمة معامل (B) مع زيادة درجة الحرارة للحامضين الاميين (الفالين و الارجنين ) في الوسط نفسه .

وتم إيجاد الكثافة واللزوجة ومعامل-B (معامل اللزوجة) للأحماض الامينية DL-Alanine و L-Proline و L-Arginine المذابة مع (الميثانول 38%- الماء) كمذيب<sup>(62)</sup>. وإن نتائج هذه القياسات يمكن ان تستخدم لإثبات صحة معادلة جونز- دول ، والسلوك اللزج للنظام يمكن أن يفسر من خلال مساهمة اللزوجة للمركبات المختلفة وترتيب جزيئات المذيب .

(سنا 2007)<sup>(5)</sup> درست بعض الخواص الفيزيائية للأحماض الامينية الايزولايسين و الارجنين و الكلوتامين في ن-ن داي مثيل فورماميد مع الماء بدرجات حرارية 298.15 ، 303.15 ، 308.15 ، 313.15 كلفن وبمدى تراكيز مختلفة ، من قياسات الكثافة تم حساب الحجم المولاري الظاهري  $V_D$  وحجم فاندرفالز ومن التجارب العملية لقياس اللزوجة تم حساب اللزوجة الديناميكية ومنه تطبيق معادلة جونز دول ، وتم تفسير السلوك اللزجي من خلال مساهمات المكونات اللزوجة المختلفة وحساب قيم معامل B- لمعادلة جونز دول ، إذ وجد من خلال القيم الموجبة لمعامل اللزوجة لهذه الاحماض الامينية ، حصول حالة تقوية للتركيب الهيكلي للمخلوط ماء- DMF عن طريق تكوين اواصر هيدروجينية .

( ليوبوف سافونوفا وآخرون 2008 )<sup>(63)</sup> درسوا اللزوجة ومعامل الانكسار والتوصيلية لنظام يتكون من حامض الفوسفوريك مع مزيج من DMF والماء بدرجات حرارية (298.15k ، 308.15k ، 318.15k ، 328.15k ، 338.5k) وتراكيز مختلفة ، وإن هذه الدراسة وضحت العديد من العمليات التي تجري داخل المحلول مثل التفكك الايوني و الترابط الجزيئي وتكوين الاواصر الهيدروجينية وإن اي من هذه العمليات تسيطر على تركيز معين لحامض الفسفوريك مع المحلول .إن الخصائص الفائضة للنظام تعد كدالة لنسبة المركب والتي يمكن حسابها وطبقا لمعادلة Redlich Kister .

(سلمان 2008)<sup>(64)</sup> درس التغيرات الترموديناميكية في نظام ثنائي ونظام رباعي يتكون من سلفولان sulfolane وداي مثيل سلفوكسايد dimethyl sulfoxide والتلوين مع الماء عند درجة حرارة 303.15 k وضغط جوي ، إذ تم حساب الحجم المولاري الفائض  $V^E$  والتغيرات

بمعامل الانكسار المولي للمزيج ، تم حساب قيم  $V^E$  و  $\Delta R$  للمزيج الثنائي طبقا لمعادلة Redlich Kister ومناقشة النتائج طبقا لتغيرات التركيب في المزيج .

(عواد وآخرون 2008) (65) درسوا الخواص الحجمية لـ(2-بايرولدين مع الهيدروكربونات) عند 298.15، 303.15، 313.15، 323.15، 333.15، 343.15 كلفن وتحت الضغط الجوي الاعتيادي ومدى من الكسور المولية ، إذ تم حساب الحجم المولاري الفائض  $V^E$  بالاعتماد على معادلة Redlich-Kister polynomial ، إن قيم  $V^E$  تكون سالبة عند مدى الكسور المولية وعند كل درجات الحرارة المدروسة ، كذلك تم حساب الحجم المولاري الظاهري ( $V_\phi$ ) والحجم المولاري الجزئي عند التخفيف لا ما لانهاية ( $V_i^\infty$ ) يمكن مناقشة التغير في هذه الخصائص مع التركيب ودرجات الحرارة لمزيج ثنائي طبقا للتداخلات الجزيئية.

(باتيل و بورس وآخرون 2011) (66) وآخرون ، درسوا الكثافة والحجم المولاري الفائض  $V^E$  ، والحجم المولاري الظاهري  $V_\phi$  لمزيج مائي ثنائي يتكون من الايثانول ، بروبان-2 اول مع 2-مثيل بروبان -2 أمين بدرجات حرارة 298.15k ، 308.15k وتحت الضغط الجوي ، وأن قيم الحجم المولاري الفائض والحجم المولاري الظاهري تم حسابها طبقا لمعادلة Redlich-Kister ، وقد وجد ان قيم  $V^E$  تزداد مع زيادة طول سلسلة الكحول ، بينما مع زيادة درجة الحرارة فإن قيم  $V^E$  تصبح سالبة ، وإن هذا النقصان يعود الى كسر الاواصر الهيدروجينية بين الكحول وبين جزيئات بروبان-2-امين وان هذا يوضح تداخل قوي بين مجموعة OH وبين مجموعة  $NH_2$  .

(برافين كومار 2012) (67) درس الكثافة واللزوجة وسرعة الصوت لمحلول الحامض الاميني L-Alanine مع المحلول المائي للكحول (كحول الايثانول و كحول الايزوبروبيل) عند الدرجات الحرارية 303.15K ، 308.15k ، 313.15k وبمدى التراكيز 0.01-0.10 مول.لتر<sup>-1</sup> ، وتم في هذا البحث قياس العديد من الخواص الفيزيائية كاللزوجة النوعية و الانضغاطية المولارية الظاهرية ( $\phi_k$ ) وسرعة الصوت المولارية وخواص اخرى ، وإن النتائج تم مناقشتها طبقا للتداخل بين المذاب والمذيب Solute- Solvent interactions .

(ريتا مهرا و شلبي فانس 2014) (8) درسا السلوك الحجمي والزوجي والخواص الترموديناميكية للأحماض الامينية L-Arginine و L-Threonine مع اليوريا . وان الخصائص الفيزيائية مثل الكثافة واللزوجة وسرعة الصوت استخدمت لحساب الحجم المولاري الظاهري ( $\phi_v$ ) ، والانضغاطية الادباتيكية ( $\beta$ ) ، والانضغاطية المولارية الظاهرية ( $\phi_k$ ) ، والرقم الهيدروجيني ( $H_n$ ) ، وكذلك وقت الاسترخاء اللزج ( $\tau$ ) ، ومعاملات B،A لمعادلة جونز- دول ، والطاقة الحرة للجريان اللزج الفعال بالمول للمذيب ( $\Delta\mu_1^\#$ ) ، والطاقة الحرة للجريان اللزج الفعال بالمول للمذاب ( $\Delta\mu_2^\#$ ) وغيرها ، و ان النتائج في هذه الدراسة أوضحت تأثير درجة الحرارة (298 , 308 K) على التداخلات بين المركبات.



( مالغورزاتا وآخرون 2014 )<sup>(68)</sup> تمكن من قياس الكثافة لمحلول 15-crown 5-ether في مزيج ن،ن-داي مثيل فورم اميد (DMF) مع الماء (H<sub>2</sub>O) في درجات حرارية 293.15 ، 298.15 ، 303.15 ، 308.15 كلفن . ومن النتائج العملية لحساب الكثافة تم إيجاد الحجم المولاري الظاهري ( $V\phi$ ) لـ (15-C5) ، وإن البيانات تم مناقشتها لبيان تأثير تغير التركيز على التداخلات في المحاليل.

(جونسون و راجاوبال 2015)<sup>(69)</sup> درسا معامل الزوجية وتغير الفعالية للجريان اللزج في النظام المائي لسكر الخشب Xylose مع الاحماض الامينية L- (glycine , L-Leucine , L-Valine , L-Alanine) بدرجات حرارية (298.15, 303.15, 308.15, 313.15) كلفن وتراكيز (0.05, 0.10, 0.15, 0.20)، وقد توصلنا في دراستهما الى وجود تداخل قوي بين المذاب والمذيب في النظام المدروس وبالاعتماد على قيم معامل الزوجية B- ولكل درجات الحرارة فإن الكلايسين والالنين تعمل كمقوي لتركيب المحاليل المائية لسكر الخشب ، أما الفالين والليوسين فإنها تعمل كمقوض لتركيب المحلول ، كذلك تم مناقشة الخواص الترموديناميكية للجريان اللزج .

## The Aim of the Research

## 12.1 الهدف من البحث

إن موضوع هذا البحث يتضمن العديد من الأهداف المهمة التي يمكن ان نلخصها كما يأتي :-

- 1- دراسة تأثير التداخلات الجزيئية بين بعض جزيئات الاحماض الامينية كمذاب وبين المذيب سواء DMF أو ماء .
- 2- دراسة طاقة التنشيط للزوجية مع درجة الحرارة ، لتفسير التداخل بين المزائج (المذاب والمذيب) ولتفسير الخواص الترموديناميكية .
- 3- دراسة السلوك الحجمي والزوجي لمحاليل الاحماض الامينية الاربع المدروسة مع مزيج 40% وزنية DMF+ الماء مع الماء النقي .
- 4- حساب طاقة كبس الحرة للانساياب اللزج لمحاليل الاحماض الامينية المدروسة
- 5- استقصاء السلوك الحجمي والزوجي لمحاليل الاحماض الامينية الاربع المدروسة مع (مزيج 40% وزنية DMF+ الماء) و الماء النقي خلال ترابط التجارب المقاسة للحجم الجزئي والزوجية الى الحسابات النظرية للحجم المولاري الفائص .
- 6- دراسة مدى إنطباق معادلة جونز- دول على المحاليل المدروسة .