

بسمه تعالی



دانشگاه محقق اردبیلی

دانشکده علوم

گروه شیمی کاربردی

گزارش نهایی طرح پژوهشی

بررسی اثر مایعات یونی روی خواص ترمودینامیکی محلول‌های

آبی آرژنین

مجری طرح:

حمایت شکاری

همکاران طرح:

فاطمه جبالی

صدیقه ناز سید موسوی

اسفند ۱۳۸۸

## چکیده:

با توجه به اهمیت آمینواسیدها به عنوان واحدهای ساختاری ترکیبات بیولوژیکی مانند پروتئین‌ها و آنزیم‌ها و کاربرد مایعات یونی به عنوان نمک‌های آلی و حلال‌های سبز در کنار آنها در فرآیندهای مختلف از جمله جداسازی، خالص‌سازی، کرماتوگرافی، کاتالیزوری و جذب سطحی نیاز به مطالعه ترمودینامیکی سیستم‌های شامل آمینواسیدها در کنار مایعات یونی مختلف وجود دارد. اندازه‌گیری خواص فیزیکی و ترمودینامیکی مانند خواص تعادلی بخار-مایع، خواص حجمی، ویسکومتری، هدایتی و غیره سبب روشن شدن بسیاری از خصوصیات و رفتارها در این مخلوط‌ها می‌شود. لذا، در این طرح پژوهشی خواص ترمودینامیکی و ترموفیزیکی محلول‌های آبی آرژنین در حضور مایعات یونی مورد مطالعه قرار گرفته است. دانسیته، ویسکوزیته، هدایت مولی و ضریب شکست آرژنین در حضور محلول-های آبی مایعات یونی بر پایه ۱-آلکیل ۳-متیل ایمیدازولیوم با طول زنجیر آلکیلی و آنیون‌های مختلف در غلظت‌های مختلفی از مایعات یونی در دمای  $298/15\text{ K}$  اندازه‌گیری شده‌اند. با استفاده از داده‌های اندازه‌گیری شده، حجم مولی ظاهری در رقت بی‌نهایت، ضرایب  $B$  ویسکوزیته، ثابت تجمع یونی و شکست مولی محاسبه گردیده‌اند. این کمیت‌ها جهت تفسیر اثر طول زنجیر متصل به حلقه ایمیدازولیوم و نوع آنیون روی برهم‌کنش‌های مختلف آبدوستی و آبگریزی بین آرژنین و مایعات یونی استفاده شده است.

## فهرست مطالب

عنوان	صفحه
<b>فصل اول: مقدمه</b>	۱
۱-۱ آمینواسیدها	۱
۱-۲ شیمی سبز و مایعات یونی	۳
۱-۳ کاربردهای آمینواسیدها در حضور مایعات یونی	۵
۱-۴ پیشینه مطالعات انجام شده محلول‌های آبی آمینواسیدها در حضور الکترولیت‌ها	۷
۱-۵ خواص حجمی	۸
۱-۵-۱ خواص حجمی محلول‌های آبی آمینواسیدها	۱۱
۱-۶ ویسکوزیته محلول‌ها	۱۴
۱-۷ هدایت الکتریکی	۱۶
۱-۷-۱ مدل LcCM	۱۷
۱-۸ هدف از این کار پژوهشی	۱۹
<b>فصل دوم: مواد و روش تحقیق</b>	۲۰
۲-۱ مواد به کار برده شده	۲۰
۲-۲ تجهیزات بکار برده شده	۲۰
۲-۳ سنتز مایعات یونی	۲۱
۲-۴ اندازه‌گیری دانسیته	۲۴
۲-۵ اندازه‌گیری ویسکوزیته	۲۴
۲-۶ اندازه‌گیری هدایت الکتریکی	۲۵
۲-۷ اندازه‌گیری ضریب شکست	۲۷
<b>فصل سوم: نتایج و بحث</b>	۲۹
۳-۱ بررسی خواص حجمی	۲۹
۳-۱-۱ نتایج و تفسیر نتایج حاصل از اندازه‌گیری دانسیته	۲۹
۳-۱-۲ اثر طول زنجیر آلکیلی مایعات یونی بر رفتار حجم مولی ظاهری	۴۵
۳-۱-۳ اثر اندازه آنیون مایع یونی بر رفتار حجم مولی ظاهری	۴۶

۴۷	۳-۲ بررسی خواص ویسکومتری .....
۴۷	۳-۲-۱ نتایج و تفسیر نتایج حاصل از اندازه‌گیری ویسکوزیته .....
۵۳	۳-۲-۲ اثر طول زنجیر آلکیلی مایعات یونی بر رفتار ویسکوزیته .....
۵۴	۳-۲-۳ اثر اندازه آنیون مایع یونی بر رفتار ویسکوزیته .....
۵۵	۳-۳ نتایج حاصل از اندازه‌گیری هدایت الکتریکی .....
۶۰	۳-۳-۱ تفسیر نتایج حاصل از اندازه‌گیری هدایت الکتریکی .....
۶۵	۳-۳-۲ اثر طول زنجیر آلکیلی و اندازه آنیون مایعات یونی بر رفتار هدایت مولی .....
۶۶	۳-۴ نتایج حاصل از اندازه‌گیری ضریب شکست .....
۷۴	۳-۴-۱ تفسیر نتایج حاصل از اندازه‌گیری ضریب شکست .....
۷۴	۳-۴-۲ اثر طول زنجیر آلکیلی مایعات یونی بر رفتار شکست مولی .....
۷۵	۳-۴-۳ اثر اندازه آنیون مایع یونی بر رفتار شکست مولی .....
۷۶	۳-۵ نتیجه‌گیری .....
۷۸	منابع و مأخذ .....
۸۶	ضمائم و پیوست‌ها .....

## فهرست تصاویر

۱	شکل (۱-۱): ساختار یون دوقطبی آمینواسید .....
۲	شکل (۲-۱): ساختار آمینواسیدها L-آرژنین .....
۴	شکل (۳-۱): برخی از کاتیون‌ها و آنیون‌های مایعات یونی .....
۲۵	شکل (۱-۲): ویسکومتر آبلوده .....
۲۸	شکل (۲-۲): شمای داخلی دستگاه اندازه‌گیری ضریب شکست .....
	شکل (۱-۳): حجم مولی ظاهری سیستم ([PMIm]Br + L-Arginine + Water) نسبت به مولالیت
۳۶	آمینواسید .....
	شکل (۲-۳): حجم مولی ظاهری سیستم ([HMIm]Br + L-Arginine + Water) نسبت به مولالیت
۳۷	آمینواسید .....
۴۲	شکل (۳-۳): ساختار انواع برهم‌کنش‌ها .....
	شکل (۴-۳): مقایسه حجم مولی ظاهری L-آرژنین در حضور مایعات یونی مختلف
۴۵	با مولالیت $0.15 \text{ mol.kg}^{-1}$ .....

- شکل (۳-۵): مقایسه حجم مولی ظاهری L-آرژنین در حضور مایعات یونی مختلف  
 با مولالیت  $0.2 \text{ mol.kg}^{-1}$  ..... ۴۶
- شکل (۳-۶): ویسکوزیته سیستم ([PMIm]Br + L-Arginine + Water) نسبت به غلظت  
 آمینواسید با مولالیت‌های مختلف مایع یونی ..... ۵۱
- شکل (۳-۷): ویسکوزیته سیستم ([PMIm]Br + L-Arginine + Water) نسبت به غلظت  
 آمینواسید با مولالیت  $0.1 \text{ mol.kg}^{-1}$  مایع یونی در دماهای مختلف ..... ۵۲
- شکل (۳-۸): ویسکوزیته L-آرژنین در حضور مایعات یونی مختلف نسبت به غلظت  
 آمینواسید با مولالیت‌های  $0.15 \text{ mol.kg}^{-1}$  مایع یونی ..... ۵۴
- شکل (۳-۹): مقایسه ویسکوزیته محلول‌های آبی L-آرژنین در حضور مایعات یونی مختلف  
 با مولالیت  $0.3 \text{ mol.kg}^{-1}$  ..... ۵۵
- شکل (۳-۱۰): هدایت مولی محلول آبی مایع یونی، [PMIm]Br نسبت به غلظت مایع یونی در  
 حضور L-آرژنین ..... ۶۱
- شکل (۳-۱۱): هدایت مولی محلول آبی مایع یونی، [HMIm]Cl نسبت به غلظت مایع یونی در  
 حضور L-آرژنین ..... ۶۱
- شکل (۳-۱۲): مقایسه هدایت مولی محلول‌های آبی مایع یونی [PMIm]Br  
 نسبت به غلظت مایع یونی در حضور L-آرژنین ..... ۶۵
- شکل (۳-۱۳): مقایسه هدایت مولی محلول آبی مایعات یونی مختلف در حضور L-آرژنین،  
 نسبت به غلظت مایع یونی ..... ۶۶
- شکل (۳-۱۴): شکست مولی سیستم ([HMIm]Br + L-Arginine + Water) در غلظت‌های  
 مختلفی از [PMIm]Br ..... ۷۴
- شکل (۳-۱۵): مقایسه شکست مولی L-آرژنین در حضور مایعات یونی مختلف با مولالیت  
 $0.2 \text{ mol.kg}^{-1}$  از مایع یونی ..... ۷۵
- شکل (۳-۱۶): مقایسه شکست مولی L-آرژنین در حضور مایعات یونی مختلف با مولالیت  
 $0.2 \text{ mol.kg}^{-1}$  از مایع یونی ..... ۷۶

### فهرست جداول

- جدول (۳-۱): دانسیته،  $d$  و حجم مولی ظاهری،  $V_\phi$  محلول‌های آبی L-آرژنین در حضور  
 مایع یونی، [PMIm]Br در دماهای مختلف ..... ۳۰

- جدول (۲-۳): دانسیته،  $d$  و حجم مولی ظاهری،  $V_\phi$  محلول‌های آبی L-آرژنین در حضور مایع یونی، [RMIm]Br در دمای K ۲۹۸/۱۵ ..... ۳۲
- جدول (۳-۳): دانسیته،  $d$  و حجم مولی ظاهری،  $V_\phi$  محلول‌های آبی L-آرژنین در حضور مایع یونی، [HMIm]Br در دماهای مختلف ..... ۳۳
- جدول (۴-۳): دانسیته،  $d$  و حجم مولی ظاهری،  $V_\phi$  محلول‌های آبی L-آرژنین در حضور مایع یونی، [HMIm][MSO<sub>4</sub>] در دمای K ۲۹۸/۱۵ ..... ۳۴
- جدول (۵-۳): دانسیته،  $d$  و حجم مولی ظاهری،  $V_\phi$  محلول‌های آبی L-آرژنین در حضور مایع یونی، [RMIm]X در دمای K ۲۹۸/۱۵ ..... ۳۵
- جدول (۶-۳): حجم مولی جزئی استاندارد،  $V_\phi^0$  و شیب تجربی،  $S_v$  L-آرژنین در محلول‌های آبی مایع یونی، [PMIm]Br در دماهای مختلف ..... ۳۹
- جدول (۷-۳): حجم مولی جزئی استاندارد،  $V_\phi^0$  و شیب تجربی،  $S_v$  L-آرژنین در محلول‌های آبی مایع یونی، [HMIm]Br در دماهای مختلف ..... ۴۰
- جدول (۸-۳): حجم مولی جزئی استاندارد،  $V_\phi^0$  و شیب تجربی،  $S_v$  L-آرژنین در محلول‌های آبی مایع یونی، [RMIm]X در دمای K ۲۹۸/۱۵ ..... ۴۱
- جدول (۹-۳): حجم مولی جزئی استاندارد انتقالی  $\Delta_r V_\phi^0$  در محلول‌های آبی L-آرژنین در مایعات یونی در دماهای مختلف ..... ۴۳
- جدول (۱۰-۳): حجم مولی جزئی استاندارد انتقالی  $\Delta_r V_\phi^0$  در محلول‌های آبی L-آرژنین در مایعات یونی در دمای K ۲۹۸/۱۵ ..... ۴۳
- جدول (۱۱-۳): مقادیر عدد آپیوشی آمینواسیدها،  $nH$  در محلول‌های آبی L-آرژنین در مایعات یونی در دماهای مختلف ..... ۴۴
- جدول (۱۲-۳): ویسکوزیته،  $\eta$ ، محلول‌های آبی L-آرژنین در حضور مایع یونی، [PMIm]Br در دماهای مختلف ..... ۴۸
- جدول (۱۳-۳): ویسکوزیته،  $\eta$ ، محلول‌های آبی L-آرژنین در حضور مایع یونی، [HMIm]Br در دماهای مختلف ..... ۴۹
- جدول (۱۴-۳): ویسکوزیته،  $\eta$ ، محلول‌های آبی L-آرژنین در حضور مایع یونی، [RMIm]X در دمای K ۲۹۸/۱۵ ..... ۵۰
- جدول (۱۵-۳): ضرایب  $B$  معادله جانز-دول محلول‌های آبی L-آرژنین در کنار مایعات یونی در دماهای مختلف ..... ۵۲

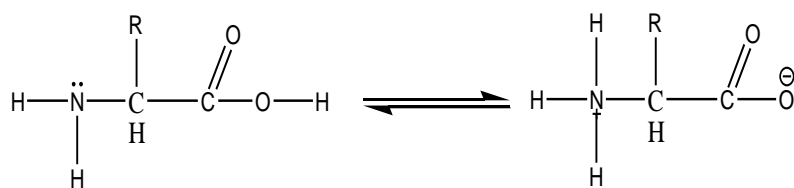
جدول (۳-۱۶): ضرایب $B$ معادله جانز-دول محلول‌های آبی L-آرژنین در کنار مایعات یونی	
در دمای K ۲۹۸/۱۵.....	۵۳
جدول (۳-۱۷): مقادیر هدایت مولی، $A$ ، [RMIm]X نسبت به غلظت مایع یونی، $C$ ، در حضور	
L-آرژنین در دمای K ۲۹۸/۱۵.....	۵۶
جدول (۳-۱۸): مقادیر هدایت مولی، $A$ ، [PMIm]Br نسبت به غلظت مایع یونی، $C$ ، در حضور	
L-آرژنین در دماهای مختلف.....	۵۸
جدول (۳-۱۹): مقادیر هدایت مولی، $A$ ، [HMIm]Br نسبت به غلظت مایع یونی، $C$ ، در حضور	
L-آرژنین در دماهای مختلف.....	۵۹
جدول (۳-۲۰): مقادیر هدایت مولی در رقت بی‌نهایت، $A_0$ ، ثابت تجمع، $K_A$ ، پارامتر فاصله، $R$ ، و	
انحراف استاندارد محلول‌های آبی L-آرژنین در حضور مایعات یونی در دمای K ۲۹۸/۱۵.....	۶۳
جدول (۳-۲۱): مقادیر هدایت مولی در رقت بی‌نهایت، $A_0$ ، ثابت تجمع، $K_A$ ، پارامتر فاصله، $R$ ، و	
انحراف استاندارد محلول‌های آبی L-آرژنین در حضور [PMIm]Br در دماهای مختلف.....	۶۳
جدول (۳-۲۲): مقادیر هدایت مولی در رقت بی‌نهایت، $A_0$ ، ثابت تجمع، $K_A$ ، پارامتر فاصله، $R$ ، و	
انحراف استاندارد محلول‌های آبی L-آرژنین در حضور [HMIm]Br در دماهای مختلف.....	۶۴
جدول (۳-۲۳): ضریب شکست، $nd$ و شکست مولی، $RD$ ، محلول‌های آبی L-آرژنین در حضور	
مایع یونی، [PMIm]Br در دماهای مختلف.....	۶۸
جدول (۳-۲۴): ضریب شکست، $nd$ و شکست مولی، $RD$ ، محلول‌های آبی L-آرژنین در حضور	
مایع یونی، [HMIm]Br در دماهای مختلف.....	۷۰
جدول (۳-۲۵): ضریب شکست، $nd$ و شکست مولی، $RD$ ، محلول‌های آبی L-آرژنین در حضور	
مایع یونی، [RMIm]X در دمای K ۲۹۸/۱۵.....	۷۲

## فصل اول

### مقدمه

#### ۱-۱ آمینواسیدها

پروتئین‌ها مولکول‌های زیستی بزرگی هستند که در تمام ارگانیسم‌های زنده وجود دارند. پروتئین‌ها بسیار متنوع هستند و کارکردهای بیولوژیکی گوناگونی دارند. کراتین پوست و ناخن، فیبروین ابریشم و اغلب آنزیم‌هایی که هزاران واکنش بیولوژیکی را در درون سلول کatalیز می‌کنند، همگی پروتئین هستند. بدلیل پیچیدگی ساختار پروتئین‌ها از آمینواسیدها به عنوان مدل در مطالعه تأثیر الکترولیت‌ها بر روی پروتئین استفاده شده است [۱]. بنابراین، مطالعه خواص ترمودینامیکی آمینواسیدها می‌تواند اطلاعاتی راجع به پایداری کنفورماسیونی و برهمکنش‌های پروتئین‌ها در محلول‌ها ارائه دهد. یک آمینواسید ترکیبی است که دارای دو گروه اصلی کربوکسیل و گروه آمین می‌باشد که این آمینواسیدها با انجام واکنش اسید-باز درون مولکولی، به صورت یک یون دوقطبی<sup>۱</sup> در می‌آیند شکل (۱-۱).



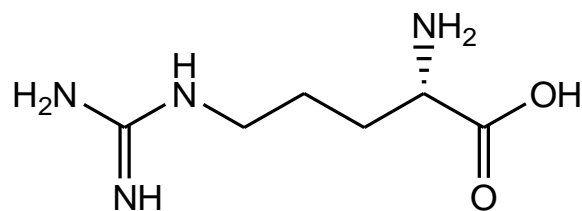
شکل (۱-۱): ساختار یون دوقطبی آمینواسید

یون‌های دوقطبی آمینواسید نمک‌های درونی هستند و خواص فیزیکی نمک‌ها را دارند. این ترکیبات دارای گشتاور دوقطبی بزرگ هستند و در آب انحلال‌پذیر و در هیدروکربن‌ها انحلال‌ناپذیرند و موادی



بلوری با دمای ذوب بالا، اغلب متجاوز از ۴۷۳ K می‌باشند. به علت نیروی جاذبه یونی که در آمینواسید وجود دارد باعث ثبات زیاد در شبکه بلوری می‌گردد. بسته به اینکه آمینواسید چند گروه عاملی اسیدی و بازی داشته باشند، به چند دسته آمینواسیدهای خنثی، اسیدی و بازی طبقه بندی می‌شوند. بنابراین رفتار بیومولکول‌هایی چون پروتئین‌ها، پپتیدها و آمینواسیدها در مخلوط‌ها توسط بسیاری از فاکتورها چون ساختار شیمیایی، سطح بار سطحی، خواص حلال، غلظت انواع الکترولیت‌ها و pH کنترل شده‌اند [۲]. آمینواسیدها دو خصلتی<sup>۱</sup> هستند: یعنی بر حسب شرایط می‌توانند به عنوان اسید یا به عنوان باز عمل کنند. بنابراین به این نوع مواد آمفولیت گفته می‌شود.

از ۲۰ نوع آمینواسیدی که در ساختار پروتئین‌ها یافت می‌شوند، (گلیسین<sup>۲</sup>، آلانین<sup>۳</sup>، والین<sup>۴</sup>، لوسین، ایزولوسین، فنیل آلانین، متیونین، پرولین و تریپتوفان) دارای زنجیره جانبی غیرقطبی می‌باشند. این زنجیره‌های جانبی در آب حلالیت کمی داشته و مایل هستند که در یک محیط آبگریز قرار گیرند. یازده آمینواسید باقیمانده دارای گروه‌های R قطبی می‌باشند. آمینواسیدی که در این کار پژوهشی استفاده گردیده است، آمینواسید L-آرژنین می‌باشد. این آمینواسید جز آمینواسید دارای گروه‌های R قطبی طبقه بندی شده است و یک گروه عاملی آمین اضافی دارد. این آمینواسید در پروتئین‌هایی مانند هیستون و پروتئین‌های فراوان است. آرژنین بسیار بازی است. گروه انتهایی این آمینواسید را که شامل سه ازت می‌باشد، گوانیدین می‌نامند. ساختار این آمینواسید در شکل (۱-۲) نشان داده شده است.



شکل (۱-۲): ساختار آمینواسید آرژنین

- 
- 1-Amphoteric
  - 2- Glycine
  - 3-Alanine
  - 4- Valine

## ۲-۱ شیمی سبز و مایعات یونی

به شاخه‌ای از علم شیمی که هدف آن جایگزینی ترکیبات سالم و تدوین روش‌های جدید که موجب آلودگی<sup>۱</sup> محیط زیست نشود، شیمی سبز<sup>۲</sup> گفته می‌شود. در شیمی سبز بطور خاص محصولات و فرآیندهای شیمیایی طوری طراحی می‌شوند که تولید مواد خطرناک را حذف و یا کاهش دهد. شیمی سبز مؤثرترین راه برای جلوگیری از آلودگی محیط زیست است. در معرفی فن‌آوری‌های پاک که اهمیت زیادی را در علم و صنعت به خود اختصاص داده‌اند، تحقیقات و بررسی‌های زیادی برای پیدا کردن جایگزین حلال‌های زیان‌آور در حال انجام است. به دو دلیل حلال‌ها به عنوان مواد شیمیایی خطرناک نام برده شده‌اند. اولاً در حجم زیاد مصرف می‌شوند و ثانیاً فرار بوده و کارکردن با آنها سخت است.

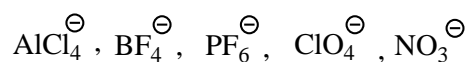
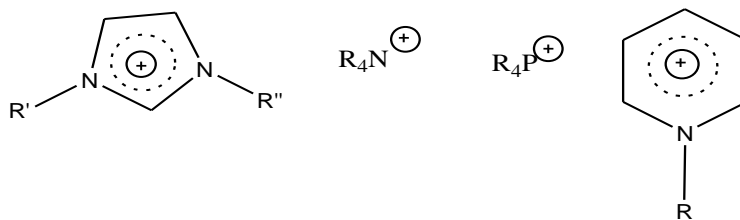
مایعات یونی در سال‌های اخیر به دلیل فشاربخار پایین، به عنوان حلال سبز مورد توجه قرار گرفته شده‌اند. حلال‌ها در مقایسه با حلال‌های آلی فرار مزایای دیگری نیز دارند. مایعات یونی غیرقابل اشتعال و انفجار بوده و در محیط پخش نمی‌شوند. عدم وجود پس‌مانده‌های گازی، آبی و جامد در فرایندهای صنعتی و سنتزهای شیمیایی از اصول شیمی سبز است. در مایعات یونی، پس‌ماند قبل از اینکه تولید شود کاهش یا حذف می‌شود. در کل مایعات یونی با فراهم آوردن سیستم‌های غیرفرار، با هدف کاهش پس‌ماند و محصولات جانبی خطرناک در مقایسه با حلال‌های آلی متداول بسیار مناسب هستند [۳].

ساختار این ترکیبات عموماً شامل کاتیون‌های حجیم نظیر ۳، ۱-دی آلکیل ایمیدازولیوم، آلکیل آمونیوم، آلکیل فسفونیوم، آلکیل پیریدینیوم و آنیون آلی یا معدنی نظیر  $[\text{AlCl}_4]^-$ ،  $[\text{BF}_4]^-$ ،  $[\text{PF}_6]^-$ ،  $[\text{NO}_3]^-$ ،  $[\text{ClO}_4]^-$ ،  $[\text{CH}_3\text{COO}]^-$ ،  $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$  و ... می‌باشند (شکل ۱-۶). اگر چه این ترکیبات ماهیت یونی دارند، ولی به علت عدم تقارن در ساختار مولکولی کاتیون دارای نقطه ذوب پایین و معمولاً در شرایط

---

1- Pollution  
2- Green chemistry  
3- Designer solvents

محیطی به فرم مایع هستند. با تغییر نوع کاتیون و آنیون و با ایجاد تنوع در ساختار این ترکیبات، دامنه کاربردهای آن را می‌توان وسیع تر کرد. از این رو به آن‌ها حلال‌های طراح<sup>۱</sup> گفته می‌شود. [۵ و ۴].



شکل (۱-۳): برخی از کاتیون‌ها و آنیون‌های مایعات یونی

اتیل آمونیوم نیترات<sup>۲</sup> به عنوان اولین مایع یونی، در سال ۱۹۱۴ توسط والدن<sup>۳</sup> سنتز شد. این مایع یونی از واکنش اتیل آمین و اسید نیتریک غلیظ تشکیل می‌شود که دمای ذوب آن ۲۸۵ K می‌باشد [۶]. هورلی<sup>۴</sup> و ویر<sup>۵</sup> در سال ۱۹۵۱ مخلوط‌هایی با دمای ذوب پایین و یون‌های کلرو آلومینات را برای پوشش‌دهی الکتریکی آلومینیم دماهای پایین بکاربردند [۷]. ویلکی<sup>۶</sup> و همکارانش تهیه نمونه‌های از مایعات یونی بر پایه دی‌آلکیل ایمیدازولیوم کلرو آلومینات را در سال ۱۹۸۰ گزارش دادند. این مایعات یونی خواص شیمیایی شبیه سوپراسیدها داشتند، ولی این ترکیبات در برابر آب و هوا ناپایدار بودند. این بررسی منجر به مطالعات بیشتری برای سنتز مایعات یونی پایدار در برابر هوا و رطوبت مانند مایعات یونی بر پایه آنیون‌های تترافلوروبورات، هگزاfluوروفسفات، نیترات، سولفات و استات در سال ۱۹۹۲ گردید [۸ و ۹]. طی دهه اخیر مایعات یونی جدید بطور گسترده سنتز شده و به عنوان حلال‌های سبز استفاده گردیده‌اند.

1- [EtNH<sub>3</sub>][NO<sub>3</sub>]

2- Walden

3- Hurley

4- Weir

5- Vilki

6- Air and water stable ionic liquids

امروزه مایعات یونی پایدار در هوا و رطوبت<sup>۱</sup> بطور فزاینده جایگزین حلال‌های آلی در فرآیندهای مختلف شده است. مایعات یونی حلال‌های خوبی برای مواد معدنی و آلی به شمار می‌روند و در گستره وسیعی از دما مایع بوده و دارای هدایت الکتریکی بالا هستند و محدوده پتانسیل الکتروشیمیایی پهن از خود نشان می‌دهند. مایعات یونی به ویژه آنهایی که در هوا و رطوبت پایدار هستند بطور قابل ملاحظه به عنوان حلال کاربردهای وسیعی پیدا کرده‌اند. از جمله می‌توان به کاربردهای الکتروشیمیایی، باتری‌ها، کاتالیزوری، جداسازی، سنتزها و ... اشاره کرد [۵].

### ۳-۱ کاربرد آمینواسیدها در حضور مایعات یونی

طی بررسی‌ها و مطالعات انجام شده، از مایعات یونی به‌عنوان حلال در حضور آمینواسیدها استفاده شده‌اند. این ترکیبات کاربردهای وسیعی پیدا کرده‌اند. از جمله می‌توان به کاربردهای پلیمریزاسیون، سنتز پپتیدهای آنزیمی، فاز متحرک ستون کروماتوگرافی، نقش کاتالیزوری، جذب سطحی موجود در محلول، جداسازی و شناسایی پپتیدها و به‌عنوان آنزیم در تجزیه آمینواسیدها و ... اشاره کرد. در سال ۲۰۰۹ سوزکی<sup>۲</sup> و همکارانش از مایعات یونی به‌عنوان حلال در سنتز پپتیدهای آنزیمی استفاده کرده‌اند. آنها این پپتیدهای آنزیمی را از ترکیب N-استیل-۱-تریپتوفین<sup>۳</sup> اتر استر با گلاسیل گلاسیلین امید در حضور مایعات یونی و حلال آلی دیگر با فعالیت کاتالیکی  $\alpha$ -چیمتریپسین<sup>۴</sup> سنتز کردند. مزیت استفاده از مایعات یونی در سنتز پپتیدها نسبت به حلال‌های آلی دیگر سرعت واکنش می‌باشد. مایعات یونی با بالا بردن دمای واکنش سرعت سنتز پپتیدها را افزایش می‌دهند [۱۰]. مایعات یونی برپایه ایمیدازولیوم  $[C_4MIm][PF_6]$ ،  $[C_6MIm][PF_6]$ ،  $[C_8MIm][PF_6]$ ،  $[C_6MIm][BF_4]$  و  $[C_4MIm][BF_4]$  به‌عنوان فاز متحرک ستون کروماتوگرافی مایع-مایع<sup>۵</sup> به‌کار برده شده‌اند. از این مایعات در جداسازی آمینواسیدهای مختلف استفاده گردیده است. به‌عنوان مثال از مایع یونی  $[BMIm][BF_4]$  به‌عنوان حلال در ستون-

---

1- Suzuki

2- N-acetyl tryptophan ethyl ester

3-  $\alpha$ -chymotrypsin

4- HPLC

کروماتوگرافی برای جداسازی آمینواسیدهای D-تریپتوفان<sup>۱</sup> و N-کربوبنزیل اکسی -D-فنیل آلانین<sup>۲</sup> استفاده شده است. مزیت استفاده از مایعات یونی نسبت به حلال‌های آلی دیگر در ستون کروماتوگرافی جداسازی بهتر آمینواسیدها و حفظ ساختار آنها می‌باشد [۱۴-۱۱]. از دیگر کاربردهای آمینواسیدها در حضور مایعات یونی به نقش کاتالیزوری آنها می‌توان اشاره کرد. در سال‌های اخیر از آمینواسیدهای لایزین و آرژنین به همراه مایعات یونی به‌عنوان کاتالیزور در انجام واکنش‌های آلی استفاده گردیده است [۱۵ و ۱۶]. نقش بسیار مهم آمینواسیدها در حضور مایعات یونی جذب سطحی می‌باشد. وانگ<sup>۳</sup> و همکارانش از مایع یونی تترا متیل آمونیوم گلیسین، تترا اتیل آمونیوم گلیسین، تترا متیل آمونیوم لایزین و تترا اتیل آمونیوم لایزین در جذب سطحی در محلول آبی N- متیل اتانول آمید<sup>۴</sup> استفاده کردند [۱۷ و ۱۸]. کاربرد فراوان مایعات یونی در بیوتکنولوژی در جداسازی و خالص‌سازی بیومولکول‌ها می‌باشد. به‌عنوان نمونه در دستگاه کوپیلازی الکتروفورز<sup>۵</sup> از [BMIm][BF<sub>4</sub>] به‌عنوان الکترولیت در جداسازی و شناسایی آمینواسیدها استفاده شده است [۱۹ و ۲۰]. از مایعات یونی به‌عنوان حلال‌های نوین در فرایندهای پلیمریزاسیون استفاده شده است. به‌عنوان مثال سپهری و همکارانش در سال ۲۰۰۸ انیدرید فتالیک را با L- فنیل آلانین در محلول N,N-دی متیل فرمامید در دمای رفلکس قرار دادند و امید اسید تشکیل شد. مزیت استفاده از مایعات یونی در واکنش‌های پلیمریزاسیون قدرت حلالیت بالا، سرعت واکنش بالا، و غیرفرار بودن مایعات یونی نسبت به حلال‌های آلی دیگر می‌باشد [۲۱]. کروماتوگرافی لایه-نازک<sup>۶</sup> یکی از روش‌های جداسازی پپتیدها از یکدیگر می‌باشد. در این روش از مایعات یونی به‌عنوان فاز متحرک مورد بررسی قرار گرفته‌اند. نتایج نشان می‌دهند که مایعات یونی نسبت به حلال‌های آلی دیگر قدرت جداسازی بالایی دارند [۲۲]. مایعات یونی به‌عنوان آنزیم در تجزیه آمینواسیدها می‌-

---

5- D-tryptophan

6- N-carbobenzyloxy-D-phenylalanine

1- Wang

2- MDEA

5- Capillary electrophoresis

4- TLC

توانند کاربرد فراوانی داشته باشند از جمله به مایع یونی ۱- اتیل ۳- متیل ایمیدازولیوم استات<sup>۱</sup> اشاره شده است [۲۳].

## ۱-۴ پیشینه مطالعات انجام شده محلول‌های آبی آمینواسیدها در حضور الکترولیت‌ها

به علت اهمیت آمینواسیدها در ساختار و فعالیت بیولوژیکی موجودات زنده مطالعات گسترده‌ی روی خواص ترمودینامیکی و ترموفیزیکی سیستم‌هایی شامل محلول‌های آبی آمینواسیدها در حضور نمک‌های مختلف انجام شده است. این خواص عمدتاً شامل اندازه‌گیری دانسیته، هدایت‌سنجی، ضریب شکست و ویسکوزیته می‌باشند، که در تفسیر برهم‌کنش‌های حلال-حل‌شونده و پایداری کنفورماسیونی پروتئین‌ها به کار برده شده‌اند. در ادامه به برخی از مطالعاتی که در سال‌های اخیر در این زمینه صورت گرفته است، اشاره می‌گردد:

خواص حجمی و ویسکومتری محلول‌های آبی آمینواسیدها در حضور نمک‌های مختلف مورد مطالعه قرار داده شده‌اند. در مطالعه، کمیت‌های حجم مولی ظاهری، حجم مولی جزیی استاندارد، حجم مولی انتقالی و عدد آبپوشی محاسبه گردیده‌اند. این خواص نشان‌دهنده میزان و نوع برهم‌کنش بین حلال-حل‌شونده و حل‌شونده می‌باشند. نتایج حاصل از محاسبه این کمیت‌ها نشان می‌دهند که با افزایش غلظت برهم‌کنش بین یون‌های دوقطبی آمینواسید و یون‌های نمک افزایش می‌یابند. با استفاده از داده‌های ویسکوزیته، ضرایب  $B$  ویسکوزیته این سیستم‌ها به دست آمده است. تأثیر دما و نوع آمینواسید بر روی ضرایب  $B$  ویسکوزیته این محلول‌ها بررسی شده است. به عنوان مثال دانسیته و ویسکوزیته آمینواسیدهای L-سیرین، L-ترئونین، L-گلوتامین و L-هیستدین در محلول‌های تترامیل آمونیوم برمید در دماهای K ۲۹۸/۱۵، ۳۰۳/۱۵ و ۳۱۳/۱۵ تعیین شده است. از داده‌های دانسیته در محاسبه حجم مولی ظاهری استفاده شده است. حجم مولی جزیی در رقت بی‌نهایت و شیب تجربی،  $S_v$  که از معادله مایسن<sup>۲</sup> محاسبه شده است، به ترتیب نشان‌دهنده برهم‌کنش‌های حلال-حل‌شونده و حل‌شونده-حل‌شونده می‌-

---

5- [EMIm][CH<sub>3</sub>COO]

2- Masson's equation

باشند. حجم‌های انتقالی آمینواسیدها در محلول‌های آبی تترامتیل‌آمونوم برمید توسط مدل همپوشانی کره-های حلال توصیف شده‌اند. نتایج این محاسبات نشان می‌دهند که مقادیر این حجم‌های انتقالی منفی‌اند. منفی بودن این کمیت‌ها ناشی از برهم‌کنش‌های آبگریز-آبگریز می‌باشند. با تعیین ضرایب  $A$  و  $B$  ویسکوزیته، انرژی آزاد فعال‌سازی برای هر حلال و حل‌شونده‌ایی را به دست آورده‌اند [۳۰-۲۴]. دانسیته و ویسکوزیته آرژنین در محلول‌های آبی گلوکز و ساکارز در دمای  $298/15\text{ K}$  اندازه‌گیری شده‌اند. سپس حجم مولی جزئی استاندارد، عدد آبپوشی و ضرایب  $B$  ویسکوزیته محاسبه گردیده‌اند. نتایج نشان می‌دهند که با افزایش غلظت آرژنین حجم مولی انتقالی و ضرایب  $B$  ویسکوزیته افزایش و عدد آبپوشی کاهش می‌یابند [۳۱]. دانسیته و ظرفیت گرمایی ویژه آمینواسیدهای L- لایزین منوهیدروکلرید و L- آرژنین منوهیدروکلرید در محلول‌های آبی در دماهای مختلف اندازه‌گیری شده‌اند. با استفاده از این داده‌ها خواص مولی ظاهری محاسبه گردیده‌اند. هدف بدست آوردن میزان برهم‌کنش بین حلال- حل-شونده و حل‌شونده- حل‌شونده می‌باشد [۳۲ و ۳۳].

## ۱-۵ خواص حجمی

حجم یک محلول مانند سایر کمیت‌های مقداری به دما، فشار و تعداد اجزای سازنده محلول بستگی دارد:

$$V = V(T, P, n_A, n_B) \quad (1-1)$$

در دما و فشار ثابت حجم به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$\bar{V}_i = \left( \frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} \quad (1-2)$$

که این حجم، حجم مولی جزئی نامیده می‌شود. حجم مولی جزئی ساده‌ترین و ملموس‌ترین خاصیت

مولی جزئی می‌باشد، که بیانگر سهم یک جزء در حجم کل محلول است.

پس در  $T$  و  $P$  ثابت داریم:

$$dV = \bar{V}_A dn_A + \bar{V}_B dn_B \quad (1-3)$$

با انتگرالگیری از رابطه (۱-۱۳) خواهیم داشت:

$$V = n_A \bar{V}_A + n_B \bar{V}_B \quad (1-4)$$

که  $\bar{V}_A$  حجم مولی جزئی جزء  $A$  و  $\bar{V}_B$  حجم مولی جزئی جزء  $B$  است. حجم محلول بعد از مخلوط شدن اجزاء با حجم کل اجزاء خالص قبل از اختلاط برابر نیستند که احتمالاً به دلیل تفاوت در نیروهای بین مولکولی و انباشتگی مولکول‌ها در محلول با اجزاء خالص می‌باشد.

همچنین حجم مولی محلول با مشتق‌گیری از انرژی گیبس نسبت به فشار به صورت زیر بدست می‌-

آید:

$$V = \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = \left\{ \frac{\partial [n_1 \cdot G_1^0 + n_2 \cdot G_2^0 + G^{ex} + n_2 \cdot v \cdot R \cdot T \cdot (\ln m - 1)]}{\partial P} \right\}_{T, n_1, n_2} \quad (1-5)$$

که  $G_1^0, G_2^0 \equiv G_{MX}^0$  به ترتیب انرژی آزاد گیبس مولی حلال خالص و انرژی گیبس مولی ظاهری حل‌شونده در رقت بی‌نهایت،  $G^{ex}$  انرژی آزاد مولی گیبس مازاد محلول،  $v$  تعداد یون‌های تشکیل دهنده مولکول حل‌شونده و  $R$  ثابت گازها می‌باشند. اگر  $n_2 \ll n_1$  ثابت در نظر گرفته شود معادله (1-5) به صورت زیر بازآرایی می‌شود:

$$V = n_1 \cdot \left( \frac{\partial G_1^0}{\partial P} \right)_T + n_2 \cdot \left( \frac{\partial G_2^0}{\partial P} \right)_T + \left( \frac{\partial G^{ex}}{\partial P} \right)_T \quad (1-6)$$

$$V = n_1 \cdot V_1^0 + n_2 \cdot V_2^0 + \left( \frac{\partial G^{ex}}{\partial P} \right)_T = n_1 \cdot V_1^0 + n_2 \cdot \left( V_2^0 + \frac{\Delta V^{ex}}{n_2} \right)$$

که  $V_2^0 \equiv V_{MX}^0$ ، حجم مولی جزیی حل‌شونده در رقت بی‌نهایت و  $\Delta V^{ex}$ ، حجم مازاد است. با جایگذاری معادله (1-6) در معادله (1-3) معادله زیر حاصل می‌شود.

$$V_{\phi, MX} = V_{MX}^0 + \frac{\Delta V^{ex}}{n_2} = V_{MX}^0 + \frac{1}{n_2} \cdot \left( \frac{\partial G^{ex}}{\partial P} \right)_T \quad (1-7)$$

انرژی آزاد مولی گیبس مازاد اختلاف بین انرژی آزاد گیبس سیستم واقعی و ایده‌آل تحت شرایط مشابه می‌باشد.

$$G^{ex} = G^{ex}(\text{real}) - G^{ex}(\text{ideal}) \quad (1-8)$$

معادله‌ای که توسط پیتزر برای انرژی آزاد مولی گیبس مازاد الکترولیت تک حل‌شونده با ۱ kg حلال

ارائه شده، به صورت زیر می‌باشد:



$$G^{ex} = R \cdot T \cdot \left[ -A_\phi \cdot \left( \frac{4 \cdot I}{b} \right) \cdot \ln(1 + b \cdot I^{1/2}) + 2 \cdot m^2 \cdot v_M \cdot v_x \cdot (B_{MX} + m \cdot v_M \cdot Z_M \cdot C_{MX}) \right] \quad (1-9)$$

که  $v_x$  و  $v_m$  به ترتیب تعداد کاتیون‌ها و آنیون‌ها در مولکول حل‌شونده،  $I$ ، قدرت یونی محلول و  $A_\phi$  ضریب دبای-هوکل برای توابع اسمزی می‌باشند.

پارامترهای  $B_{MX}$  و  $C_{MX}$  به صورت زیر تعیین شده‌اند:

$$B_{MX} = \beta_{MX}^0 \cdot g(\alpha_1 \cdot I^{1/2}) + \beta_{MX}^2 \cdot g(\alpha_2 \cdot I^{1/2}) \quad (1-10)$$

$$C_{MX} = C_{MX}^\phi / \left( 2 \cdot |z_M \cdot z_X|^{1/2} \right) \quad (1-11)$$

که  $b, \alpha_1, \alpha_2, \beta_{MX}^0, \beta_{MX}^1, \beta_{MX}^2$  و پارامترهای برهم‌کنش یونی پیتزر،  $z_M$  و  $z_X$  به ترتیب بارهای کاتیون و آنیون در مولکول‌های حلال می‌باشند. پارامتر  $g(\alpha_i, I^{1/2})$  به شکل زیر بیان شده است.

$$g(\alpha_i, I^{1/2}) = \frac{2}{\alpha_i^2 \cdot I} \cdot \left[ 1 - (1 + \alpha_i \cdot I^{1/2}) \cdot \exp(-\alpha_i \cdot I^{1/2}) \right] \quad (1-12)$$

مقادیر عددی ضرایب در معادلات ذکر شده فوق به این صورت مشخص شده است:

$b = 1/2 \text{ kg}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2}$  برای همه نوع الکترولیت،  $\alpha_1 = 2/0 \text{ kg}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2}$  برای الکترولیت‌های با نسبت ۱:۱ و  $1:2$  و  $2:1$  و  $\alpha_2 = 1/4 \text{ kg}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2}$  و  $12/0 \text{ kg}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2}$  برای الکترولیت‌های ۲:۲.

با جایگذاری معادله (۱۸-۱) در معادله (۱۷-۱) داریم:

$$V_{\phi, MX} = V_{MX}^0 + \nu |z_M z_X| \left( \frac{A_V}{2b} \right) \ln(1 + bI^{1/2}) + 2RT \nu_M \nu_X m \left[ \beta_{MX}^V + m \nu_M z_M C_{MX}^V \right] \quad (1-13)$$

که ضرایب  $A_V$ ،  $\beta_{MX}^V$  و  $C_{MX}^V$  به صورت زیر تعیین شده‌اند:

$$A_V = -4RT \left( \frac{\partial A_\phi}{\partial P} \right)_T \quad (1-14)$$

$$\beta_{MX}^V = \left( \frac{\partial B_{MX}}{\partial P} \right) \quad (1-15)$$

$$\beta_{MX}^V = \beta_{MX}^{(0)V} + \beta_{MX}^{(1)V} \left( \frac{2}{\alpha_1^2 I} \right) \left[ 1 - (1 + \alpha_1 I^{1/2}) \exp(-\alpha_1 I^{1/2}) \right] + \beta_{MX}^{(2)V} \left( \frac{2}{\alpha_2^2 I} \right) \quad (1-16)$$

$$C_{MX}^V = \left( \frac{\partial C_{MX}}{\partial P} \right)_T = \frac{\left( \frac{\partial C_\phi}{\partial P} \right)_T}{2 |z_M z_X|} \quad (1-17)$$

در این مدل با توجه به حجم‌های مولی ظاهری محلول‌های الکترولیتی آبی پارامترهای برهم‌کنش یونی حجم‌سنجی پیتزر،  $C_{MX}^V, \beta_{MX}^{(0)V}, \beta_{MX}^{(1)V}, \beta_{MX}^{(2)V}$  محاسبه شده است [۳۴ و ۳۵].

یکی از روش‌ها برای تعیین مقادیر کمیت‌های مولی جزئی اندازه‌گیری دانسیته است. بنابراین از دانسیته محلول اندازه‌گیری شده در بدست آوردن حجم مولی ظاهری و در نهایت حجم مولی جزئی در رقت بی‌نهایت استفاده می‌گردد. حجم مولی ظاهری به عنوان یک ابزار مهم در بدست آوردن اطلاعاتی در مورد تجمع‌پذیری اجزا در حالت خالص و نیز حالت مخلوط و همچنین درباره ماهیت و مقدار عملکرد بر هم‌کنش بین اجزای سیستم می‌باشد. همچنین خواص حجم‌سنجی (دانسیته، حجم مولی ظاهری، جزئی و مازاد) اطلاعات مفیدی را درباره ساختار و برهم‌کنش درون مولکولی بین حلال و مولکول‌های حل‌شونده با اندازه، شکل و طبیعت شیمیائی متفاوت در اختیار قرار می‌دهند [۳۶ و ۳۷].

### ۱-۵-۱- خواص حجمی محلول‌های آبی آمینواسیدها

آبپوشی یکی از مهم‌ترین پدیده‌هایی است که به‌وسیله آن، برخی فرآیندهای پروتئین، مخصوصاً واپیچش پروتئین مشخص می‌گردند. عدد آبپوشی  $n_H$ ، درجه آبپوشی حل‌شونده را در آب آشکار می‌کند. عدد آبپوشی با اندازه آمینواسید در آب و یا محلول افزایش می‌یابد. عدد آبپوشی یکی از خصوصیات حجمی محلول‌های آبی آمینواسیدها می‌باشد که براساس معادله زیر بدست می‌آید:

$$n_H = \frac{V_{\phi(e)}^0}{V_e^0 - V_b^0} \quad (1-18)$$

که  $V_{\phi(e)}^0$ ، حجم مولی جزئی انقباض الکتریکی (اغلب آزاد یا حجم مرده<sup>۱</sup> نامیده می‌شود)،  $V_e^0$ ، حجم مولی آب انقباض الکتریکی شده و  $V_b^0$ ، حجم مولی آب توده محلول می‌باشد و مقدار  $(V_e^0 - V_b^0)$  در ۲۷۳ K برابر با  $3/3 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  است [۳۷]. براساس این فرض، حجم هر مولکول آب که از توده‌ی محلول به حل‌شونده نزدیک می‌شود به اندازه‌ی  $(V_e^0 - V_b^0)$  کاهش می‌یابد. عدد هیدراتاسیون می‌تواند از

---

1- Dead volume

مشتق دوم دمایی حجم مولی جزئی محاسبه شود [۳۸].  $V_{\phi(e)}^0$  در رابطه (۱-۱۸) از حجم مولی جزئی استاندارد  $V_{\phi}^0$  و حجم مولی جزئی ذاتی  $V_{int}^0$  (حجم مولی جزئی ذاتی را می‌توان بوسیله حجم واندروالس،  $V_w$ ، محاسبه نمود) با استفاده از رابطه زیر بدست می‌آید [۳۹ و ۴۰]:

$$V_{\phi(e)}^0 = V_{\phi}^0 - V_{int}^0 \quad (1-19)$$

$V_{\phi(e)}^0$ ، به انقباض آب در مجاورت گروه‌های باردار که به سبب برهم‌کنش‌های حلال-حل شونده بوده و نتیجه آن کاهش در حجم آب به سبب حضور حل‌شونده است، اشاره دارد. مقادیر حجم مولی جزئی ذاتی برای آمینواسیدها از حجم مولی کریستال به صورت زیر محاسبه می‌شود [۴۱]:

$$V_{int}^0 = (0.7/0.634)M/d_r \quad (1-20)$$

که در آن  $d_r$  و  $M$  به ترتیب دانسیته کریستالی و جرم مولکولی آمینواسیدها می‌باشند. مقادیر دانسیته کریستالی آمینواسیدها توسط پراش پرتو X تعیین شده‌اند.

ادسان و ویمن<sup>۱</sup> پیشنهاد کردند که یون‌های کوچکتر، به دلیل میدان الکتریکی قوی‌تر، انقباض الکتریکی<sup>۲</sup> حلال بزرگتری دارند و بنابراین اثرات تراکم و جهت‌یابی آنها بر روی مولکول‌های حلال، بیشتر می‌باشد. آنها نشان دادند که در آمینواسیدها، گروه آمینو سبب انقباض الکتریکی بیشتری نسبت به گروه کربوکسیل می‌شود. کیرکوود<sup>۳</sup> و فاس<sup>۴</sup> [۳۹] حجم مولی جزئی انقباض الکتریکی،  $V_{\phi(e)}^0$ ، را از رابطه‌ی زیر محاسبه نمودند:

$$V_{\phi(e)}^0 = \frac{-3\mu^2 N}{4b^3 D^2} \left( \frac{\partial D}{\partial P} \right)_T \quad (1-21)$$

که  $\mu$  ممان دوقطبی،  $N$  عدد آووگادرو،  $b$  شعاع لایه‌ی دربرگیرنده‌ی دوقطبی،  $D$  ثابت دی الکتریکی و  $P$  فشار است. در رابطه‌ی (۱-۲۹)،  $V_{int}^0$  (حجم ذاتی آمینواسیدها) از چندین روش بدست می‌آید:

(۱) بکارگیری حجم مولی جزئی ایزومر آمید همسان با آمینواسید [۳۹].

---

1- Edsall & Wyman  
2- Electrostriction  
3- Kirkwood  
4- Fuss

$$V_{\phi(e)}^0 = V_{\phi}^0(a \text{ min o acid}) - V_{\phi}^0(isomer) \quad (1-22)$$

(۲) استفاده از حجم مولی کریستالی،  $V_{cry}^0$ ، [۴۰].

حجم مولی کریستالی که در تخمین حجم مولی جزیبی ذاتی استفاده می‌شود، با توجه به رابطه‌ی (۱-۳۳) به دانسیته انباشتگی ارتباط پیدا می‌کند:

$$\rho = \frac{V_w^0}{V_{cry}^0} = \frac{V_w^0}{V_w^0 + V_P^0} \quad (1-23)$$

که  $V_w^0$  حجم واندروالس و  $V_P^0$  حجم انباشتگی در کریستال است. دانسیته‌ی انباشتگی برای کریستال‌های آلی در حدود ۰/۷ و در نتیجه  $V_w^0 = ۰/۷ V_{cry}^0$  و دانسیته‌ی انباشتگی برای حل‌شونده‌های آلی در آب در حدود ۰/۵۹ - ۰/۵۷ برای هیدروکربن‌ها، الکل‌ها و کربوکسیلیک اسیدها می‌باشد. دانسیته‌ی انباشتگی برای لایه‌ی انباشتگی تصادفی برابر ۰/۶۳۴ است. با استفاده از مقادیر ۰/۶ و ۰/۶۳۴،  $V_{int}^0$  برای آمینواسیدها در محلول برابر است با [۴۰]:

$$V_{int}^0 = \left( \frac{0.7}{0.6} \right) V_{cry}^0 \quad (1-24)$$

$$V_{int}^0 = \left( \frac{0.7}{0.634} \right) V_{cry}^0 \quad (1-25)$$

مقادیر  $V_{\phi}^0$ ، در این روش از رابطه زیر محاسبه می‌گردد:

$$V_{V(e)}^0 = V_{a \text{ min o acid}}^0 - V_{int}^0 \quad (1-26)$$

که  $V_{\phi(e)}^0$  بدست آمده از این روش، با مقادیر حاصل از رابطه (۱-۳۲)، توافق قابل قبولی دارند.

(۳) استفاده از حجم‌های واندروالسی  $(V_w)$  [۴۱].

حجم‌های واندروالسی یا درونی، حجم یون فرضی بدون بار هستند. معادله ترمودینامیکی این حجم به صورت زیر نوشته شده است:

$$V_{\phi}^0 = V_C + V_1 + B_{T_0} RT \quad (27-1)$$