

بررسی کاربرد مدل MSA در تعیین ثابت پروتونه شدن گلايسين و آلانين

دکتر سعيد عابدینی خرمی، دکتر مرتضی خسروی،

دکتر مهدی شفايي و نوشين سجادی

گروه شیمی دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال

دکتر کریم زارع - گروه شیمی دانشگاه شهید بهشتی

چکیده

در سال‌های اخیر مدل MSA (Mean Spherical Approximation) با کاربرد تعیین قطر مؤثر

کاتیون مورد مطالعه قرار گرفته است. در این کار تحقیقاتی سعی شده با توجه به مدل MSA، اثر قدرت یونی

بر ثابت پروتونه شدن گلايسين و آلانين مورد بررسی قرار گیرد.

مقدمه

اخيراً موضوع ترمودینامیک الکترولیت‌ها توجه بسیاری را جلب کرده و در این زمینه مدل (Mean

MSA) Spherical Approximation برای محلول‌های الکترولیت مطرح شده است [1].

فرض اساسی در مدل اولیه مدل MSA به قرار زیر است:

$$g_{ij}(r) = 0 \quad r < \sigma_{ij} \quad (1)$$

$$C_{ij}(r) = -\frac{Z_i Z_j e^2}{DKTr} \quad r > \sigma_{ij} \quad (2)$$

که در آن $\frac{\sigma_i + \sigma_j}{2}$ است. معادله توصیفی برای ضرایب فعالیت از مجموع دو جمله الکترواستاتیکی و کره صلب به دست می‌آید.

$$\ln \gamma = \ln \gamma^{\text{elec}} + \ln \gamma^{\text{hs}} \quad (3)$$

جمله اول در معادله (۳) مربوط به سهم جمله الکترواستاتیک در ضریب فعالیت است [2].

$$\ln \gamma_i^{\text{elec}} = \frac{Z_i e^2 M_i}{DKT} - \frac{P_n \sigma_i}{4\Delta} \left(\Gamma a_i + \frac{\pi}{12\Delta} x^2 P_n \sigma_i^2 \right) \quad (۴)$$

در این معادله:

$$X^2 = \frac{4\pi^2}{DKT}$$

$$\Delta = 1 - \left(\frac{\pi}{6} \sum_{k=1}^N \rho_k \sigma_k^n \right) \quad , \quad (n = 0, 1, 2, 3)$$

$$P_n = \frac{1}{\Omega} \sum_{k=1}^N \frac{\rho_k \sigma_k Z_k}{1 + \Gamma \sigma_k}$$

$$\Omega = 1 + \frac{\pi}{2\Delta} \sum_{k=1}^N \frac{\rho_k \sigma_k^3}{1 + \Gamma \sigma_k}$$

$$M_i = \frac{\left(\frac{2 \Gamma a_i}{X^2} - Z_i \right)}{\sigma_i}$$

$$a_i = \frac{X^2 [Z_i - \left(\frac{\pi}{2\Delta} \right) \sigma_i^2 P_n]}{2 \Gamma (1 + \Gamma \sigma_i)}$$

پارامتر همپوشانی Γ را می‌توان به صورت زیر به دست آورد:

$$4\Gamma^2 = X^2 \sum_{k=1}^N \rho_k \left[\frac{Z_k - (\pi/2\Delta) \sigma_k^2 P_n}{1 + \Gamma \sigma_k} \right]^2 \quad (۵)$$

معادله (۵) در مدل MSA به راحتی قابل حل است. مقدار اولیه Γ برابر $\frac{K}{2}$ یا $\frac{K}{6}$ است بنابراین:

$$K = a \left(\sum_{k=1}^N \rho_k^2 Z_k \right)^{\frac{1}{2}} \quad (۶)$$

با این روش سهم مربوط به جمله الکترواستاتیک مشخص می‌شود. جمله دوم در معادله (۳) به سهم کره صلب مربوط است که توسط بولیک [3] به دست آمده است.

$$Ln \gamma_1^w = -Ln\Delta + \frac{\pi P^w \sigma_1^3}{\sigma KT} + E + 3F^2G + F^3H \quad (7)$$

به طوری که در این معادله داریم:

$$\xi_n = \frac{\pi}{6} \sum_{k=1}^N \rho_k \sigma_k^n \quad (n = 0, 1, 2, 3) \quad (8)$$

$$E = \frac{3\xi_2\sigma_1 + 3\xi_1\sigma_1^2}{\Delta} + \frac{9\xi_2^2\sigma_1^2}{2\Delta^2} \quad (9)$$

$$F = \frac{\xi_2\sigma_1}{\xi_3} \quad (10)$$

$$G = Ln\Delta + \frac{\xi_3}{\Delta} - \frac{\xi_3^2}{2\Delta^2} \quad (11)$$

$$H = 2Ln\Delta + \frac{\xi_3(2 - \xi_3^3)}{\Delta} \quad (12)$$

$$P^w = \frac{6KT}{\pi} \left(\frac{\xi_0}{\Delta} + \frac{3\xi_1\xi_2}{\Delta^2} + \frac{\xi_2^3(3 - \xi_3^3)}{\Delta^3} \right) \quad (13)$$

بنابراین به کمک مدل MSA با استفاده از معادلات (۳) تا (۱۳) می‌توان ضرایب فعالیت را با توجه به سهم دو جمله الکترواستاتیک و کره صلب به دست آورد. در مدل MSA قطر آئین ثابت فرض می‌شود، در حالی که قطر کاتیون قابل تغییر در نظر گرفته می‌شود، که در نتیجه قابل تغییر بودن قطر کاتیون روی ضریب فعالیت اثر می‌گذارد. در حقیقت قطر کاتیون در نظر گرفته شده در مدل MSA، قطر یون تنها نیست، بلکه قطر کاتیون آب پوشیده خواهد بود. از آنجا که قطر لایه آب پوشیده با افزایش قدرت یونی کاهش می‌یابد، در نتیجه آن قطر کاتیون‌ها در MSA با افزایش قدرت یونی کاهش خواهد یافت. جرینگ [4] و کرتی [5] منحنی‌های قطر کاتیون‌ها را برای Li^+ ، Na^+ ، H^+ ، Ca^{2+} به صورت تابعی از غلظت ارائه کرده‌اند.

حال اگر فرض شود که قطر کاتیون آب پوشیده با پتانسیل الکترو استاتیکی ϕ در محلول متناسب باشد و

λ دو برابر قطر لایه آب پوشیده یک کاتیون باشد، معادله (۱۴) نتیجه خواهد شد:

$$\frac{\lambda}{\lambda_1} = \frac{\varphi(a)}{\varphi_0(a)} \quad (14)$$

در این معادله λ_1 دو برابر قطر لایه کاتیون آب پوشیده در رقت بینهایت است. در اینجا پتانسیل الکترواستاتیکی در محلول به وسیله تئوری دیلای - هوکل و با استفاده از تقریب اتمسفر یونی قابل محاسبه است و قطر کاتیون آب پوشیده در محلول برابر است با:

$$\sigma_+ = \sigma_{p+} + \lambda \quad (15)$$

$$\sigma_+ = \sigma_{p+} + \frac{\lambda_1}{(1 + Ka)} \quad (16)$$

در رابطه σ_{p+} قطر کاتیون از روش پاولینگ (قطر پاولینگ) است. اگر a فاصله بین مراکز کاتیونی باشد (تقریباً برابر واحد) و $I^{1/2}$ جایگزین مقدار K در معادله (۱۶) شود، خواهیم داشت:

$$\sigma_+ = \sigma_{p+} + \frac{\lambda_1}{1 + I^{\frac{1}{2}}} \quad (17)$$

با فرض $\sigma_0 = \sigma_{p+} \lambda_1$ خواهیم داشت:

$$\sigma_+ = \sigma_0 - \frac{\lambda_1 I^{\frac{1}{2}}}{1 + I^{\frac{1}{2}}} \quad (18)$$

در این معادله σ_0 قطر کاتیون آب پوشیده در رقت بی نهایت است. در معادله اصلاح شده MSA با در نظر گرفتن قطبیت یون ها و اثر کره نرم، معادله قطر مؤثر کاتیون به دست می آید.

$$\sigma_+ = \sigma_0 - \lambda_1 \frac{I^{\frac{1}{2}}}{1 + I^{\frac{1}{2}}} - \lambda_2 I^2 \quad (19)$$

λ_2 پارامتر تجربی برای قطبیت یون‌ها و اثر کره نرم است که در غلظت‌های بالا مشاهده می‌شود. برای محاسبه ضرایب فعالیت یونها در محلول، نکات زیر در نظر گرفته می‌شود: (۱) قطر مؤثر کاتیون فقط به نوع آنیون‌ها و کاتیون بستگی داشته و از برخوردهای بین کاتیون‌ها صرف‌نظر شده است، (۲) در صورتی که بیش از یک نوع آنیون در محلول وجود داشته باشد، اثر هر نوع از آنیون‌ها بر قطر مؤثر کاتیون به غلظت آنیونها بستگی داشته و از برخورد بین آنیونها صرف‌نظر شده است. اگر تنها یک نوع آنیون در محلول موجود باشد، با توجه به نکته اول قطر مؤثر کاتیون از معادله زیر به دست می‌آید:

$$\sigma_M = \sigma_o - \lambda_1 \left(\frac{I_{MA}^{\frac{1}{2}}}{1 + I_{MA}^{\frac{1}{2}}} \right) - \lambda_2 I_{MA}^2 \quad (20)$$

به طوری که w_0 ، λ_1 ، λ_2 پارامترهای قطر مؤثر کاتیون، I_{MA} قدرت یونی کل الکترولیت MA در محلول است.

$$I_{MA} = \frac{1}{2} (m_M Z_M^2 + m_A Z_A^2) \quad (21)$$

m_M و m_A به ترتیب مولالیت کل یون‌های M^+ و A^- در محلول است.

بخش تجربی

مواد شیمیایی

سدیم کلرید، پتاسیم کلرید، گلیسین، آلانین و سدیم هیدروکسید از شرکت مرک تهیه شد و بدون خالص سازی مورد استفاده قرار گرفت. محلول سدیم هیدروکسید از یک صافی شیشه‌ای مناسب عبور داده شد و در ظرف پلی اتیلنی نگهداری شد. محلول‌های آلانین و گلیسین به روش پتانسیومتری تعیین غلظت شدند. در تمام آزمایش‌ها از آب دوبار تقطیر شده با هدایت الکتریکی $1 \pm 0.1 / 10^6 \mu\text{ohm}^{-1}$ استفاده شده است.

دستگاه‌ها

تمام آزمایش‌ها در دمای $25 \pm 0.1^\circ \text{C}$ انجام شده است. pH متر مورد استفاده مدل F-12 ساخت شرکت Horiba است. غلظت یون هیدروژن با الکترود شیشه‌ای UO3234 و الکترود کالومل UO3236 اندازه گیری شده و تمام تیتراسیون‌ها در شرایط قدرت یونی و مشخص و دمای ثابت صورت گرفته است.

محدوده قدرت یونی بین ۱/۸ تا ۰/۸ مولار بوده است.

بحث و نتیجه گیری

همانطور که قبلاً بیان شد قدرت یونی بر قطر مؤثر کاتیون اثر می گذارد. در این زمینه دانیل رابطه (۲۳) را برای تعادل (۲۲) پیشنهاد کرده است.



$$\begin{aligned} \text{Log } K_p(I) = \text{Log } K_p(I^*) - A Z^* \left(\frac{I^{\frac{1}{2}}}{2 + B I^{\frac{1}{2}}} - \frac{I^{*\frac{1}{2}}}{2 + B I^{*\frac{1}{2}}} \right) \\ + C (I - I^*) + D \left(I^{\frac{3}{2}} - I^{*\frac{3}{2}} \right) + \dots \end{aligned} \quad (23)$$

در این رابطه K_p ثابت پروتونه شدن اسید، I قدرت یونی محلول، I^* قدرت یونی مرجع و Z^* بار باز حاصل است. C و D پارامترهای مربوط به قدرت یونی است و A و B به صورت زیر تعریف می شوند.

$$A = 0.5115 + 8.885 \times 10^{-4} (T - 25) + 2.953 \times 10^{-6} (T - 25)^2 \quad (24)$$

$$B = 1.489 + 8.772 \times 10^{-4} (T - 25) + 4.693 \times 10^{-6} (T - 25)^2 \quad (25)$$

T درجه حرارت برحسب سانتیگراد است. با توجه به اینکه کلیه آزمایش ها در دمای 25°C انجام شده معادله شکل ساده تری پیدا خواهد کرد.

$$\begin{aligned} \text{Log } K_p(I) = \text{Log } K_p(I^*) - Z^* \left(\frac{I^{\frac{1}{2}}}{2 + 3 I^{\frac{1}{2}}} - \frac{I^{*\frac{1}{2}}}{2 + 3 I^{*\frac{1}{2}}} \right) \\ + C (I - I^*) + D \left(I^{\frac{3}{2}} - I^{*\frac{3}{2}} \right) + \dots \end{aligned} \quad (26)$$

اثر قدرت یونی بر ثابت پروتونه شدن با معادله (۲۶) مشخص می شود. در این حالت می توان نتیجه گیری کرد که این معادله با معادله (۱۹) حاصل از مدل MSA مشابهت داشته و اثر قدرت یونی نشان داده می شود. در واقع جمله ششم از معادله دانیل همان $10^{-2} I^2$ است. پس می توان نتیجه گیری کرد که اثر قدرت یونی

بر قطر مؤثر کاتیون و ثابت‌های فیزیکی مانند ثابت پروتونه شدن $[10-6]$ ارتباط مستقیم دارد. ثابت‌های پروتونه شدن گلیسین و آلانین در قدرت‌های یونی مختلف از سدیم کلرید و پتاسیم کلرید تعیین و در جداول ۱ و ۲ ارائه شده است.

جدول ۱: مقادیر ثابت‌های پروتونه شدن گلیسین و آلانین در قدرت‌های یونی مختلف از سدیم کلرید در $25 \pm 0/1^\circ\text{C}$

	$I/\text{mol dm}^{-3}$					
	0.1	0.3	0.4	0.5	0.6	0.8
$\text{Log } K_{\text{glycine}}$	9.67	9.17	9.10	9.02	9.09	9.20
$\text{Log } K_{\text{glycine}}$	9.50	9.39	9.35	9.30	9.45	9.54

جدول ۲: مقادیر ثابت‌های پروتونه شدن گلیسین و آلانین در قدرت‌های یونی مختلف از پتاسیم کلرید در $25 \pm 0/1^\circ\text{C}$

	$I/\text{mol dm}^{-3}$					
	0.1	0.3	0.4	0.5	0.6	0.8
$\text{Log } K_{\text{glycine}}$	9.69	9.28	9.24	9.14	9.17	9.26
$\text{Log } K_{\text{glycine}}$	9.56	9.50	9.38	9.36	9.53	9.82

مقادیر A و B در دمای 25°C به ترتیب برابر $0.5115\text{M}^{1/2}$ و $1/489\text{cm}^{-1}$ است. مقدار C با توجه به معادله (۲۷) به دست می‌آید.

$$C = (C_0 P^* + C_1 Z^*) \quad (27)$$

به طوری که

$$C_0 = 0.097 - 1.2 \times 10^{-3} (T - 25) \quad (28)$$

$$C_1 = 0.228 - 3 \times 10^{-4} (T - 25) \quad (29)$$

مقدار C برای گلیسین و آلانین در قدرت‌های یونی مختلف برابر 0.359° خواهد شد. مقدار D برای آمینو اسیدهای مورد مطالعه در جدول (۳) ارائه شده است.

جدول ۳: مقادیر D مربوط به آلانین در قدرت‌های یونی مختلف از NaCl و KCl در 25°C

D glycine (NaCl)	D alanine (NaCl)	D glycine (KCl)	D alanine (KCl)
2.23	0.6	1.89	0.48

ملاحظه می‌شود K_p در قدرت‌های یونی $1/5^\circ$ برای گلیسین و $8/5^\circ$ برای آلانین بیشترین مقادیر را داشته است. ولی حداقل مقادیر مربوط به K_p برای گلیسین در سدیم کلرید و پتاسیم کلرید در قدرت یونی $5/5^\circ$ است. همچنین حداقل مقادیر مربوط به K_p برای آلانین در سدیم کلرید و پتاسیم کلرید در قدرت یونی $5/5^\circ$ مشاهده می‌شود.

Abstract

The mean spherical approximation (MSA) method is improved by the introduction of the effective diameter of the cation. The dependence of the ionic strength on the effective diameters is mainly attributed to the solvation effect. A Potentiometric study on the protonation constants of glycine and alanine in aqueous solutions of NaCl and KCl at different ionic strengths ($0.1 \leq I \leq 0.8 \text{ mol dm}^{-3}$) temperature ($25 \pm 0.1^\circ\text{C}$) is reported.

References

- 1- Jiu - Fang, Lu, Yang, Xin Yu and Yi- Gui Li, *Fluid Phase Equilibria*, 1993, 85, 81-100
- 2- Blum, Land Hoyer, J.S., *J. Phys. Chem.*, 1977, 81, 1311-1313.
- 3- Boublik, T., *J.Chem. Phys.*, 1970, 53, 471-472.
- 4- Gering, K.L., Lee, L.L., Landis. L.H. and Savidge, J. L., *Fluid Phase Equilibria*, 1989, 48, 111-139.
- 5- Corti, H.R., *J. Phys. Chem.*, 1987, 91, 686-689.
- 6- Abedini Khorrami, S., Bayat, H., Sharifi, S. and Shafai, M., *Journal of Chemical and Engineering Data*, 1996, In Press.
- 7- Daniele Pier G., Rigano, C., Sammartano, S., *Transition Met. Chem.* 1982 , 7, 109-112.
- 8- Daniele Pier, G., Prenesti , E., Zerbinati, O., Aigotti, R. and Ostacoli, G., *Spectrochimica Acta*, 1993, 9, 1373-1378.
- 9- Daniele Pier, G., Rigano , C. and Sammartano, S., *Talanta*, 1985,1,78-80.
- 10-De Stefano, C., Foti, C. and Gianguzza, A., *J. Chem. Research (s)*, 1994, 464-465.