



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

SEDE BOGOTÁ

FACULTAD DE CIENCIAS

Efecto de la temperatura sobre propiedades termodinámicas de soluciones acuosas de α,ω -aminoácidos

John Carlos Cadena

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ciencias, Departamento de Química
Bogotá, Colombia
2012

**Efecto de la temperatura sobre propiedades
termodinámicas de soluciones acuosas de
 α,ω -aminoácidos**

John Carlos Cadena

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:
Doctor en Ciencias-Química

Directora:
M.Sc. Carmen María Romero Isaza
Profesora Titular

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ciencias, Departamento de Química
Bogotá, Colombia
2012

Agradecimientos

A mi directora de Tesis, la Profesora Carmen María Romero Isaza, y al Profesor Luis H. Blanco, Q.E.P.D., por sus valiosas enseñanzas y su orientación en el transcurso de este trabajo.

A los compañeros del Laboratorio de Investigaciones Básicas: Andrés Felipe Torres, Francisco Ibla, Daniel Enrique Nieto y Ana Patricia Rozo, por su colaboración en el desarrollo de este trabajo.

Resumen

Se determinaron las propiedades volumétricas, calorimétricas, osmóticas y superficiales de soluciones acuosas de los α,ω -aminoácidos: ácido 3-aminopropanoico (β -alanina), ácido 4-aminobutanoico (ácido γ -aminobutírico), ácido 5-aminopentanoico (ácido δ -aminovalérico) y ácido 6-aminohexanoico (ácido ϵ -aminocaproico) en función de la concentración y la temperatura. A partir de las determinaciones experimentales se calculó el volumen molar parcial a dilución infinita, la entalpía de dilución, los coeficientes osmóticos y de actividad, y la tensión superficial de las soluciones a 293,15 K, 298,15 K, 303,15 K y 308,15 K.

Los resultados son analizados utilizando la teoría de la partícula escalonada y la teoría de McMillan-Mayer, las cuales permiten determinar los volúmenes de interacción, así como los coeficientes entálpicos y de energía libre de interacción y las entropías de formación de superficie.

La información termodinámica así obtenida sobre el comportamiento de las soluciones acuosas de los α,ω -aminoácidos permite obtener conclusiones importantes en términos de la naturaleza dipolar de los solutos y de las interacciones soluto-soluto y soluto-solvente.

Palabras clave: α,ω -aminoácido, volumen molar parcial a dilución infinita, entalpía de dilución, coeficiente osmótico, coeficiente de actividad, tensión superficial.

Abstract

The volumetric, calorimetric, osmotic and surface properties of aqueous solutions of the α,ω -amino acids: 3-amino propanoic acid, 4-amino butanoic acid, 5-amino pentanoic acid and 6-amino hexanoic acid were determined as a function of concentration and temperature. From experimental measurements, the partial molar volume at infinite dilution, the dilution enthalpy, the osmotic and activity coefficients and surface tension of solutions were calculated at 293,15 K, 298,15K, 303,15 K and 308,15 K.

The results are analyzed using the scaled particle and the McMillan-Mayer theories to determine the interaction volumes, the enthalpic and free energy pairwise interaction coefficients and the surface entropy.

The thermodynamic information thus obtained on the behavior of the aqueous solutions of α,ω -amino acids allows to reach important conclusions in terms of the dipolar nature of the solutes and solute-solute and solute-solvent interactions.

Keywords: α,ω -amino acids, partial molar volume at infinite dilution, dilution enthalpy, osmotic coefficient, activity coefficient, surface tension.

Contenido

	Pág.
Resumen	IV
Lista de figuras	VIII
Lista de tablas	IX
Lista de símbolos y abreviaturas	X
Introducción	1
1. Estado del tema	3
1.1. Aspectos generales de las soluciones acuosas	3
1.2. Algunas consideraciones sobre las propiedades termodinámicas de interés en este estudio	7
1.2.1. Volumen molar parcial a dilución infinita	7
1.2.2. Entalpía de dilución	7
1.2.3. Coeficientes osmóticos y de actividad	8
1.2.4. Tensión superficial	11
1.3. Aspectos generales de los α,ω -aminoácidos en solución acuosa	12
1.3.1. Estructura	12
1.3.2. Solubilidad	14
1.3.3. Volumen molar parcial a dilución infinita	15
1.3.4. Entalpías de dilución	16
1.3.5. Coeficientes osmóticos y de actividad	17
1.3.6. Tensión superficial	19
2. Propiedades volumétricas	21
2.1. Sistemas y condiciones experimentales	21
2.2. Determinación de densidades y de volúmenes molares parciales	21
2.3. Efecto de la concentración y la temperatura sobre las propiedades volumétricas ..	25
2.4. El volumen molar parcial a dilución infinita y la teoría de la partícula escalonada	30
3. Entalpías de dilución	34
3.1. Determinación de las entalpías de dilución	34
3.2. Entalpías de dilución y coeficientes de interacción	37

4. Coeficientes osmóticos y de actividad.....	42
4.1. Determinación de los coeficientes osmóticos y de actividad.....	42
4.2. Coeficientes de actividad de KCl	46
4.3. Concentraciones de equilibrio, coeficientes osmóticos y coeficientes de actividad en soluciones de α,ω-aminoácidos.....	47
5. Tensión superficial	56
5.1. Determinación de las tensiones superficiales	56
5.2. Efecto de la concentración y la temperatura sobre la tensión superficial	59
6. Conclusiones	65
Anexos	68
Anexo A. Determinación de las incertidumbres en las medidas experimentales	68
Anexo B. Algunas propiedades del agua pura, calibración de los picnómetros, densidades, volúmenes molares de mezcla y volúmenes molares parciales de soluciones acuosas de α,ω-aminoácidos	73
Anexo C: Constante de calibración del calorímetro, calibración de las bombas y entalpías de dilución.....	77
Anexo D: Coeficientes osmóticos y de actividad experimentales de NaCl y KCl	82
Anexo E: Tensión superficial, coeficientes de actividad interpolados y exceso superficial	84
Bibliografía	89

Lista de figuras

	Pág.
Figura 1. Diagrama esquemático de las fuerzas de atracción en un líquido.....	11
Figura 2. Representación esquemática de la interacción predominante entre 2 moléculas de aminoácidos en solución acuosa.....	13
Figura 3. Esferas de hidratación para ácido 7-aminoheptanoico y glicina.....	14
Figura 4. Volumen molar parcial a dilución infinita en solución acuosa de α,ω -aminoácidos..	15
Figura 5. Volumen de interacción de α,ω -aminoácidos.....	16
Figura 6. Dependencia de los coeficientes entre pares de energía libre y entálpico sobre el número de átomos de carbono en la cadena hidrocarbonada para α -aminoácidos y α,ω -aminoácidos.....	17
Figura 7. Coeficientes de actividad de α,ω -aminoácidos a 298,15K.	18
Figura 8. Tensión superficial de soluciones acuosas de aminoácidos a 298,15 K.	20
Figura 9. Picnómetro de capilar de cuello largo tipo Wood-Brusie.	23
Figura 10. Volumen molar parcial de α,ω -aminoácidos en solución acuosa.	25
Figura 11. Efecto de la longitud de cadena sobre el volumen molar parcial a dilución infinita en solución acuosa de α,ω -aminoácidos de cadena lineal a 298,15K.	28
Figura 12. Diagrama esquemático del microcalorímetro de flujo LKB 10700-1	34
Figura 13. Entalpías de dilución de soluciones acuosas de α,ω -aminoácidos.	37
Figura 14. Equipo isopiéstico para la determinación de los coeficientes osmóticos.....	43
Figura 15. Coeficientes de actividad de α,ω -aminoácidos en solución acuosa.	52
Figura 16. Coeficientes de actividad de α,ω -aminoácidos a 298,15 K.....	53
Figura 17. Energía libre de Gibbs molar parcial de exceso de α,ω -aminoácidos en solución acuosa. .	54
Figura 18. Tensiómetro Lauda TVT2 y termostato Lauda E100.	56
Figura 19. Representación esquemática del funcionamiento del tensiómetro Lauda TVT2	57
Figura 20. Tensión superficial de soluciones acuosas de α,ω -aminoácidos	59
Figura 21. Tensión superficial a 298,15K de soluciones acuosas de α,ω -aminoácidos.....	60
Figura 22. Exceso superficial de α,ω -aminoácidos en solución acuosa.	62
Figura 23. Tensión superficial de soluciones acuosas de α,ω -aminoácidos en función de la temperatura.	63

Lista de tablas

	Pág.
Tabla 1. Coeficientes de interacción de energía libre de glicina en agua [35].....	19
Tabla 2. Volúmenes molares parciales a dilución infinita de α,ω -aminoácidos en solución acuosa....	26
Tabla 3. Volúmenes molares parciales a dilución infinita de α -aminoácidos en solución acuosa.....	27
Tabla 4. Contribuciones volumétricas de los grupos metileno, y amino-carboxilo al volumen molar parcial a dilución infinita de α,ω -aminoácidos y α -aminoácidos en solución acuosa.	28
Tabla 5. Contribuciones de grupo al volumen y al área superficial de van der Waals.....	31
Tabla 6. Volumen y área superficial de van der Waals calculados para los α,ω -aminoácidos a partir del método de contribución de Bondi.	31
Tabla 7. Coeficientes B_1 y B_3 para α,ω -aminoácidos.	32
Tabla 8. Volumen de cavidad para α,ω -aminoácidos.	32
Tabla 9. Volumen de interacción para α,ω -aminoácidos.....	33
Tabla 10. Pendientes de la curva de ΔH_{dil} vs. Δm	38
Tabla 11. Coeficientes entálpicos viriales de interacción entre α,ω -aminoácidos en solución acuosa.	39
Tabla 12. Coeficientes entálpicos de interacción de aminoácidos de cadena lineal en solución acuosa a 298,15 K.....	40
Tabla 13. Contribuciones de grupo a los coeficientes entálpicos de interacción para α,ω -aminoácidos en agua.	41
Tabla 14. Coeficientes de actividad de KCl a 298,15 K.....	46
Tabla 15. Coeficientes de actividad de KCl a 303,15 K, 308,15 K y 313,15 K.	46
Tabla 16. Coeficientes osmóticos y de actividad en soluciones de α,ω -aminoácidos a 298,15 K.	48
Tabla 17. Coeficientes osmóticos y de actividad en soluciones de α,ω -aminoácidos a 303,15 K.	49
Tabla 18. Coeficientes osmóticos y de actividad en soluciones de α,ω -aminoácidos a 308,15 K.	50
Tabla 19. Coeficientes osmóticos y de actividad en soluciones de α,ω -aminoácidos a 313,15 K.	51
Tabla 20. Coeficientes de interacción g_{xx} y g_{xxx} de α,ω -aminoácidos.....	55
Tabla 21. Pendiente límite de la curva de tensión superficial vs fracción molar.....	61
Tabla 22. Entropía de formación de superficie de α,ω -aminoácidos.....	64

Lista de símbolos y abreviaturas

Símbolos con letras latinas

Símbolo	Término	Unidad SI
A	Área	m^2
A_w	Área superficial de van der Waals	m^2
a	Actividad	-----
B_1, B_2	Parámetros de interacción	-----
\bar{E}_2^0	Expansibilidad molar parcial a dilución infinita del soluto	m^3/K
E	Diferencia de potencial	V
e	Incertidumbre	-----
F	Flujo de masa	kg/s
f	Factor de corrección	-----
G	Energía libre de Gibbs	J
g	Aceleración de la gravedad	m/s^2
g_{xx}, g_{xxx}	Coefficiente de energía libre de Gibbs de interacción entre dos y tres moléculas de soluto	$J\text{ kg/mol}^2,$ $J\text{ kg mol}^3$
\bar{g}_i^E	Energía libre de Gibbs molar parcial de exceso del componente i	J/mol
H	Entalpía	J
h_{xx}, h_{xxx}	Coefficiente entálpico de interacción entre dos y tres moléculas de soluto	$J\text{ kg/mol}^2,$ $J\text{ kg mol}^3$
I	Intensidad de corriente	A
M	Masa molar	kg/mol
m	Masa	kg
m	Molalidad	mol/kg
n	Número de moles	mol
n	Número de grupos metileno	-----
P	Presión	Pa
R	Constante de los gases	J/mol K
R	Resistencia	Ω
r_{cap}	Radio del capilar	m
S^s	Entropía de formación de superficie	J/K
T	Temperatura absoluta	K
V	Volumen total	m^3
V	Volumen de gota	m^3
\bar{V}_2^0	Volumen molar parcial a dilución infinita del soluto	m^3/mol
\bar{V}_i	Volumen molar parcial del componente i	m^3/mol
V_m	Volumen molar de mezcla	m^3/mol
x	Fracción molar	-----

Símbolos con letras griegas

Símbolo	Término	Unidad SI
α	Posición α del grupo amino	----
β_{T0}	Compresibilidad isotérmica del solvente	Pa ⁻¹
γ	Coefficiente de actividad	----
Δ	Cambio	----
ρ	Densidad	Kg/m ³
ε	Constante de calibración del calorímetro	W/V
ϕ	Coefficiente osmótico del solvente	----
π	Presión osmótica	Pa
Γ	Concentración superficial de exceso	mol/m ²
σ	Tensión superficial	J/m ²
ν	Número estequiométrico de especies en solución	----
ω	Posición ω del grupo amino	----

Subíndices

Subíndice	Término
1	Solvente
2	Soluto
<i>a</i>	Absoluto
<i>c</i>	Cavidad
<i>cal</i>	Calibración
<i>dil</i>	Dilución
<i>f</i>	final
<i>i</i>	inicial
<i>i</i>	interacción
<i>L</i>	Vacío o libre
<i>M</i>	“Core” molecular
<i>r</i>	Referencia
<i>s ln</i>	Solución
<i>w</i>	Van der Waals

Superíndices

Superíndice	Término
0	Dilución infinita
<i>E</i>	Exceso
<i>s</i>	Superficial

Introducción

El estudio de las propiedades termodinámicas de soluciones acuosas de α -aminoácidos ha atraído la atención de los investigadores desde hace varios años. Es así como muchos trabajos se han orientado al estudio de tales sistemas que por sus características pueden dar información útil y aplicable a la interpretación del comportamiento de sistemas más complejos, como proteínas.

Los α,ω -aminoácidos, a pesar de su importancia biológica, no han sido ampliamente investigados. Existen varios estudios de las propiedades volumétricas en solución acuosa de estos solutos [1-13], pero son pocos los estudios realizados con otras propiedades de interés en termodinámica química [14-18]. Por lo anterior, es difícil obtener una comprensión clara sobre las interacciones en solución acuosa a partir de la información de literatura, teniendo en cuenta que un entendimiento del comportamiento de las soluciones acuosas debe basarse en la información del conjunto de sus propiedades termodinámicas obtenidas a partir de diversas técnicas [19]. Excepto para el volumen molar parcial a dilución infinita y la solubilidad en agua, los estudios sobre el comportamiento de estos solutos a temperaturas diferentes de 298,15 K son inexistentes.

Con base a lo anterior, esta investigación está dirigida al estudio sistemático de los siguientes α,ω -aminoácidos: ácido 3-aminopropanoico (β -alanina), ácido 4-aminobutanoico (ácido γ -aminobutírico), ácido 5-aminopentanoico (ácido δ -aminovalérico) y ácido 6-aminohexanoico (ácido ϵ -aminocaproico) en solución acuosa, en función de la temperatura, la concentración y la longitud de cadena del soluto. Las propiedades termodinámicas seleccionadas son el volumen molar parcial a dilución infinita, la entalpía de dilución, los coeficientes osmóticos y de actividad, y la tensión superficial, ya que estas propiedades son muy sensibles al grado y naturaleza de la hidratación del soluto.

El volumen molar parcial a dilución infinita en solución acuosa de los α,ω -aminoácidos se determinó a partir de medidas de densidad por picnometría, las entalpías de dilución por medio de un microcalorímetro de flujo, los coeficientes osmóticos por medio del método isopiéstico, los

coeficientes de actividad se obtienen indirectamente a partir de los coeficientes osmóticos y la tensión superficial utilizando el método de volumen de gota.

Esta información entrará a complementar la que se tiene de éstos sistemas, buscando una mayor comprensión de las interacciones en solución acuosa de los α,ω -aminoácidos, pero considerando que los métodos de la termodinámica química tienen una seria limitante y es que dan información sobre las propiedades promedio del macrosistema, y son incapaces de dar información directa de la estructura microscópica del sistema [19].

Este proyecto hace parte de una serie de estudios del Grupo de Termodinámica Clásica de la Universidad Nacional de Colombia, Sede Bogotá, en la línea de investigación denominada “Estudio fisicoquímico de interacciones en solución acuosa”.

1. Estado del tema

1.1. Aspectos generales de las soluciones acuosas

El estudio de las propiedades termodinámicas de soluciones acuosas ha permitido dilucidar en gran medida los fenómenos responsables del comportamiento que presenta un amplio número de sistemas y se ha avanzado en el conocimiento acerca de las fuerzas intermoleculares responsables del comportamiento de las mezclas líquidas. Es conveniente resaltar que ***las propiedades termodinámicas de una solución dependen de las fuerzas intermoleculares que operan entre sus moléculas, de tal manera que para interpretar y correlacionar las propiedades termodinámicas de una solución, se hace necesario tener un entendimiento de la naturaleza de las fuerzas intermoleculares en solución*** [20].

Las propiedades de las soluciones pueden ser representadas en términos de tres contribuciones a la energía potencial total: Las interacciones solvente-solvente, soluto-solvente y soluto-soluto. La dependencia de la concentración de una propiedad es una “medida” de las interacciones soluto-soluto, mientras que la extrapolación a dilución infinita, de la misma propiedad, brinda información de las interacciones soluto-solvente [19]. En una solución diluida las propiedades son dominadas por aquellas del solvente, lo cual hace difícil la investigación experimental de la solvatación.

La estructura del agua es consecuencia de la asociación por puentes de hidrógeno, y aunque las interacciones por unión hidrógeno usualmente se consideran interacciones débiles, en el agua, cada molécula interactúa con otras cuatro moléculas por puentes de hidrógeno, lo que permite que se forme una estructura de tipo reticular, responsable de sus propiedades especiales y de su comportamiento característico. Aunque el tema de la estructura del agua ha sido y sigue siendo motivo de numerosas investigaciones, que han generado varios modelos estructurales teóricos y semiempíricos, ninguno de ellos ha podido hasta el momento explicar satisfactoriamente todos los cambios observados en sus propiedades. Es así como actualmente no existe un modelo capaz de interpretar el comportamiento de todas las propiedades termodinámicas, tanto del agua, como de

las soluciones acuosas. Aunque existen teorías semiempíricas que explican algunas propiedades, hay otras cuyo comportamiento no ha sido explicado totalmente, como el comportamiento de las soluciones acuosas de solutos apolares [21-26].

Las soluciones acuosas son convenientemente comprendidas en términos de las interacciones por puentes de hidrógeno, las interacciones electrostáticas y las fuerzas de dispersión de London.

Las soluciones de electrolitos son complejas, por el hecho de que el soluto en agua consiste de al menos dos especies distinguibles, y las interacciones coulómbicas de gran alcance características de los solutos iónicos tienden a enmascarar los efectos de hidratación de rango corto.

El comportamiento experimental de las propiedades termodinámicas de solutos apolares y de solutos con una región apolar importante en agua, ha dado la evidencia sobre otras interacciones asociadas a la presencia del agua como solvente: la hidratación hidrofóbica y la interacción o efecto hidrofóbico.

La hidratación hidrofóbica hace refiere a la interacción de solutos apolares o cadenas apolares de solutos mixtos con el agua. Para tratar de explicar este efecto se plantea que al introducir una molécula apolar, o que esté constituida por un residuo apolar importante, se produce una reducción de los grados de libertad de las moléculas de agua en la vecindad de la molécula apolar y una reducción en las velocidades de difusión de estas moléculas de agua, que se manifiesta en una alteración en la estructura del agua hacia una forma similar al hielo. Esta interacción está relacionada con el fortalecimiento o estructuración del agua y se produce por la no compensación entre los cambios entálpicos y entrópicos durante el proceso [19].

La interacción o efecto hidrofóbico se refiere a la tendencia a agregarse que presentan las especies no polares o moléculas de soluto con regiones apolares importantes en solución acuosa, dando lugar a la interacción soluto apolar-soluto apolar. Este tipo de interacción se considera dominado entrópicamente [21, 22, 24, 26].

El efecto hidrofóbico hace que se minimicen las interacciones desfavorables de los grupos o cadenas apolares con el agua. El efecto hidrofóbico es una fuerza efectiva que actúa para minimizar el área

superficial que las moléculas apolares exponen al agua, aunque según Kyte, la propiedad de una molécula que más fiablemente determina la magnitud del efecto hidrofóbico, es el número de enlaces carbono-hidrógeno que esta tenga, y no el área accesible de la superficie de sus regiones apolares [22]. El efecto hidrofóbico es consecuencia de las fuertes interacciones por puentes de hidrógeno entre las moléculas de agua, que son perturbadas por la inserción de un soluto no polar en el solvente [23, 24]; por lo tanto, el efecto hidrofóbico es parcialmente contrario del entrópicamente desfavorable proceso de hidratación hidrofóbica. Las funciones termodinámicas de exceso, tanto a dilución infinita, como a concentraciones mayores, sugieren que el fenómeno “gemelo” (de la hidratación hidrofóbica y el efecto hidrofóbico) refleja cambios estructurales en el agua, inducidos por las moléculas o residuos apolares. La competencia entre estos dos efectos juega un papel básico en biología y en muchas ramas de la tecnología; por ejemplo, el efecto hidrofóbico es reconocido actualmente como la contribución dominante en las interacciones responsables de la estabilidad *in vivo* de la mayoría de macromoléculas biológicas y del plegamiento de estructuras como membranas, subunidades complejas de enzimas, fagos y virus, y en algunos procesos como la formación de emulsiones y micelas, y el comportamiento reológico de soluciones concentradas [21].

Cuando se consideran soluciones diluidas de solutos polares, además de la hidratación hidrofóbica, son muy importantes las interacciones hidrofílicas entre los grupos polares y el agua, las cuales generalmente ocurren por puentes de hidrógeno. Al aumentar la concentración, las moléculas polares que contienen hidrógenos unidos a átomos electronegativos (como los alcoholes, los ácidos, las aminas y los aminoácidos) muestran una fuerte tendencia a asociarse unas con otras y solvatarse con moléculas que poseen átomos electronegativos accesibles. La mayoría de la información publicada sobre las interacciones soluto-agua (hidratación) está basada en evidencia experimental, y algunos métodos, como la difracción de neutrones, son herramientas poderosas para los estudios de la hidratación [21-26].

Las soluciones acuosas de solutos hidrofóbicos, que contribuyen a la formación de la estructura del agua, se caracterizan por que el término entrópico domina sobre la contribución entálpica. Este es el criterio termodinámico más general sobre hidrofobicidad y se representa como $|\Delta S| > |\Delta H|$. Otras propiedades de solución han sido usadas para caracterizar la hidratación hidrofóbica: el criterio más usado es el de Hepler de la segunda derivada del volumen molar parcial a dilución infinita con respecto a la temperatura $\partial^2 \bar{V}_2^0 / \partial T^2$. También se consideran los volúmenes molares parciales de

exceso negativos \bar{V}_2^E y la capacidad calorífica molar parcial de exceso positiva \bar{C}_2^E . Se observa además que la variación de las propiedades termodinámicas de las soluciones de solutos hidrofóbicos en agua con la concentración no es lineal y que esa dependencia es característica del rango de concentración estudiado, de la temperatura y de la longitud de cadena. Cuando la interacción dominante es la interacción hidrofílica, el término entálpico domina el comportamiento de la solución y se encuentra que se cumple la relación: $|\Delta S| < |\Delta H|$ [21].

Varios estudios, en especial los relacionados con propiedades volumétricas, señalan un aspecto interesante del comportamiento de las soluciones acuosas de solutos polares y apolares y es que sus propiedades termodinámicas pueden expresarse en términos de las propiedades de los grupos que constituyen las moléculas. Se ha encontrado que los volúmenes molares parciales tienen una correlación lineal con el número de átomos de carbono que conforman las moléculas de varias series homólogas y que esta contribución es aproximadamente constante. Hay varios métodos de cálculo de propiedades termodinámicas basados en la aditividad de grupos. Los más simples asumen que la contribución de los grupos metileno es independiente del grupo o los grupos polares constituyentes y en consecuencia debe ser igual en los distintos compuestos orgánicos [21, 24].

1.2. Algunas consideraciones sobre las propiedades termodinámicas de interés en este estudio

1.2.1. Volumen molar parcial a dilución infinita

El volumen molar parcial \bar{V}_i de una sustancia i se define como la derivada parcial del volumen total con respecto al número de moles de componente i , manteniendo constante P , T y las moles de los otros componentes, según la ecuación:

$$\bar{V}_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_{j \neq i}} \quad (1)$$

Donde V es el volumen de la solución y n_i las moles de la sustancia i .

\bar{V}_i depende de varios factores como la forma, el tamaño de la molécula de soluto y de las interacciones soluto-solvente y soluto-soluto. **La dependencia de ésta propiedad con la concentración da información de las interacciones soluto-soluto, mientras que el volumen molar parcial a dilución infinita da información sobre la hidratación del soluto y las interacciones soluto-solvente.**

1.2.2. Entalpía de dilución

A partir de determinaciones de entalpías de solución, y de dilución, se obtiene información importante sobre las interacciones entre moléculas de soluto y las interacciones soluto-solvente.

La teoría de McMillan-Mayer plantea que los métodos de expansión aplicados a los gases imperfectos pueden aplicarse a una solución líquida que es diluida con respecto a un

componente ("soluto"), con tal que la interacción entre moléculas de soluto sea de corto alcance. El modelo relaciona las propiedades termodinámicas de una mezcla soluto-solvente con las interacciones promedio entre moléculas del soluto en el solvente y permite separar los efectos que resultan de la interacción entre pares, tripletes e interacciones superiores. De acuerdo con la teoría, las propiedades de exceso pueden representarse mediante una ecuación expresada en series de potencias de la molalidad, donde los coeficientes, denominados coeficientes de interacción, representan la interacción entre pares, tripletes y cuádrupletes de moléculas, sucesivamente [25-27].

Usando el método propuesto por Desnoyers [28], el cambio de entalpía producido al diluir una solución de una concentración inicial m_i a una concentración final m_f está dado por:

$$\Delta H_{dil} = h_{xx}(m_f - m_i) + h_{xxx}(m_f^2 - m_i^2) + h_{xxxx}(m_f^3 - m_i^3) + \dots \quad (2)$$

Los coeficientes h_i , llamados coeficientes homotácticos, son parámetros ajustables. Debido a que estos parámetros dependen de las desviaciones a la idealidad y cambian según las interacciones presentes, h_{xx} se relaciona con la interacción entre pares de moléculas hidratadas de soluto, h_{xxx} con tríos de moléculas de soluto y así sucesivamente. ***La magnitud y el signo de estos coeficientes son reflejo de las interacciones soluto-soluto y usualmente la contribución de la interacción entre tres o más cuerpos es pequeña, comparada con la interacción de dos cuerpos. Por lo tanto, a partir de datos de entalpías de dilución, es posible obtener información acerca de las interacciones entre las moléculas hidratadas de soluto.***

1.2.3. Coeficientes osmóticos y de actividad

Uno de los métodos experimentales para la determinación de coeficientes de actividad es el método isopiéstico, el cual se basa en el uso del coeficiente osmótico del solvente para calcular los coeficientes de actividad de los solutos.

El coeficiente osmótico ϕ de un solvente en una solución se define como la relación entre la presión osmótica de una solución real y una ideal, según:

$$\phi = \frac{\pi(\text{real})}{\pi(\text{ideal})} = \frac{\ln a_1(\text{real})}{\ln a_1^{(m)}(\text{ideal})} = -\frac{1000 \ln a_1}{Mm_i} \quad (3)$$

Donde a_1 es la actividad del solvente, M es la masa molar del solvente y m_i es la sumatoria de la molalidad de todos los i solutos presentes.

La teoría de McMillan-Mayer es particularmente adecuada para aplicar a sistemas que se encuentran a temperatura y presión constante, con la molalidad como variable de composición, como ocurre en el equilibrio isopiéstico. Por ello, en una solución binaria, el coeficiente osmótico puede ser expresado como una expansión virial de las molalidades del soluto usando la siguiente ecuación:

$$(\phi - 1)RT = g_{xx}m + g_{xxx}m^2 + \dots \quad (4)$$

Los coeficientes de interacción g_{xx} , g_{xxx} y de orden mayor representan la contribución de las interacciones soluto-soluto entre pares, tripletes e interacciones de orden mayor de moléculas solvatadas de soluto en una solución binaria, respectivamente. Estos coeficientes son un reflejo de la magnitud de las respectivas interacciones entre las moléculas de soluto solvatadas [25, 29].

El coeficiente de actividad γ_i de un componente i se define como:

$$\gamma_i = \frac{a_i}{x_i} \quad (5)$$

El coeficiente de actividad determina el grado de divergencia del comportamiento de la sustancia i con respecto al comportamiento ideal o diluido ideal.

A partir del coeficiente de actividad es posible determinar la energía libre de Gibbs molar parcial de exceso:

$$\bar{g}_i^{-E} = RT \ln \gamma_i \quad (6)$$

Este valor mide la contribución de las interacciones entre el soluto y el solvente [21].

Es conveniente definir la actividad de forma que su valor sea igual a la fracción molar cuando la disolución es ideal, o, lo que es equivalente, que el coeficiente de actividad sea igual a la unidad. Dependiendo del modelo de solución adoptado los coeficientes de actividad deben normalizarse en formas diferente y por ello se han establecido dos sistemas de referencia, el primero basado en el modelo de la solución ideal o perfecta y el segundo basado en el modelo de solución ideal diluída.

Si los coeficientes de actividad se definen con referencia a una solución ideal la normalización para cada componente i es:

$$\gamma_i \rightarrow 1 \quad \text{Si} \quad x_i \rightarrow 1 \quad (7)$$

Puesto que esta normalización se cumple para soluto y solvente, se denomina criterio simétrico de normalización o referencia.

Si los coeficientes de actividad se definen con referencia a una solución diluida ideal la normalización es diferente para el solvente (1) y para el soluto (2):

$$\begin{aligned} \gamma_1 &\rightarrow 1 \quad \text{Si} \quad x_1 \rightarrow 1 \\ \gamma_2^* &\rightarrow 1 \quad \text{Si} \quad x_2 \rightarrow 0 \end{aligned} \quad (8)$$

Donde γ_2^* es el coeficiente de actividad del soluto en este sistema. Como el soluto y el solvente no están normalizados de la misma manera, se denomina criterio asimétrico de normalización [20].

Los coeficientes de actividad obtenidos en este trabajo se basan en el criterio asimétrico de normalización.

1.2.4. Tensión superficial

La tensión superficial de un líquido puro o solución hace referencia a una energía libre por unidad de área superficial, o puede también ser expresada como una fuerza por unidad de longitud. Esta energía libre de superficie representa el trabajo requerido para llevar las moléculas del interior del líquido puro o solución a la superficie. En forma matemática se expresa como:

$$G^s = \sigma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,P} \quad (9)$$

Donde G^s es la energía libre de superficie, o energía libre por unidad de área, σ es la tensión superficial y A es el área de superficie.

La tensión superficial es una propiedad que expresa la idea de que las fuerzas que actúan sobre las moléculas que están en la superficie de los líquidos no están balanceadas, a diferencia de lo que ocurre en el interior del líquido (Figura 1). Por lo tanto, ***esta propiedad es una manifestación de las fuerzas de atracción que mantienen unidas las moléculas en un líquido puro o solución y el análisis del comportamiento de la tensión superficial de soluciones, en función de la composición, da indicios importantes sobre la naturaleza y magnitud de las interacciones en solución*** [30].

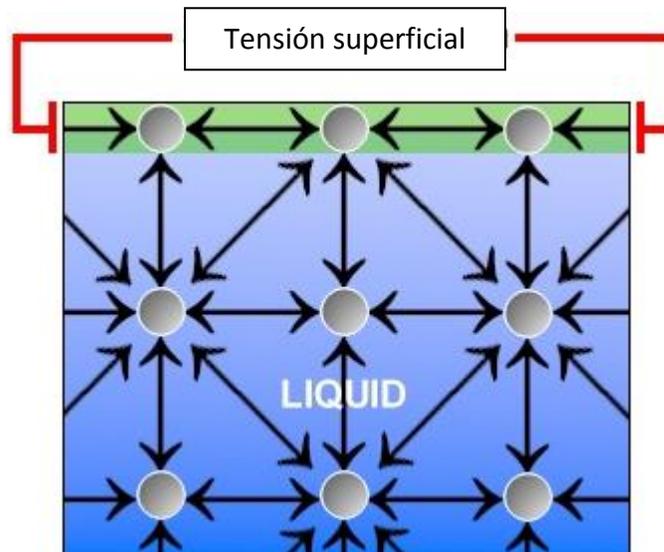


Figura 1. Diagrama esquemático de las fuerzas de atracción en un líquido. Ref. [30].

La ecuación más importante y útil para el análisis de la tensión superficial en sistemas de más de un componente es la ecuación de adsorción de Gibbs:

$$\Gamma = -\frac{a}{RT} \frac{d\sigma}{da} \quad (10)$$

Donde σ representa la tensión superficial y a es la actividad del soluto. El término Γ , exceso superficial por unidad de área, se entiende como el exceso de soluto en una sección transversal de 1 cm² de área superficial con respecto a las moles que deberían estar presentes en una región interna de la solución que contenga el mismo número de moles de solvente existentes en la sección de región superficial. En otras palabras, Γ puede ser tomada como la concentración bidimensional de soluto en una capa monomolecular ubicada en la superficie.

Los solutos apolares, que al ser adicionados al agua disminuyen la tensión superficial de ésta, tienden a concentrarse ligeramente en la interfase líquido – aire, y por lo tanto, su exceso superficial es positivo, mientras que los electrolitos, al ser adicionados al agua, provocan un aumento en la tensión superficial y tienden a disminuir su concentración en la interfase con respecto a la concentración en el seno de la solución y por lo tanto su exceso superficial es negativo.

1.3. Aspectos generales de los α,ω -aminoácidos en solución acuosa

1.3.1. Estructura

Los α,ω -aminoácidos existen en agua como zwitteriones, que contienen 2 grupos cargados opuestamente, carboxilo y amino, separados por una cadena no ramificada de grupos -CH₂-: H₃N⁺(CH₂)_nCOO⁻. El equilibrio en solución acuosa para este tipo de solutos está desplazado hacia la formación del ion dipolar, ya que para los α,ω -aminoácidos de cadena lineal el punto isoeléctrico se encuentra cerca del pH neutro [17]. La presencia de especies cargadas hace que se presente el fenómeno de electrostricción, que es la atracción que ejerce un ion sobre dipolos eléctricos, como es el caso de la molécula de agua. Puesto que el campo eléctrico alrededor del ion no es homogéneo y su magnitud decrece rápidamente al aumentar la distancia, los dipolos del agua se aglomeran en la

vecindad del ion, provocando una importante contracción del volumen de mezcla, conocida como el volumen de electrostricción. Para Bernal y Fowler la electrostricción es equivalente a la hidratación del ion en solución [31].

La presencia de una cadena apolar hace que el comportamiento de estos solutos no esté determinado únicamente por las especies cargadas y que en algunos aspectos se asemeje al de otros solutos mixtos, como alcoholes, aminas, amidas, ácidos carboxílicos, etc., y que el comportamiento de las propiedades de las soluciones acuosas de los aminoácidos dependa notoriamente de la longitud de la cadena hidrocarburo y de la posición de los grupos polares. Sin embargo, a diferencia de lo que se presenta con otros solutos que tienen una región apolar (donde los sustituyentes apolares provocan estructuración del agua alrededor de estos grupos), medidas basadas en el espectro Raman de soluciones acuosas de α,ω -aminoácidos con una corta distancia entre los grupos amino y carboxilo, sugieren que éstos solutos tienen un efecto muy pequeño sobre la red de puentes de hidrógeno de las moléculas de agua en soluciones acuosas diluidas, debido a la proximidad entre los grupos cargados [17].

La configuración más aceptada para las interacciones entre dos moléculas hidratadas de aminoácidos es aquella en la que el grupo amino positivo de un zwitterion interactúa con el grupo carboxilo negativo de la segunda (Figura 2), produciendo una perturbación en las esferas de hidratación, ya que tanto los grupos amino como los carboxilo son “disruptores” de la estructura del agua, en términos de su interacción con ella.

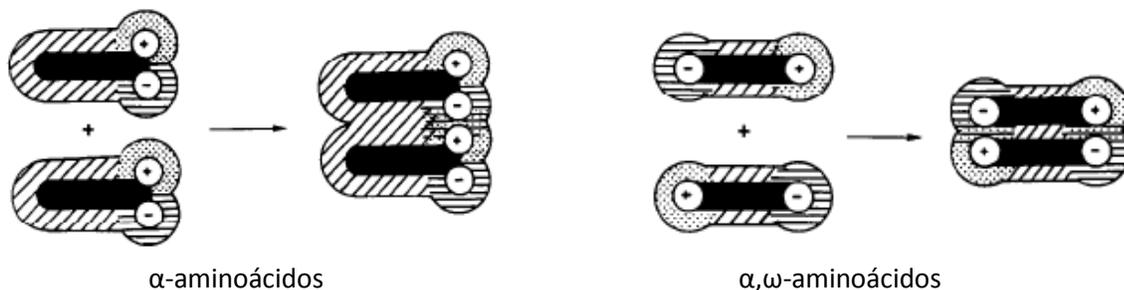


Figura 2. Representación esquemática de la interacción predominante entre 2 moléculas de aminoácidos en solución acuosa. Ref. [14].

Este tipo de interacciones electrostáticas ha hecho que algunos autores estimen que los aminoácidos no son el mejor modelo para la evaluación del efecto hidrofóbico [26]. Para el caso de los α -aminoácidos, los resultados muestran que si bien la interacción electrostática es muy importante, no alcanza a enmascarar los efectos debidos a la cadena apolar.

1.3.2. Solubilidad

La solubilidad de un soluto no iónico en agua es consecuencia del balance entre la hidratación hidrofílica y la hidratación hidrofóbica. Cuando esta última es dominante la solubilidad disminuye.

La solubilidad en agua de los α,ω -aminoácidos a diferentes temperaturas aumenta con longitud de cadena desde glicina (éste es considerado tanto un α -aminoácido como un α,ω -aminoácido), hasta el ácido 5-aminoheptanoico. A partir del ácido 6-aminoheptanoico la solubilidad disminuye con el aumento de la longitud de cadena y en el caso de los ácidos 7-aminoheptanoico y 8-aminooctanoico, sus solubilidades en agua son relativamente bajas. Los resultados muestran además que la solubilidad de los α,ω -aminoácidos es considerablemente mayor que la de los α -aminoácidos [18]. Una posible explicación para este comportamiento sería la sugerida por Taulier y Chalikian [10], según la cual los α,ω -aminoácidos con grandes cadenas alifáticas en solución acuosa podrían formar agregados. Otra posible explicación, es que las características de los efectos de hidratación en las soluciones de α,ω -aminoácidos se pueden determinar por la presencia de dos esferas de hidratación, cada una debida a los grupos cargados, como se muestra en la Figura 3, y que pueden solaparse cuando la molécula del α,ω -aminoácido es pequeña. En este caso el resultado es la exclusión de las moléculas de solvente y una "incompleta" hidratación de estas moléculas [3].

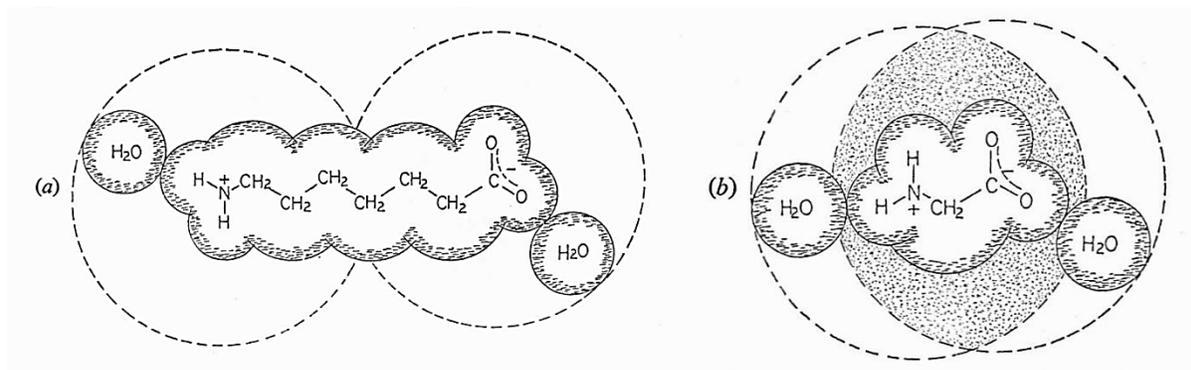


Figura 3. Esferas de hidratación para ácido 7-aminoheptanoico (a) y glicina (b). Ref. [3].

1.3.3. Volumen molar parcial a dilución infinita

La literatura muestra que los datos de volumen molar parcial a dilución infinita de los α,ω -aminoácidos en función del número de átomos de carbono de la cadena sigue un comportamiento lineal, hasta por lo menos el ácido 11-aminoundecanoico [1], según la figura 4, mostrando que el aporte del grupo $-\text{CH}_2-$ al volumen molar parcial a dilución infinita es aditivo. Este comportamiento se mantiene a otras temperaturas. La variación sugeriría que cada grupo $-\text{CH}_2-$ interactúa con el solvente independientemente de los demás grupos metileno [32].

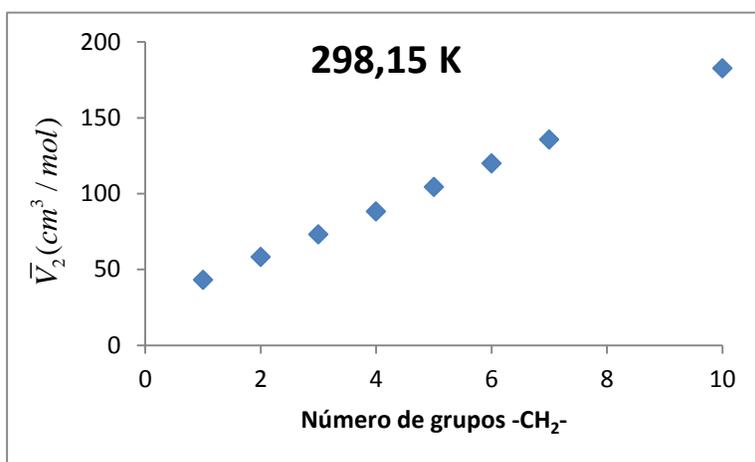


Figura 4. Volumen molar parcial a dilución infinita \bar{V}_2^0 en solución acuosa de α,ω -aminoácidos a 298,15K [1].

Al comparar los volúmenes molares parciales a dilución infinita de los α,ω -aminoácidos con las correspondientes hidroxamidas a 298,15K, Cabani et al. [5], reportan valores promedio para las contribuciones volumétricas de $18,5 \pm 0,4 \text{ cm}^3/\text{mol}$ y Shahidi y Farell [3] de $16,2 \pm 0,6 \text{ cm}^3/\text{mol}$ para el volumen de electrostricción. La contribución a la electrostricción de los grupos amino y carboxilo se ha estimado en $14,5 \pm 1,7 \text{ cm}^3/\text{mol}$ y $4,5 \pm 0,6 \text{ cm}^3/\text{mol}$, respectivamente [33]. Con base a estos valores de electrostricción, se ha propuesto que cuando los extremos cargados están separados por 5 o 6 grupos metileno, éstos grupos cargados no interfieren entre sí con la hidratación del resto de la molécula.

A partir de los valores de volumen molar parcial a dilución infinita y asumiendo un modelo en el que puede considerarse como la suma del volumen geométrico de la molécula de soluto y de los cambios

producidos en el solvente por su interacción con el soluto, Chalikian y colaboradores [1] obtienen los volúmenes de interacción de los α,ω -aminoácidos en agua. Los resultados se presentan en la Figura 5.

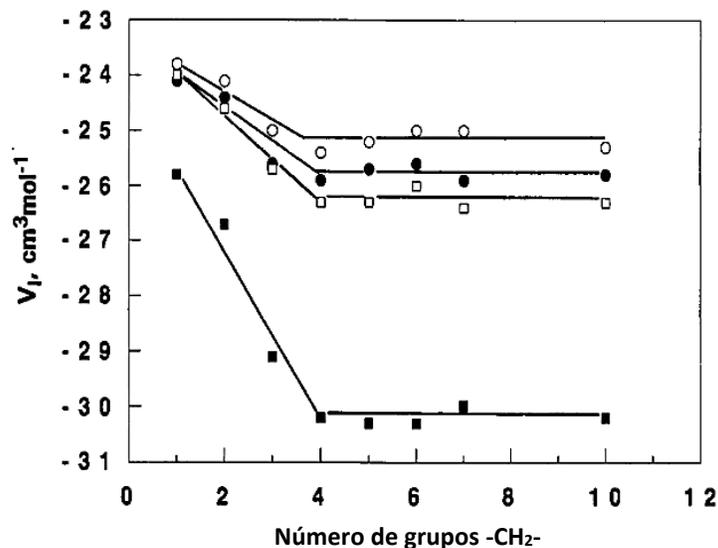


Figura 5. Volumen de interacción de α,ω -aminoácidos a 18 (○), 25 (●), 40 (□), y 55 °C (▪).

Esta figura muestra como el volumen de interacción, V_I , es aproximadamente constante después del ácido 5-aminopentanoico. Según los autores, este resultado es consistente con un modelo en el cual los grupos cargados no interfieren el uno con el otro sus esferas de hidratación cuando éstas se encuentran separadas por al menos 4 grupos $-\text{CH}_2-$. Este número es más bajo que el valor de 5 reportado por Cabani et al. [5] y el valor de 6 reportado por Shahidi y Farrell [3]. Los resultados de volumen de interacción obtenidos estarían de acuerdo con el comportamiento de solubilidad encontrado en literatura recientemente [18].

1.3.4. Entalpías de dilución

La información calorimétrica de las soluciones acuosas de α,ω -aminoácidos a temperaturas diferentes de 298,15 K es muy escasa y en particular, para el caso de las entalpías de dilución a temperaturas diferentes de 298,15 K no se encuentran datos en literatura.

A partir de las entalpías de dilución a 298,15K de las soluciones acuosas del ácido 3-aminopropanoico, del ácido 4-aminobutanoico, del ácido 6-aminohexanoico [14] y del ácido 5-aminopentanoico [34], se ha mostrado que los coeficientes entálpicos de interacción h_{xx} tienen valores positivos. Según la literatura, el valor positivo puede ser atribuido a interacciones dominantes de los grupos apolares frente a los polares en las interacciones soluto-soluto en presencia de agua.

Según la figura 6 se aprecia que los valores de los coeficientes entálpicos aumentan con la longitud de cadena y según los autores este comportamiento probablemente indicaría que estos solutos tienden a asociarse. Un efecto similar, pero menos pronunciado, se observa para los coeficientes de energía libre.

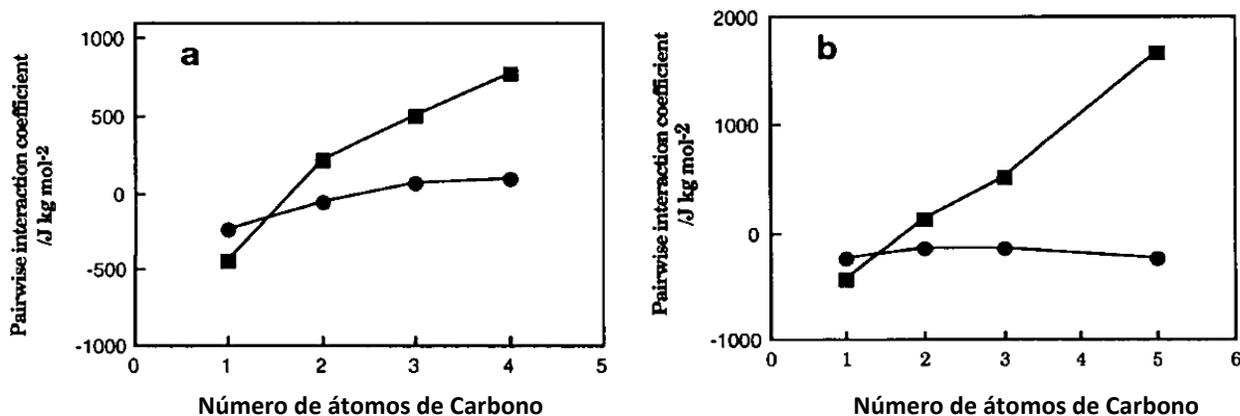


Figura 6. Dependencia de los coeficientes pares de energía libre (●) y entálpicos (■) sobre el número de átomos de carbono en la cadena hidrocarbonada para: (a) α -aminoácidos y (b) α,ω -aminoácidos. [14].

1.3.5. Coeficientes osmóticos y de actividad

En la figura 7 se muestran los coeficientes de actividad a 298,15 K para algunos α,ω -aminoácidos reportados en literatura, obtenidos a partir del método isopiético. A bajas concentraciones los coeficientes de actividad disminuyen a medida que aumenta la longitud de cadena, pero la tendencia cambia a concentraciones superiores [16].

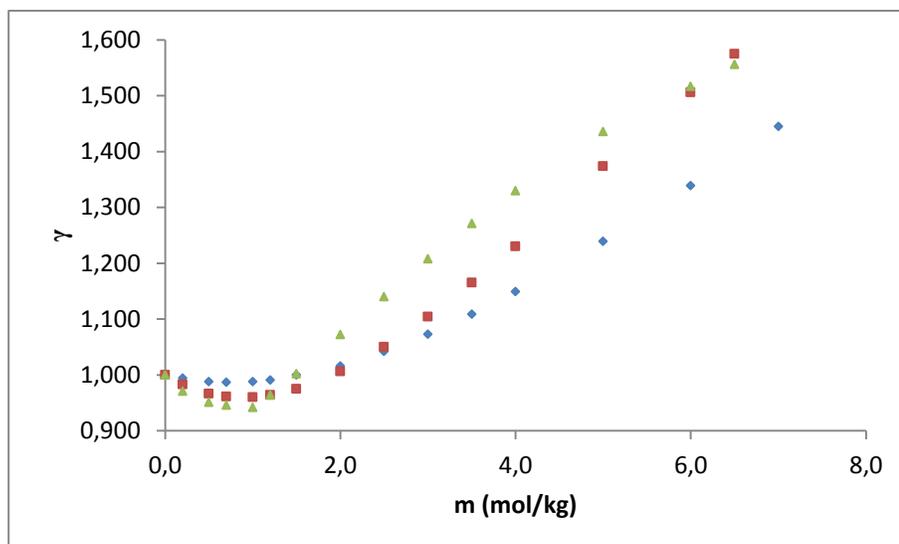


Figura 7. Coeficientes de actividad de ácido 3-aminopropanoico (◆); ácido 4-aminobutanoico (■); y ácido 6-aminohexanoico (▲) a 298,15K. Ref. [16].

Según los autores, este comportamiento es un reflejo del balance de interacciones que como solutos mixtos tienen estos compuestos. En el estudio no se hace un análisis de las interacciones soluto-soluto en términos de los coeficientes de interacción g_{xx} . En literatura no se encuentran datos de coeficientes de actividad para los α,ω -aminoácidos a temperaturas diferentes de 298,15 K.

Los valores de los coeficientes de interacción g_{xx} para el caso de la glicina, reportados en otro trabajo, se presentan en la Tabla 1 [35]. Los resultados muestran como al aumentar la temperatura los coeficientes también aumentan, reflejando una repulsión neta y un incremento del efecto ejercido por el grupo $-\text{CH}_2-$. Lo cual está de acuerdo con el comportamiento descrito por Kozak y colaboradores [26], quienes establecieron que las interacciones hidrofóbicas son más estables con el aumento de temperatura.

Para el caso del ácido 3-aminopropanoico, ácido 4-aminobutanoico y del ácido 6-aminohexanoico a 298,15 K, se muestra que los coeficientes de interacción entre pares no tienen un comportamiento claro al incrementar la longitud de la cadena apolar. De los valores negativos de los coeficientes se puede concluir que las interacciones electrostáticas entre estos aminoácidos tienen un efecto dominante [14, 36].

Tabla 1. Coeficientes de interacción de energía libre de glicina en agua [35].

T (K)	g_{xx} (J Kg mol ⁻²)	Rango de molalidad (mol Kg ⁻¹)
288,15	-602 ± 20	0,2174 – 1,1942
293,15	-399 ± 2	0,2074 – 1,2987
298,15	-201 ± 10	0,2274 – 1,1397
303,15	-164 ± 3	0,2030 – 1,0451

1.3.6. Tensión superficial

La literatura, en relación a la tensión superficial de soluciones acuosas de α,ω -aminoácidos, es muy escasa y a temperaturas diferentes de 298,15K es inexistente. Un estudio previo acerca del comportamiento de la tensión superficial en función de la concentración molar de las soluciones acuosas de glicina y β -alanina (ácido 3-aminopropanoico), muestra que las curvas presentan pendientes positivas, como se aprecia en la Figura 8 [37]. Según la ecuación de adsorción de Gibbs, esto indicaría que estos solutos son negativamente adsorbidos en la interfase líquido-vapor. Para el ácido ϵ -aminocaproico (ácido 6-aminohexanoico) la situación sería la contraria, con base a su pendiente negativa. Estudios recientes mostraron que por lo menos para el caso de los ácidos α -aminobutírico, α -aminocaproico y ϵ -aminocaproico la dependencia de la tensión superficial con concentración no es lineal en toda su extensión, situación diferente a la mostrada en la Figura 8 [17, 38].

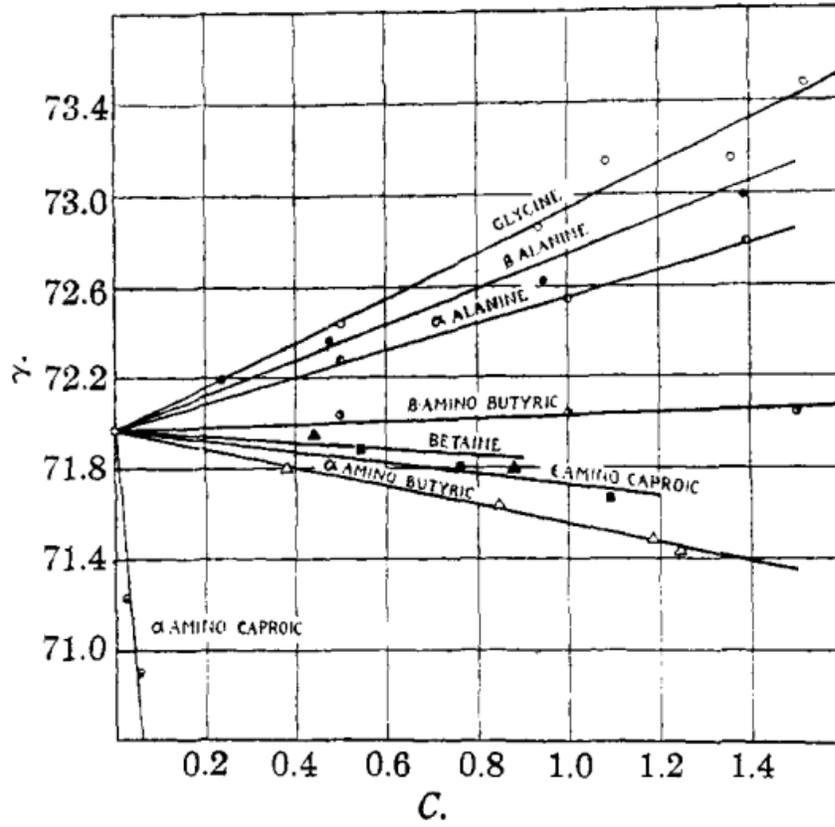


Figura 8. Tensión superficial de soluciones acuosas de aminoácidos a 298,15 K. Ref. [37].

2. Propiedades volumétricas

2.1. Sistemas y condiciones experimentales

Para preparar las soluciones acuosas se utilizaron los siguientes α,ω -aminoácidos: ácido 3-aminopropanoico (Merck 100,0%), ácido 4-aminobutanoico (Merck 99,0%), ácido 5-aminopentanoico (Aldrich 97,9%) y ácido 6-aminohexanoico (Merck 99,2%), los cuales se utilizaron después de colocarse en un desecador sobre CaCl_2 , durante al menos 48 horas a temperatura ambiente. Los porcentajes de pureza corresponden a lo reportado en los respectivos certificados de análisis.

El agua fue doblemente destilada, según las recomendaciones de literatura [39], obteniéndose agua con una conductividad inferior a $1,5 \mu\text{S/m}$. Se usó además agua recién destilada para eliminar gases disueltos.

Las soluciones se prepararon por pesada utilizando una balanza analítica Mettler AT261, con una sensibilidad de 10^{-5} g en el rango inferior a 60 g y 10^{-4} g entre 60 g y 200 g. Para cada α,ω -aminoácido se eligieron entre 8 y 10 concentraciones a cada temperatura. Las temperaturas seleccionadas fueron 293,15 K; 298,15 K; 303,15 K y 308,15 K.

Estas mismas condiciones se utilizaron para las determinaciones experimentales en las entalpías de dilución, los coeficientes osmóticos y la tensión superficial.

2.2. Determinación de densidades y de volúmenes molares parciales

Los volúmenes molares parciales se determinaron a partir de medidas de densidad de cada una de las soluciones acuosas de los α,ω -aminoácidos teniendo en cuenta lo siguiente:

En una mezcla binaria el volumen molar de mezcla, V_m , se expresa en términos de las fracciones molares x_i y los volúmenes molares parciales \bar{V}_i , según la ecuación:

$$V_m = \bar{V}_1 x_1 + \bar{V}_2 x_2 \quad (T, P \text{ cte}) \quad (11)$$

Por lo anterior, el volumen molar parcial del soluto \bar{V}_2 , se puede calcular a partir de la siguiente relación:

$$\bar{V}_2 = V_m + (1 - x_2) \left(\frac{\partial V_m}{\partial x_2} \right)_{T,P} \quad (12)$$

Los volúmenes molares de mezcla de las soluciones se determinan experimentalmente a partir de medidas de densidad, obtenidas para cada solución, a las temperaturas establecidas y presión constante.

$$V_m = \frac{x_1 M_1 + x_2 M_2}{\rho} \quad (13)$$

En la ecuación M_1 y M_2 son las masas molares del solvente (1) y soluto (2), x_1 y x_2 son las fracciones molares y ρ es la densidad de la solución. Para determinar la derivada parcial en la ecuación (12) se ajustaron los valores de V_m en función de x_2 a un polinomio de segundo orden y se determina el valor de la pendiente a cada una de las concentraciones. El volumen molar parcial a dilución infinita del soluto \bar{V}_2^0 , se obtiene por extrapolación de la curva de volumen molar parcial en función de fracción molar, ajustada por mínimos cuadrados.

Para la determinación de las densidades se utilizaron picnómetros de capilar de cuello largo tipo Wood-Brusie con un volumen cercano a 50 cm³ (Figura 9).



Figura 9. Picnómetro de capilar de cuello largo tipo Wood-Brusie.

La temperatura se mantuvo constante mediante un termostato con un control de temperatura de $\pm 0,01$ K. El registro de temperatura se realizó con un termómetro calibrado contra un termómetro certificado por el NIST.

La calibración de los picnómetros se llevó a cabo utilizando agua a cada temperatura. Para ello se pesaron los picnómetros desocupados, luego se llenaron con agua y se colocaron en el termostato sobre un soporte fijo a las temperaturas seleccionadas y después de alcanzar el equilibrio térmico y ajustar el nivel, se pesaron hasta obtener resultados reproducibles.

A partir de esta información y de los datos reportados en literatura para la densidad del agua se determinó el volumen de los picnómetros utilizando la siguiente ecuación:

$$V_p = \frac{m_{agua}}{\rho_{agua}} \quad (14)$$

Donde V_p es el volumen del picnómetro, m_{agua} es la masa del agua presente en el picnómetro y ρ_{agua} es la densidad del agua reportada en literatura.

Con los picnómetros calibrados y siguiendo el mismo procedimiento se determinó la densidad de las soluciones a cada una de las temperaturas establecidas. Los valores de densidad fueron obtenidos como el promedio de dos mediciones independientes.

La forma como se determina la incertidumbre de los valores obtenidos se incluye en el anexo A. Las incertidumbres en la determinación de las densidades en ningún caso es mayor a $\pm 5 \times 10^{-5} \text{ g/cm}^3$ y la incertidumbre estimada para el volumen molar parcial del soluto es inferior a $\pm 0,05 \text{ cm}^3/\text{mol}$.

Los valores de densidad del agua de literatura, volumen de los picnómetros, densidades, volúmenes molares de mezcla y volúmenes molares parciales experimentales de los α,ω -aminoácidos en solución acuosa, a cada temperatura, se incluyen en el anexo B.

2.3. Efecto de la concentración y la temperatura sobre las propiedades volumétricas

Los volúmenes molares parciales obtenidos para los α,ω -aminoácidos en solución acuosa a las temperaturas seleccionadas se presentan en la figura 10. A las temperaturas seleccionadas el cambio en el volumen molar parcial con fracción molar es lineal en el rango de concentración considerado. Las pendientes de las curvas de volumen molar parcial en función de la concentración son positivas para los tres aminoácidos más pequeños. Para el ácido 6-aminohexanoico, el cual tiene una cadena hidrocarbonada más grande y así una importante superficie apolar expuesta al solvente, la pendiente se hace muy pequeña e incluso negativa a baja temperatura.

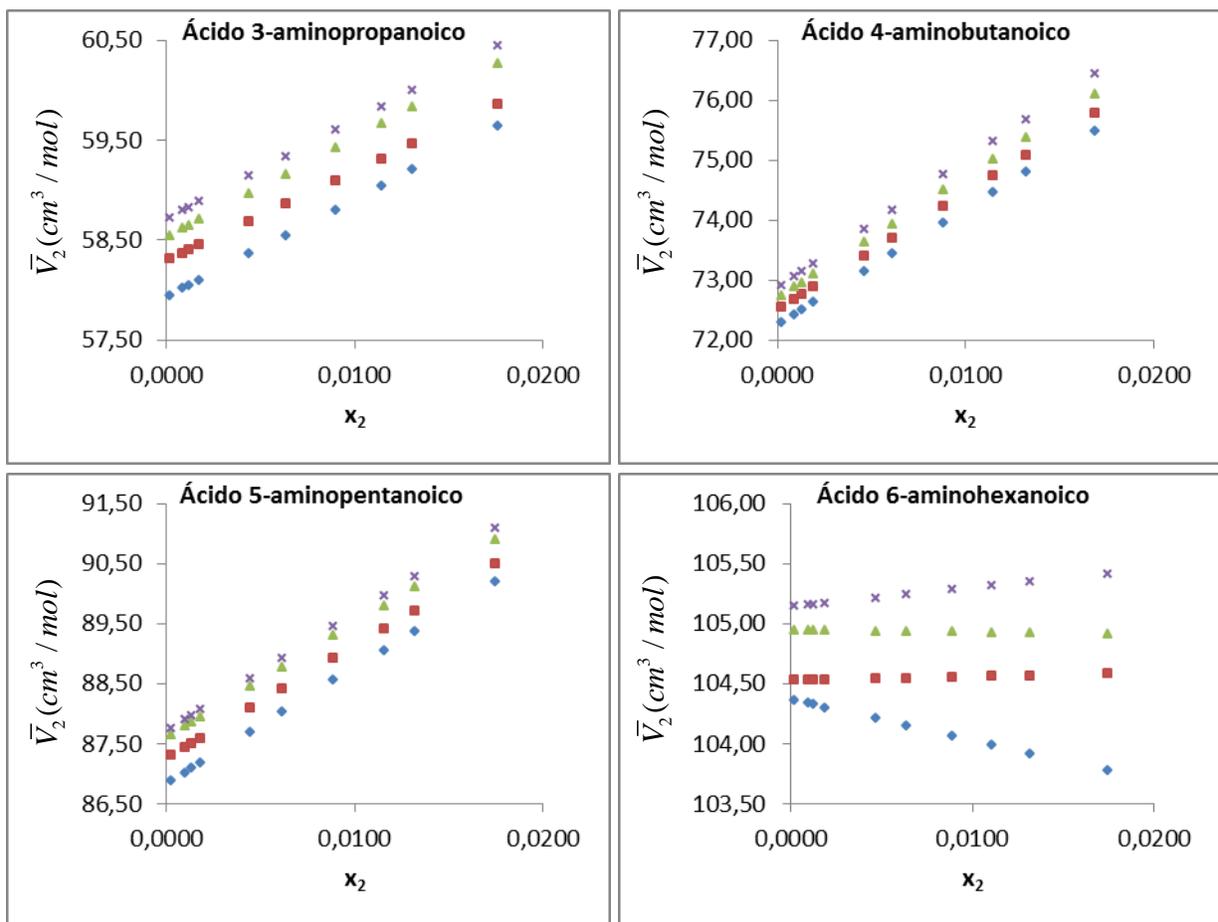


Figura 10. Volumen molar parcial de α,ω -aminoácidos en solución acuosa a 293,15 K (\blacklozenge), 298,15K (\blacksquare), 303,15 K (\blacktriangle) y 308,15 K (\times).

Lo anterior sugiere que para los aminoácidos de menor tamaño las interacciones polares entre moléculas de soluto serían más fuertes con el aumento de concentración, mientras que para el ácido 6-aminohexanoico ese efecto no es tan marcado. El volumen molar parcial se hace ligeramente mayor al aumentar la temperatura, aunque el efecto es pequeño; esto indicaría que las interacciones soluto-soluto en presencia de agua se ven poco afectadas por la variación de temperatura en el rango considerado. Este comportamiento volumétrico es similar al observado en estudios previos para soluciones acuosas de α -aminoácidos [40].

El volumen molar parcial a dilución infinita se obtuvo por extrapolación de los volúmenes molares parciales a concentración cero. Los resultados se presentan en la tabla 2, junto con algunos valores de literatura.

Tabla 2. Volúmenes molares parciales a dilución infinita de α,ω -aminoácidos en solución acuosa (cm^3/mol).

α,ω -aminoácido	293,15 K	298,15 K	303,15 K	308,15 K
Ácido 3-aminopropanoico	57,94 ^a	58,30. ^a 58,54. ^b 57,9. ^c 58,20. ^d 58,6. ^e 58,72. ^f 58,26. ^g 58,41. ^h	58,54 ^a	58,72. ^a 58,85. ⁿ 59,06. ^o 60,9. ^m 59,25 ^p
Ácido 4-aminobutanoico	72,27 ^a	72,52. ^a 73,5. ⁱ 73,3. ^j 73,1. ^c 73,17. ^d 73,21. ^h	72,72; ^a 71,2 ^m	72,89. ^a 74,18. ^o 71,6 ^m
Ácido 5-aminopentanoico	86,85 ^a	87,27. ^a 87,58. ^k 88,01. ^l 87,33. ^d 87,86 ^h	87,62 ^a	87,73. ^a 88,32 ^o
Ácido 6-aminohexanoico	104,37 ^a	104,53. ^a 104,02. ^k 103,9. ^c 104,22 ^h	104,95 ^a	105,15. ^a 104,88 ^q

^a Este trabajo, ^b Ref. [41], ^c Ref. [9], ^d Ref. [12], ^e Ref. [42], ^f Ref. [43], ^g Ref. [44], ^h Ref. [45], ⁱ Ref. [3], ^j Ref. [7], ^k Ref. [4], ^l Ref. [46], ^m Ref. [47], ⁿ Ref. [48], ^o Ref. [13], ^p Ref. [49], ^q Ref. [2].

Cuando se comparan los valores se encuentra un buen acuerdo entre los resultados obtenidos y los valores de literatura. No se encontraron valores publicados a 293,15 K y la información es muy escasa a 303,15 K.

A la misma temperatura los volúmenes molares parciales a dilución infinita de los α,ω -aminoácidos, en solución acuosa, son más pequeños que los correspondientes valores de literatura para los α -aminoácidos que se muestran en la Tabla 3. Esto sugiere que las interacciones polares soluto-solvente son más fuertes para los α,ω -aminoácidos en comparación con los α -aminoácidos.

Tabla 3. Volúmenes molares parciales a dilución infinita de α -aminoácidos en solución acuosa (cm^3/mol).

α -aminoácido	293,15 K	298,15 K	303,15 K	308,15 K
Ácido 2-aminopropanoico	60,01	60,48	60,63	60,96
Ácido 2-aminobutanoico	74,98	75,64	75,89	76,20
Ácido 2-aminopentanoico	91,03	91,77	92,21	92,68
Ácido 2-aminohexanoico	106,88	107,58	108,22	108,26

Ref. [45].

Con el fin de analizar el efecto de longitud de cadena en el volumen molar parcial, se correlacionaron los volúmenes molares parciales a dilución infinita en función del número de átomos de carbono. Se encuentra que a cada temperatura el volumen molar parcial a dilución infinita es una función lineal del número de átomos de carbono de la cadena hidrocarbonada. Estos resultados muestran que los volúmenes molares parciales a dilución infinita pueden ser descritos en términos de contribuciones de grupo, según un método simple de aditividad, basado en la dependencia de esta propiedad con el número de átomos de carbono o el número de grupos metileno. Según Hakin, el número de átomos de carbono es aproximadamente equivalente al número de grupos metileno [50, 51]; de acuerdo con este razonamiento el volumen molar parcial a dilución infinita puede ser representado por la siguiente ecuación:

$$\bar{V}_2^0 = \bar{V}_2^0(NH_3^+, COO^-) + n\bar{V}_2^0(CH_2) \quad (15)$$

Donde n representa el número de grupos metileno, $\bar{V}_2^0(CH_2)$ y $\bar{V}_2^0(NH_3^+, COO^-)$, son las contribuciones volumétricas de los grupos metileno y de los grupos (amino + carboxilo), al volumen molar parcial del aminoácido, respectivamente. El comportamiento del volumen molar parcial en función del número de grupos metileno, a 298,15 K, se muestra en la Figura 11. En ella se incluye información de literatura de glicina [40]. Este mismo comportamiento es observado a las otras temperaturas de interés. Los valores para las contribuciones de grupo para los α,ω -aminoácidos se presentan en la tabla 4 y para efectos de comparación se incluyen los valores reportados en literatura para los α -aminoácidos.

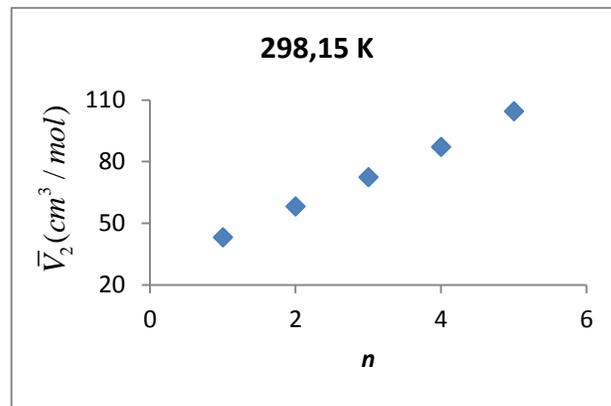


Figura 11. Efecto de la longitud de cadena sobre el volumen molar parcial a dilución infinita en solución acuosa de α,ω -aminoácidos de cadena lineal a 298,15K.

Tabla 4. Contribuciones volumétricas de los grupos metileno, y amino-carboxilo al volumen molar parcial a dilución infinita de α,ω -aminoácidos y α -aminoácidos en solución acuosa (cm³/mol).

T (K)	$\bar{V}_2^0(CH_2)$		$\bar{V}_2^0(NH_3^+, COO^-)$	
	α -aminoácidos	α,ω -aminoácidos	α -aminoácidos	α,ω -aminoácidos
293,15	15,93 ^b	15,39 ^a	27,16 ^b	26,50 ^a
298,15	16,00. ^b 15,8 ^c	15,34. ^a 15,7. ^d 15,3 ^e	27,78 ^b	26,95 ^a
303,15	16,08 ^b	15,41 ^a	27,45 ^b	27,01 ^a
308,15		15,41 ^a		27,18 ^a

^a Este trabajo, ^b Ref. [41], ^c Ref. [52], ^d Ref. [1], ^e Ref. [9].

El comportamiento de las contribuciones volumétricas refleja lo observado en el caso de los volúmenes molares parciales. Las contribuciones para los α,ω -aminoácidos son considerablemente más pequeñas que las contribuciones para los mismos grupos en el caso de α -aminoácidos.

El efecto de la temperatura sobre los volúmenes molares parciales a dilución infinita de las soluciones acuosas de los α,ω -aminoácidos es muy pequeño. Los volúmenes molares parciales a dilución infinita se incrementan ligeramente con temperatura y lo mismo se observa para las contribuciones de grupo. Un comportamiento similar ha sido reportado también para las contribuciones de grupo en el caso de α -aminoácidos en agua [53].

Teniendo en cuenta que las variaciones están muy cercanas a la incertidumbre experimental, se considera que en el rango de temperatura entre 293,15 y 308,15 K se puede asumir que las contribuciones volumétricas pueden expresarse como el valor promedio de los datos. De acuerdo con lo anterior, la contribución de los grupos metileno es 15,39 cm³/mol y 26,91 cm³/mol para los grupos cargados.

Los volúmenes molares parciales a dilución infinita en función de temperatura se ajustaron a un polinomio de segundo orden para determinar las expansibilidades molares parciales a dilución infinita, \bar{E}_2^0 , según la ecuación:

$$\bar{E}_2^0 = \left(\frac{\partial \bar{V}_2^0}{\partial T} \right)_P \quad (16)$$

Las expansibilidades molares parciales a dilución infinita calculadas a 298,15 K son 0,0606; 0,0452; 0,0753 y 0,0532 cm³/mol K, para el ácido 3-aminopropanoico, ácido 4-aminobutanoico, ácido 5-aminopentanoico y ácido 6-aminohexanoico, respectivamente. En todos los caso las expansibilidades son positivas y comparables con los valores 0,0572 y 0,038 cm³/mol K publicados en literatura para ácido 3-aminopropanoico y ácido 4-aminobutanoico [7]. Estos valores son muy pequeños y su magnitud está dentro de la incertidumbre experimental.

2.4. El volumen molar parcial a dilución infinita y la teoría de la partícula escalonada

La teoría de la partícula escalonada, desarrollada originalmente para partículas esféricas, ha sido extendida para describir las propiedades termodinámicas de soluciones acuosas de solutos de diferentes formas. Esta teoría considera que el volumen molar parcial a dilución infinita puede ser representado como la suma de varias contribuciones [54], según la siguiente ecuación:

$$\bar{V}_2^0 = V_c + V_i + \beta_{TO}RT \quad (17)$$

En ella V_c representa el volumen de la cavidad formada en el solvente, V_i es el volumen de interacción, que representa el cambio en el volumen del solvente debido a la hidratación de los grupos polares o cargados, β_{TO} es el coeficiente de compresibilidad isotérmica del solvente, R es la constante de los gases ideales y T la temperatura absoluta. El término $\beta_{TO}RT$ es el componente ideal del volumen molar parcial que resulta del movimiento de las moléculas a lo largo de sus grados de libertad translacionales.

El volumen de la cavidad se representa comúnmente como la suma de dos términos: el volumen correspondiente al centro o núcleo "core" molecular V_M (el cual es impenetrable por el solvente) y el volumen vacío o libre V_L alrededor de las moléculas de soluto, requerido para el movimiento térmico. V_M se asume que es igual al volumen de van der Waals V_w , calculado a partir de las contribuciones de grupo según el método propuesto por Bondi [55-59]:

$$V_c = V_M + V_L \quad (18)$$

$$V_M \approx V_w \quad (19)$$

Para el caso de los aminoácidos, el volumen de interacción está estrechamente asociado al efecto de electrostricción debido a las interacciones electrostáticas entre los grupos cargados y el agua. Para el caso de los α,ω -aminoácidos el volumen de la cavidad formada en el solvente puede ser determinado siguiendo la aproximación propuesta por Chalikian para solutos no esféricos [1]:

$$V_c = V_w + B_1 A_w + B_2 A_w^{1/2} + B_3 \quad (20)$$

A_w es el área superficial de van der Waals calculada según el método de Bondi. B_1 y B_2 son parámetros ajustables que pueden ser determinados a partir de la gráfica de la diferencia entre el volumen molar parcial a dilución infinita y el volumen de van der Waals en función del área superficial de van der Waals; esta información se adjunta en las tabla 5 y 6.

La Tabla 5 muestra las contribuciones al volumen y al área superficial de van der Waals calculadas para los grupos constituyentes de los α,ω -aminoácidos según el método de Bondi y la Tabla 6 los volúmenes y áreas superficiales de van der Waals respectivas.

Tabla 5. Contribuciones de grupo al volumen y al área superficial de van der Waals.

Grupo	V_w (cm ³ /mol)	$A_w \times 10^9$ (cm ² /mol)
-CH ₂	10,23	1,35
-C=O	11,7	1,60
-OH	8,04	1,46
-NH ₂	10,54	1,74

Ref. [55].

Tabla 6. Volumen y área superficial de van der Waals calculados para los α,ω -aminoácidos a partir del método de contribución de Bondi.

α,ω -aminoácido	V_w (cm ³ /mol)	$A_w \times 10^9$ (cm ² /mol)	$\bar{V}_2^0 - V_w$ (cm ³ /mol)			
			293,15K	298,15K	303,15K	308,15K
Ácido 3-aminopropanoico	50,52	7,50	7,42	7,78	8,02	8,20
Ácido 4-aminobutanoico	60,75	8,85	11,52	11,77	11,97	12,14
Ácido 5-aminopentanoico	70,98	10,20	15,87	16,29	16,64	16,75
Ácido 6-aminohexanoico	81,21	11,55	23,16	23,32	23,74	23,94

Según Chalikian B_2 es 0 para los solutos aquí considerados y B_3 se determina a partir de la teoría de la partícula escalonada [1, 54, 57]. La tabla 7 muestra los valores para los coeficientes B_1 y B_3 a las temperaturas consideradas en este trabajo.

Tabla 7. Coeficientes B_1 y B_3 para α,ω -aminoácidos.

T (K)	293,15	298,15	303,15	308,15
$B_1 \times 10^{-9}$ (cm)	3,82	3,79	3,84	3,84
B_3 (cm ³ /mol)	0,7	0,6	0,5	0,5

Los volúmenes de van der Waals, las áreas superficiales y los coeficientes obtenidos fueron usados para calcular los volúmenes de cavidad, que se presentan en la tabla 8. Se encuentra que el volumen de la cavidad formada en el solvente por los α,ω -aminoácidos se incrementa cuando el área superficial aumenta y no muestra una clara dependencia con temperatura.

Tabla 8. Volumen de cavidad para α,ω -aminoácidos (cm³/mol).

α,ω -aminoácido	293,15 K	298,15 K	303,15 K	308,15 K
ácido 3-aminopropanoico	79,90	79,53	79,83	79,76
ácido 4-aminobutanoico	95,29	94,87	95,24	95,18
ácido 5-aminopentanoico	110,68	110,22	110,66	110,59
ácido 6-aminohexanoico	126,06	125,56	126,07	126,00

Con los valores de la tabla 8 y los coeficientes de compresibilidad isotérmica del agua de literatura, los cuales se adjuntan en el anexo B, se determinan los volúmenes de interacción soluto-solvente a partir de la ecuación (17).

La tabla 9 presenta los valores encontrados para el volumen de interacción a las temperaturas consideradas. La tendencia general muestra que se hace más negativo con el incremento del área superficial y el número de grupos metileno para ácido 3-aminopropanoico, ácido 4-aminobutanoico y ácido 5-aminopentanoico, sugiriendo que las interacciones soluto-solvente se hacen más fuertes a medida que se aumenta la longitud de cadena. Se observa que para éstos α,ω -aminoácidos el efecto hidrofóbico de la cadena hidrocarbonada disminuye debido al fuerte efecto de electrostricción de los grupos cargados. La variación del volumen de interacción con el aumento de la longitud de cadena para esta serie de solutos está de acuerdo con la información de espectroscopia Raman [17] y solubilidad [18].

El comportamiento es diferente para el ácido 6-aminohexanoico, confirmando el comportamiento observado experimentalmente para los volúmenes molares parciales. En este caso, si bien el volumen de interacción sigue siendo negativo, la magnitud es inferior, incluso al volumen del ácido 3-aminopropanoico. Una explicación posible al comportamiento que presenta el ácido 6-aminohexanoico es que sea consecuencia de la formación de puentes de hidrógeno intramoleculares entre los grupos cargados, con lo cual disminuiría el área superficial expuesta al solvente.

Tabla 9. Volumen de interacción para α,ω -aminoácidos (cm³/mol).

α,ω -aminoácido	293,15 K	298,15 K	303,15 K	308,15 K
Ácido 3-aminopropanoico	-23,08	-22,35 (-24,4)	-22,42	-22,18
Ácido 4-aminobutanoico	-24,14	-23,48 (-25,6)	-23,65	-23,43
Ácido 5-aminopentanoico	-24,94	-24,07 (-25,9)	-24,16	-24,00
Ácido 6-aminohexanoico	-22,81	-22,15 (-25,7)	-22,25	-21,99

Los valores en paréntesis son tomados de Ref. [1].

Para todos los aminoácidos considerados en este trabajo, el volumen de interacción aparentemente tiene una ligera tendencia a ser menos negativo con el aumento de temperatura. Una posible explicación de este comportamiento sería que las interacciones soluto-solvente se ven desfavorecidas por el aumento de temperatura. Un comportamiento similar a diferentes temperaturas ha sido publicado por Chalikian para α,ω -aminoácidos en relación al efecto del aumento de la longitud de cadena [1].

Los resultados presentados en este capítulo se encuentran publicados en literatura [60].

3. Entalpías de dilución

3.1. Determinación de las entalpías de dilución

La calorimetría de flujo permite la determinación de los cambios energéticos que ocurren en procesos que involucran mezclas líquidas.

Las medidas calorimétricas se realizaron a través de un microcalorímetro de flujo LKB 10700-1, Bromma/Sweden (Figura 12). El calorímetro trabaja bajo el principio de celdas gemelas, con la unidad calorimétrica localizada en un termostato de aire, en el cual se tienen dos celdas de mezcla. Adicionalmente el equipo está conectado a un termostato externo (Thermo Scientific Neslab RTE7) que se ajusta 5 grados por debajo de la temperatura del instrumento.

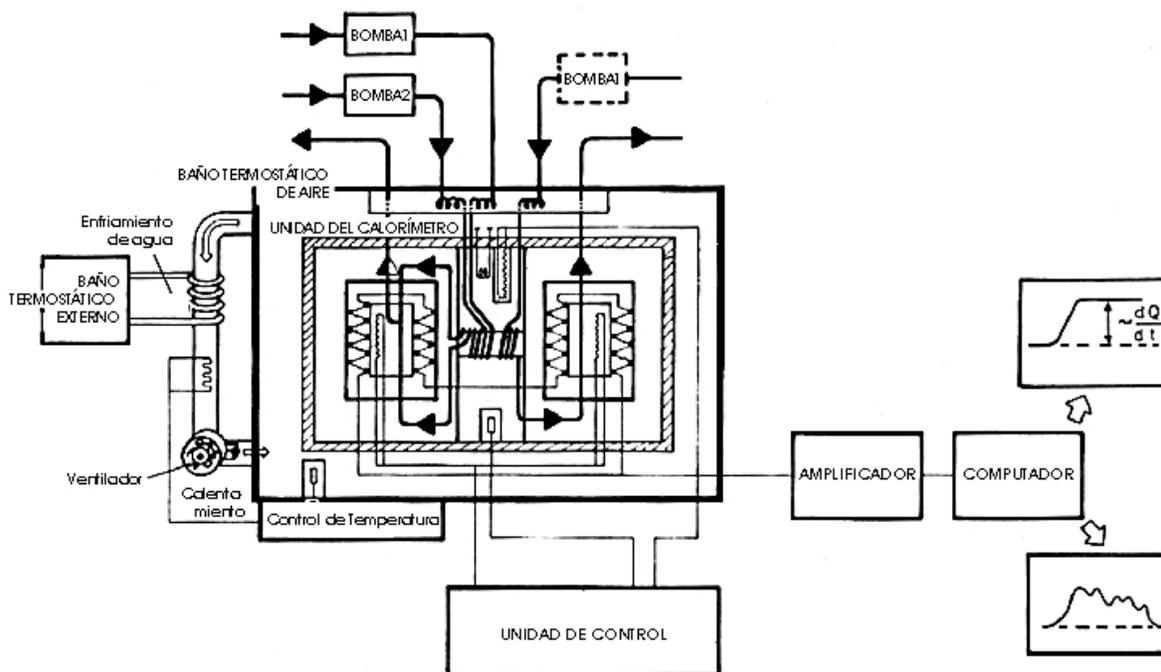


Figura 12. Diagrama esquemático del microcalorímetro de flujo LKB 10700-1 [61].

En el experimento se bombean dos líquidos (agua y solución acuosa del α,ω -aminoácido) por medio de bombas peristálticas, con una velocidad de flujo previamente determinada y el proceso de mezcla ocurre en el interior de la celda calorimétrica. Los líquidos se hacen fluir a través de bobinas termostataadas de modo que alcanzan la temperatura de equilibrio antes de mezclarse en la espiral. Ajustando la velocidad de flujo del agua y de la solución, se logra que el flujo de calor se disipe antes de que la mezcla salga de la espiral. El calor absorbido o liberado en la celda causa una diferencia de temperatura, la cual se manifiesta como una diferencia de voltaje, que es proporcional al flujo de calor producido en el proceso. El voltaje es registrado utilizando un multímetro Hewlett Packard 34401A, que mide hasta 1000 V con resolución de 6 dígitos y una precisión de 0,002 %, conectado a un computador que presenta el resultado por unidad de tiempo.

La estabilidad de la línea base se determina midiendo el cambio de potencial registrado al dejar fluir agua sin aplicar trabajo eléctrico. Esta línea base debe tener valores muy pequeños de voltaje, para de esta forma poder determinar pequeños cambios en el flujo de calor del proceso.

La calibración del calorímetro implica determinar la constante de calibración ε del instrumento por el método eléctrico. Para ello, se genera un flujo de calor dentro de la celda calorimétrica suministrando diferentes valores de corriente desde una unidad de control a cada una de las temperaturas de trabajo, según la ecuación:

$$I^2R = \varepsilon E_{cal} \quad (21)$$

Conociendo la resistencia interna del calorímetro, R , que tiene un valor de 50,0136 ohm, la intensidad de corriente suministrada, I , y la señal eléctrica producida en el proceso de calibración, E_{cal} , se determina la constante del calorímetro, a cada una de las temperaturas seleccionadas, a partir de la pendiente de la gráfica de I^2R vs. E_{cal} . En el anexo C se incluyen las gráficas y las constantes de calibración del calorímetro obtenidas.

Teniendo la constante de calibración del calorímetro es posible determinar las entalpías de dilución por mol de soluto según:

$$\Delta H_{dil} = \frac{\varepsilon E_{dil}}{F_{sol}} \quad (22)$$

$$F_{sol} = \frac{F_{sln} m_i}{1000 + m_i M} \quad (23)$$

En las ecuaciones E_{dil} es la diferencia de potencial debida al proceso de dilución, F_{sol} (mol/s) y F_{sln} (g/s) son los flujos de soluto y solución, respectivamente. m_i es la molalidad inicial del soluto antes del proceso de dilución, y M es la masa molar del soluto. La molalidad final m_f se calcula según:

$$m_f = \frac{1000 F_{sol}}{\left(F_a + F_{sln} - \frac{F_{sln} m_i M}{1000 + m_i M} \right)} \quad (24)$$

Donde F_a es el flujo de agua (g/s).

La calibración de la velocidad de flujo se realiza mediante dos bombas peristálticas que controlan el flujo de sustancia en el calorímetro. Para determinar los flujos se pesa inicialmente cierta cantidad de líquido (agua y solución) y se deja fluir a través del calorímetro durante un determinado tiempo, al final del cual se vuelve a pesar el líquido. Este proceso se realizó 4 veces para cada una de las bombas a las temperaturas de interés.

Los resultados experimentales para las entalpías de dilución de las soluciones acuosas de los solutos de interés a las temperaturas de trabajo, las molalidades iniciales y finales, y los resultados en la determinación de los flujos se incluyen en el anexo C. En todos los casos la incertidumbre calculada para las entalpías de dilución es menor a $0,1 \text{ J mol}^{-1}$. El método de cálculo de la incertidumbre se incluye en el Anexo A.

3.2. Entalpías de dilución y coeficientes de interacción

La Figura 13 muestra el comportamiento de las entalpías de dilución de ácido 3-aminopropanoico, ácido 4-aminobutanoico, ácido 5-aminopentanoico y ácido 6-aminohexanoico en agua a 293,15 K, 298,15 K, 303,15 K y 308,15 K en función del cambio de molalidad Δm . Para todos los sistemas estudiados y a todas las temperaturas, la dilución de los α,ω -aminoácidos en agua es un proceso exotérmico.

Las pendientes de las curvas de entalpía de dilución con concentración han sido relacionadas con la hidratación hidrofóbica. En este caso, en la región muy diluida, el comportamiento de las entalpías de dilución con respecto al cambio de molalidad Δm es lineal y las pendientes límites experimentales de las entalpías de dilución son negativas, como se aprecia en la tabla 10.

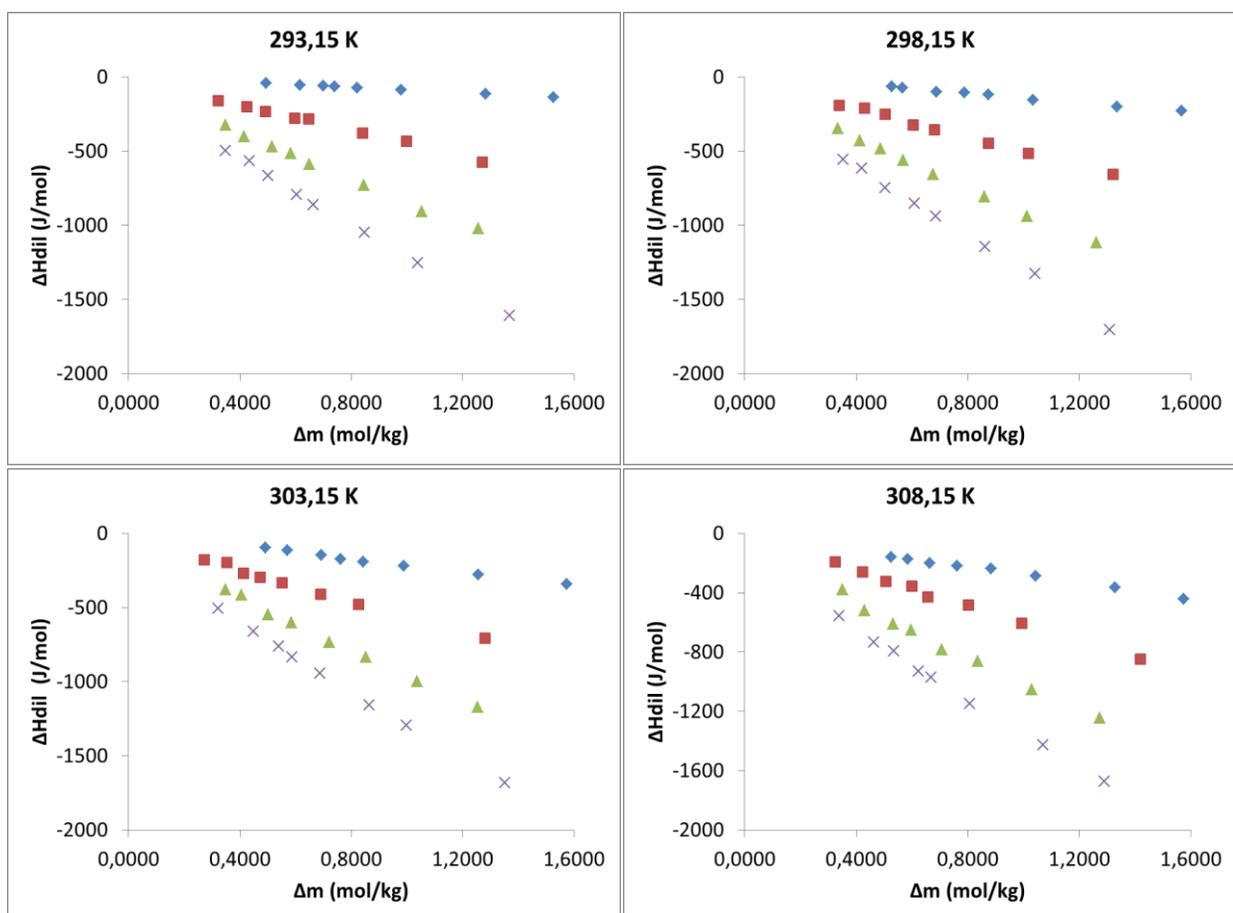


Figura 13. Entalpías de dilución de soluciones acuosas de ácido 3-aminopropanoico (\blacklozenge), ácido 4-aminobutanoico (\blacksquare), ácido 5-aminopentanoico (\blacktriangle) y ácido 6-aminohexanoico (\times).

Tabla 10. Pendientes de la curva de ΔH_{dil} vs. Δm (J kg/mol²).

α,ω -aminoácido	293,15 K	298,15 K	303,15 K	308,15 K
Ácido 3-aminopropanoico	-89	-144	-219	-281
Ácido 4-aminobutanoico	-451	-510	-578	-609
Ácido 5-aminopentanoico	-861	-934	-979	-1040
Ácido 6-aminohexanoico	-1230	-1338	-1320	-1384

A temperatura constante se observa como la pendiente límite es más negativa a medida que se aumenta la longitud de cadena, sugiriendo que los solutos interactúan con el agua principalmente a través de los grupos cargados y siguiendo un comportamiento similar al que se observa con otros solutos polares como polioles y ácidos carboxílicos [62, 63].

Los coeficientes de interacción h_{xx} fueron obtenidos ajustando los datos experimentales de las entalpías de dilución por mínimos cuadrados mediante la ecuación (2). Los coeficientes de interacción obtenidos en este trabajo, a cada temperatura, son presentados en la tabla 11, incluyendo algunos valores reportados en literatura. Se observa que los coeficientes de interacción entre pares son mucho mayores que los coeficientes de interacción entre tripletes, y los últimos no siguen una tendencia clara. Debido a la incertidumbre en los valores de los coeficientes de orden superior, el análisis se limita solo a los coeficientes de interacción entre pares.

El signo y magnitud de los coeficientes homotácticos de interacción entre pares son una consecuencia de la interacción de la región de solvatación hidrofóbica y la región de solvatación hidrofílica entre moléculas de soluto y ha sido interpretado como el resultado de diferentes contribuciones que describen los efectos relacionados con: (i) la interacción polar-polar entre los grupos amino y carboxilo fuertemente hidratados que pueden participar en puentes de hidrógeno y tienen una contribución negativa a h_{xx} . (ii) el efecto endotérmico debido a la deshidratación parcial de las capas de solvatación caracterizado por una contribución positiva a h_{xx} . (iii) interacciones hidrofóbicas que involucran cadenas apolares caracterizadas por una contribución positiva a h_{xx} [62-67].

Tabla 11. Coeficientes entálpicos viriales de interacción entre α,ω -aminoácidos en solución acuosa.

T (K)	$h_{xx} (J \text{ kg} / \text{mol}^2)$	$h_{xxx} (J \text{ kg}^2 / \text{mol}^3)$	$h_{xx} (J \text{ kg} / \text{mol}^2)$	$h_{xxx} (J \text{ kg}^2 / \text{mol}^3)$
	Ácido 3-aminopropanoico		Ácido 4-aminobutanoico	
293,15	83 ± 1	4 ± 1	473 ± 16	-17 ± 12
298,15	128 ± 7, (139 ^a)	11 ± 5, (10 ^a)	542 ± 14, (528 ^a)	-25 ± 10, (-22 ^a)
303,15	217 ± 9	2 ± 6	635 ± 17	-19 ± 12
308,15	287 ± 6	-7 ± 5	652 ± 16	-60 ± 12
	Ácido 5-aminopentanoico		Ácido 6-aminohexanoico	
293,15	987 ± 18	-100 ± 14	1406 ± 23	-132 ± 17
298,15	1085 ± 9, (1241 ^b)	-123 ± 7, (-359 ^b)	1527 ± 52, (1662 ^a)	-150 ± 40, (-370 ^a)
303,15	1131 ± 18	-122 ± 14	1558 ± 24	-184 ± 18
308,15	1228 ± 31	-152 ± 24	1683 ± 28	-239 ± 22

^a Ref. [14], ^b Ref. [34].

Los resultados señalan que los coeficientes de interacción entre pares, h_{xx} , entre las moléculas de soluto en solución acuosa, son positivos para los α,ω -aminoácidos estudiados a todas las temperaturas, lo cual, puede ser atribuido al dominio de las contribuciones endotérmicas debidas al efecto combinado de la deshidratación parcial de las capas de solvatación y la interacción de las cadenas apolares en presencia de agua, sobre las interacciones entre grupos polares que se caracterizan por una contribución exotérmica.

Se observa que el valor del coeficiente aumenta cuando tanto el área superficial hidrofóbica accesible y la temperatura aumentan, reflejando una repulsión neta entre el soluto y el solvente y un incremento del efecto de los grupos $-\text{CH}_2-$. El comportamiento con longitud de cadena es similar al observado para otros solutos con una cadena alquílica [67, 68], y la variación con temperatura estaría de acuerdo con el comportamiento descrito por Kozak et al., quienes establecieron que las interacciones hidrofóbicas son más estables con el aumento de la temperatura [26].

Cuando los coeficientes de interacción entre pares para los α,ω -aminoácidos son comparados con los valores de literatura de los α -aminoácidos, se observa que siguen un comportamiento similar al observado para los α -aminoácidos [14, 69], según la tabla 12. Los resultados muestran que el cambio en el coeficiente de interacción entálpico está relacionado con la posición relativa de los grupos polares. La glicina presenta un coeficiente negativo y los valores se vuelven positivos para la alanina y aumentan con la longitud de cadena. El valor reportado para la alanina es considerablemente mayor que el obtenido para el ácido 3-aminopropanoico (β -alanina).

Tabla 12. Coeficientes entálpicos de interacción de aminoácidos de cadena lineal en solución acuosa a 298,15 K.

Aminoácido	$h_{xx} (J \text{ kg} / \text{mol}^2)$
Glicina	-424
Ácido 2-aminopropanoico	217 \pm 0
Ácido 3-aminopropanoico	128 \pm 7
Ácido 2-aminobutanoico	505 \pm 5
Ácido 4-aminobutanoico	542 \pm 14
Ácido 2-aminopentanoico	767 \pm 50
Ácido 5-aminopentanoico	1085 \pm 9
Ácido 2-aminohexanoico	-----
Ácido 6-aminohexanoico	1527 \pm 52

Varios estudios han determinado que las propiedades termodinámicas de compuestos orgánicos en agua pueden ser expresadas en términos de la contribución de los grupos constituyentes de los átomos en la molécula, como se mencionó en el caso de las propiedades volumétricas. Varios métodos empíricos de aditividad de grupo han sido desarrollados para calcular las contribuciones de grupo y estimar las interacciones soluto-soluto en soluciones acuosas. Un esquema simple de contribuciones de grupo ha sido usado para predecir propiedades termodinámicas como volúmenes y capacidades caloríficas, el cual está basado en la dependencia de la propiedad con el número de átomos de carbono o el número de grupos metileno y la suposición que cada grupo metileno interactúa con el solvente independientemente de los otros grupos metileno y su contribución es independiente de los grupos polares presentes en la molécula [70-72].

En este estudio se muestra que a todas las temperaturas consideradas los coeficientes de interacción aumentan con el número de grupos metileno. A partir de la gráfica de los coeficientes entálpicos de interacción en función del número de átomos de carbono de la cadena alquílica se obtienen los valores de la contribución de los grupos metileno, $h_{xx}(CH_2)$ y de los grupos cargados, $h_{xx}(COO^-, NH_3^+)$. Estos valores se muestran en la Tabla 12.

A todas las temperaturas, la contribución de los grupos metileno a los coeficientes entálpicos de interacción entre pares es aditiva, como se ha observado para otros solutos polares. Esta tiene un valor positivo como el que se espera para la interacción entre grupos hidrofóbicos y la contribución de los grupos polares que pueden participar en interacciones por puentes de hidrógeno es negativa.

Tabla 13. Contribuciones de grupo a los coeficientes entálpicos de interacción para α,ω -aminoácidos en agua.

T (K)	$h_{xx}(CH_2), (J \text{ kg} / \text{mol}^2)$	$h_{xx}(COO^-, NH_3^+), (J \text{ kg} \text{ mol}^2)$
293,15	448	-832
298,15	474	-838
303,15	452	-696
308,15	476	-705

Los resultados reflejan bien el efecto de incrementar la longitud de la cadena alquílica sobre el comportamiento de la hidratación hidrofóbica de los α,ω -aminoácidos. Ellos muestran que el efecto de las interacciones directas entre grupos polares de un par de moléculas de aminoácido se debilita cuando el número de grupos metileno aumenta, sugiriendo que las interacciones hidrofóbicas son fortalecidas con el incremento de la longitud de cadena. Las contribuciones de grupo no muestran una clara tendencia cuando la temperatura aumenta en el rango de temperatura usado en este trabajo.

Los resultados presentados en este capítulo se encuentran publicados en literatura [73].

4. Coeficientes osmóticos y de actividad

4.1. Determinación de los coeficientes osmóticos y de actividad

Los coeficientes osmóticos se determinaron por medio del método isopiético, que significa igual compresibilidad o igual presión [74]. La determinación por éste método, se basa en que cuando se colocan en una cámara vacía dos o más soluciones de solutos no volátiles en un mismo solvente, la solución de mayor presión de vapor destila sobre la de menor presión de vapor hasta alcanzar el equilibrio y en todas se tenga la misma presión de vapor y actividad del solvente.

Cuando se alcanza el equilibrio entre una solución problema y una de referencia, y conociendo las concentraciones de equilibrio y los coeficientes osmóticos de soluciones de referencia, se determinan los coeficientes osmóticos de la solución problema. La utilización de este método, requiere conocer previamente los coeficientes osmóticos de la sustancia usada como referencia [75, 76]. Por esta razón, se usa generalmente como referencia para soluciones acuosas el NaCl, ya que se encuentran disponibles en literatura una amplia cantidad de datos de muy buena precisión de coeficientes osmóticos para temperaturas desde el punto de congelación de las soluciones hasta 373,15 K [77-79].

En el equilibrio se cumple que:

$$vm\phi = v_r m_r \phi_r \quad (25)$$

Donde m y ϕ son la molalidad y el coeficiente osmótico, v es el número estequiométrico de especies en solución y el subíndice r se refiere a la sustancia de referencia.

El conocimiento del coeficiente osmótico del solvente en la solución permite la determinación de los coeficientes de actividad del soluto.

La celda isopiástica múltiple utilizada en este trabajo ha sido descrita anteriormente [76, 80-82]. El equipo utilizado para la determinación se muestra en la figura 14.

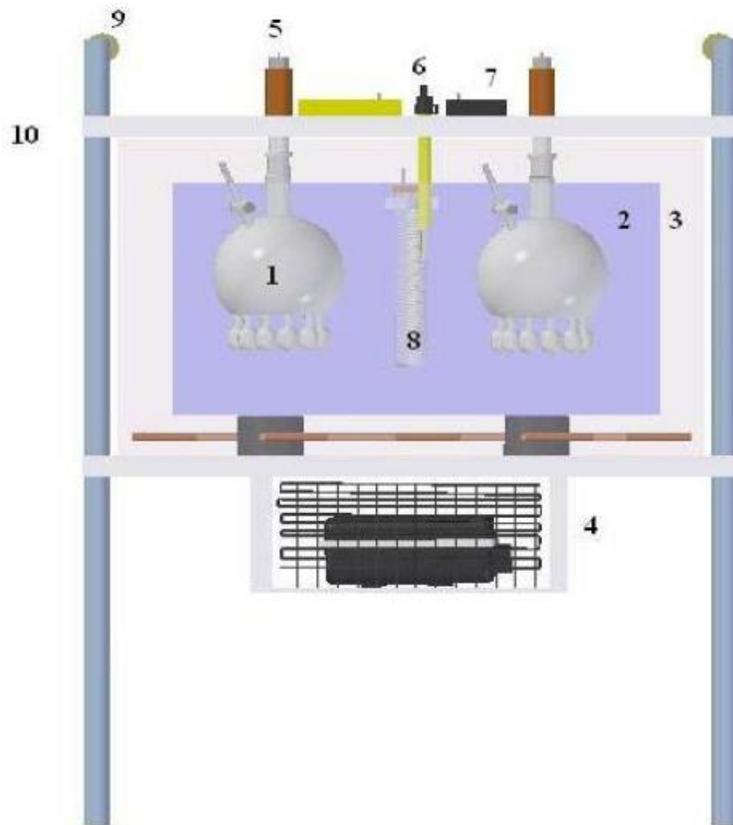


Figura 14. Equipo isopiástico para la determinación de los coeficientes osmóticos: 1. Celdas isopiásticas, 2. Termostato principal, 3. Pre-termostato, 4. Sistema de enfriamiento, 5. Motor, 6. Termómetro de control, 7. Relevo de temperatura, 8. Resistencia, 9. Soporte, 10. Cubierta. Ref. [83].

Se colocan en un baño termostatado, a las temperaturas de interés, dos celdas isopiásticas que tienen cada una 14 balones para las muestras. En cada celda se colocan 3 soluciones de NaCl que se usan como referencia, 3 soluciones de KCl que se usan como control y las soluciones por duplicado de cada uno de los 4 α,ω -aminoácidos. En cada caso se utiliza cerca de 2 g de solución. Después de hacer vacío a cada una de las celdas, las soluciones que inicialmente tienen una mayor presión de vapor destilarán sobre las de menor presión de vapor, hasta que se haya alcanzado el equilibrio y todas tengan la misma presión de vapor. Para reducir los tiempos de equilibrio, cada una de las celdas está acoplada a un motor, que las hace girar constantemente y en cada uno de los balones de las muestras se coloca un agitador magnético, que permite agitación constante de cada una de las soluciones. Los tiempos de equilibrio se determinan experimentalmente utilizando las soluciones

más diluidas, encontrándose 21 días a 298,15 K, 14 días a 303,15 K, 10 días a 308,15 K y 7 días a 313,15 K, con un control de temperatura de $\pm 0,01$ K. Debido a que para temperaturas menores de 298,15 K los tiempos de equilibrio son muy grandes, de un mes o más, se decidió hacer determinaciones a 313,15 K y no a 293,15 K.

La concentración de equilibrio se determina conociendo las masas de soluto pesadas inicialmente y, por gravimetría, la masa final de cada una de las soluciones en el equilibrio.

El coeficiente osmótico en la solución de referencia, en este caso NaCl, se determina utilizando la ecuación de Archer-Pitzer [75], por lo tanto, despejando de la ecuación (25), se obtiene ϕ , tanto en las soluciones de KCl como en las soluciones de los solutos de interés.

Los coeficientes de actividad de los α,ω -aminoácidos, en el sistema asimétrico de referencia y en la escala de molalidad, se determinan a partir de los coeficientes osmóticos experimentales, según la ecuación:

$$\ln \gamma_2^* = \phi - 1 + \int_0^m \frac{\phi - 1}{m} dm \quad (26)$$

Los coeficientes de actividad de KCl se determinan según:

$$\ln \gamma_2^* = \phi - 1 + 2 \int_0^{m^{1/2}} \frac{\phi - 1}{m^{1/2}} dm^{1/2} \quad (27)$$

En el anexo D se presentan las concentraciones de equilibrio, los coeficientes osmóticos y los coeficientes de actividad obtenidos para el NaCl y el KCl a las temperaturas de interés.

Para verificar la validez de los resultados obtenidos se interpolan los coeficientes de actividad de KCl experimentales a las concentraciones reportadas en literatura y de esta forma se comparan los valores.

El método de cálculo de la incertidumbre en la determinación de los coeficientes osmóticos y de los coeficientes de actividad se adjunta en el anexo A. Las incertidumbres en la determinación de los coeficientes osmóticos en ningún caso es mayor a $\pm 3,0 \times 10^{-4}$ y para el caso de los coeficientes de actividad se estima en $\pm 5,0 \times 10^{-4}$.

4.2. Coeficientes de actividad de KCl

En la tabla 13 se muestran los coeficientes de actividad de KCl obtenidos por interpolación, así como de literatura a 298,15 K, y en la tabla 14 se muestra la misma información a las otras temperaturas de interés.

Tabla 14. Coeficientes de actividad de KCl a 298,15 K.

m (mol/kg)	γ^*	γ^a	γ^b	γ^c	γ^d
0,1000	0,7682	0,7687	0,7687	0,766	0,768
0,2000	0,7130	0,7175	0,7171	0,715	0,717
0,3000	0,6827	0,6868	0,6867	0,684	0,687
0,4000	0,6622	0,6652	0,6649	0,662	0,665
0,5000	0,6470	0,6490	0,6481	0,646	0,649
0,6000	0,6351	0,6364	0,6372	0,633	0,636
0,7000	0,6252	0,6262		0,623	0,626
0,8000	0,6162	0,6178		0,615	0,617

* Este trabajo, ^a Ref. [83], ^b Ref. [80], ^c Ref. [79], ^d Ref. [84].

Tabla 15. Coeficientes de actividad de KCl a 303,15 K, 308,15 K y 313,15 K.

m (mol/kg)	303,15 K			308,15 K		313,15 K
	γ^*	γ^a	γ^b	γ^*	γ^a	γ^*
0,1000	0,7638	0,7773	0,7671	0,7826	0,7782	0,7686
0,2000	0,7059	0,7254	0,7150	0,7282	0,7272	0,7196
0,3000	0,6805	0,6944	0,6821	0,6967	0,6971	0,6908
0,4000	0,6596	0,6730	0,6594	0,6749	0,6761	0,6703
0,5000	0,6442	0,6569	0,6434	0,6585	0,6604	0,6547
0,6000	0,6334	0,6443	0,6323	0,6458	0,6479	0,6425
0,7000	0,6243	0,6341		0,6358	0,6377	0,6326
0,8000	0,6163	0,6258		0,6282	0,6292	0,6245

* Este trabajo, ^a Ref. [83], ^b Ref. [85].

A 298,15 K se observa buena coincidencia entre los coeficientes de actividad de KCl con los datos de literatura, pero no se observa una tendencia clara con temperatura para los coeficientes de actividad de KCl obtenidos. No se encontraron datos en literatura para los coeficientes de actividad de KCl en agua a 313,15 K.

4.3. Concentraciones de equilibrio, coeficientes osmóticos y coeficientes de actividad en soluciones de α,ω -aminoácidos

En las tablas 15-18 se presenta la información obtenida experimentalmente para los α,ω -aminoácidos y en la figura 15 se muestran los coeficientes de actividad de los α,ω -aminoácidos obtenidos a partir de los coeficientes osmóticos. La dependencia de los coeficientes de actividad de los α,ω -aminoácidos con la concentración muestra a todas las temperaturas un comportamiento complejo.

Inicialmente los coeficientes disminuyen a medida que aumenta la molalidad hasta alcanzar un mínimo. A partir de esa concentración la tendencia cambia. Este comportamiento ha sido observado por otros autores [15, 16].

En la Figura 16 se comparan los coeficientes de actividad obtenidos para los α,ω -aminoácidos con la información de literatura a 298,15 K. Los coeficientes de actividad de Schrier et al. [15], se determinaron a partir de los coeficientes osmóticos y las concentraciones de equilibrio que reportan a 298,15 K por el método isopiéstico, ya que no calculan los coeficientes de actividad de estos solutos en agua. Para el ácido 5-aminopentanoico no se encuentra información disponible y en ningún caso fue posible encontrar coeficientes de actividad a temperaturas diferentes de 298,15 K. Aunque las tendencias son similares, la coincidencia entre los valores determinados en los tres trabajos es baja. Las diferencias quizá posiblemente sean consecuencia de la precisión de los métodos experimentales empleados, así como los métodos de integración utilizados.

Tabla 16. Coeficientes osmóticos y de actividad en soluciones de α,ω -aminoácidos a 298,15 K.

m (mol/kg)	ϕ	γ	m (mol/kg)	ϕ	γ
Ácido 3-aminopropanoico			Ácido 4-aminobutanoico		
0,1408	0,9912	0,9810	0,1412	0,9884	0,9753
0,2482	0,9892	0,9735	0,2490	0,9860	0,9658
0,3350	0,9880	0,9689	0,3355	0,9866	0,9620
0,4520	0,9882	0,9657	0,4530	0,9860	0,9573
0,6148	0,9901	0,9643	0,6155	0,9889	0,9567
0,6813	0,9905	0,9637	0,6809	0,9910	0,9579
0,9542	0,9934	0,9639	0,9440	1,0041	0,9695
1,4300	1,0056	0,9743	1,4023	1,0255	0,9945
Ácido 5-aminopentanoico			Ácido 6-aminohexanoico		
0,1414	0,9870	0,9731	0,1411	0,9889	0,9748
0,2493	0,9848	0,9620	0,2493	0,9848	0,9636
0,3362	0,9845	0,9574	0,3366	0,9833	0,9566
0,4531	0,9858	0,9553	0,4538	0,9843	0,9546
0,6180	0,9849	0,9539	0,6170	0,9865	0,9514
0,6834	0,9874	0,9531	0,6826	0,9886	0,9523
0,9461	1,0019	0,9620	0,9388	1,0097	0,9717
1,3973	1,0291	0,9945	1,3883	1,0358	1,0054

Tabla 17. Coeficientes osmóticos y de actividad en soluciones de α,ω -aminoácidos a 303,15 K.

m (mol/kg)	ϕ	γ	m (mol/kg)	ϕ	γ
Ácido 3-aminopropanoico			Ácido 4-aminobutanoico		
0,1550	0,9921	0,9823	0,1555	0,9889	0,9759
0,1983	0,9893	0,9773	0,1989	0,9863	0,9704
0,5879	0,9887	0,9645	0,5900	0,9852	0,9531
0,6005	0,9898	0,9654	0,6025	0,9865	0,9541
0,7872	0,9909	0,9638	0,7830	0,9963	0,9608
1,0552	0,9931	0,9639	1,0420	1,0057	0,9698
1,2540	0,9991	0,9690	1,2286	1,0198	0,9857
1,4690	1,0039	0,9738	1,4176	1,0403	1,0105
Ácido 5-aminopentanoico			Ácido 6-aminohexanoico		
0,1560	0,9858	0,9696	0,1556	0,9883	0,9753
0,1994	0,9839	0,9641	0,1989	0,9863	0,9703
0,5901	0,9850	0,9460	0,5905	0,9843	0,9508
0,6028	0,9860	0,9467	0,6040	0,9840	0,9502
0,7890	0,9887	0,9462	0,7861	0,9923	0,9550
1,0400	1,0076	0,9640	1,0362	1,0113	0,9733
1,2300	1,0186	0,9765	1,2217	1,0255	0,9902
1,4300	1,0313	0,9926	1,4028	1,0513	1,0215

Tabla 18. Coeficientes osmóticos y de actividad en soluciones de α,ω -aminoácidos a 308,15 K.

m (mol/kg)	ϕ	γ	m (mol/kg)	ϕ	γ
Ácido 3-aminopropanoico			Ácido 4-aminobutanoico		
0,1717	0,9909	0,9803	0,1722	0,9880	0,9739
0,2360	0,9899	0,9764	0,2367	0,9870	0,9690
0,2982	0,9901	0,9741	0,2996	0,9854	0,9643
0,3985	0,9878	0,9687	0,3992	0,9861	0,9609
0,5117	0,9892	0,9674	0,5130	0,9867	0,9581
0,7140	0,9919	0,9670	0,7143	0,9915	0,9594
0,9249	0,9950	0,9684	0,9218	0,9984	0,9648
1,5810	1,0108	0,9834	1,5527	1,0293	0,9993
Ácido 5-aminopentanoico			Ácido 6-aminohexanoico		
0,1721	0,9886	0,9752	0,1724	0,9869	0,9708
0,2370	0,9857	0,9685	0,2376	0,9832	0,9628
0,2997	0,9851	0,9646	0,2999	0,9845	0,9603
0,3999	0,9844	0,9595	0,4006	0,9827	0,9538
0,5130	0,9867	0,9580	0,5145	0,9837	0,9508
0,7175	0,9871	0,9544	0,7178	0,9867	0,9490
0,9200	1,0003	0,9657	0,9257	0,9942	0,9538
1,5286	1,0455	1,0186	1,5086	1,0593	1,0249

Tabla 19. Coeficientes osmóticos y de actividad en soluciones de α,ω -aminoácidos a 313,15 K.

m (mol/kg)	ϕ	γ	m (mol/kg)	ϕ	γ
Ácido 3-aminopropanoico			Ácido 4-aminobutanoico		
0,1665	0,9883	0,9745	0,1667	0,9871	0,9722
0,3396	0,9889	0,9664	0,3409	0,9851	0,9600
0,4501	0,9892	0,9632	0,4521	0,9848	0,9554
0,6001	0,9881	0,9592	0,6000	0,9883	0,9551
0,7038	0,9899	0,9596	0,7025	0,9917	0,9569
1,0021	0,9953	0,9627	0,9970	1,0003	0,9645
1,2536	1,0005	0,9668	1,2285	1,0208	0,9864
1,5871	1,0125	0,9791	1,5530	1,0348	1,0060
Ácido 5-aminopentanoico			Ácido 6-aminohexanoico		
0,1670	0,9853	0,9687	0,1670	0,9853	0,9682
0,3408	0,9854	0,9577	0,3421	0,9817	0,9529
0,4513	0,9865	0,9543	0,4532	0,9824	0,9486
0,6015	0,9858	0,9500	0,6014	0,9860	0,9476
0,7027	0,9914	0,9541	0,7059	0,9869	0,9465
0,9858	1,0117	0,9743	0,9932	1,0042	0,9615
1,2218	1,0265	0,9923	1,2368	1,0140	0,9727
1,5412	1,0427	1,0162	1,5492	1,0373	1,0010

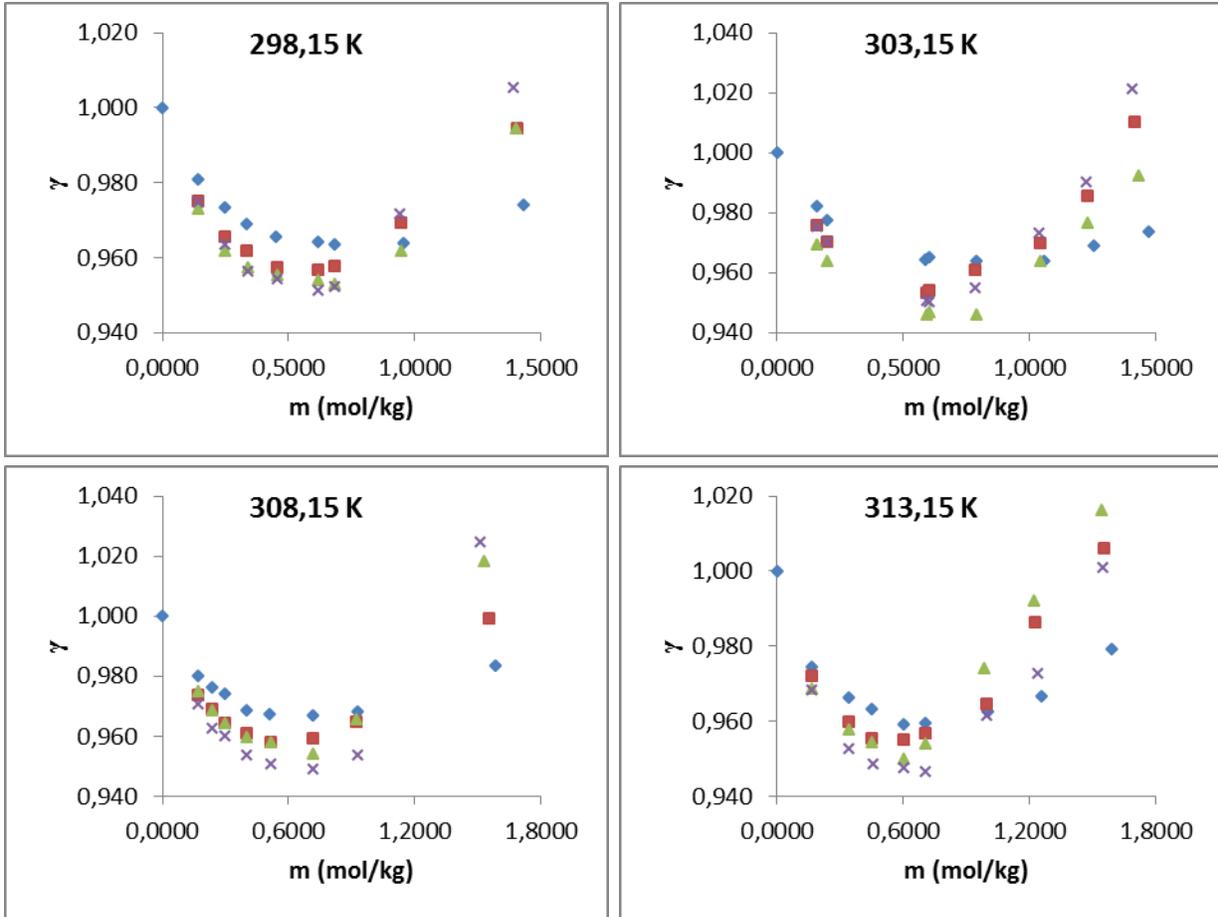


Figura 15. Coeficientes de actividad de ácido 3-aminopropanoico (♦), ácido 4-aminobutanoico (■), ácido 5-aminopentanoico (▲) y ácido 6-aminohexanoico (×) en solución acuosa.

Al comparar los resultados obtenidos a las temperaturas consideradas, se observa que el efecto de temperatura es despreciable en el rango considerado, a diferencia de lo que se obtiene para los α -aminoácidos.

A partir de los datos de coeficientes de actividad se calcula la energía libre de Gibbs molar parcial de exceso con base a la ecuación (6). Los resultados se muestran en la Figura 17. Como es de esperar, el comportamiento es similar al obtenido para los coeficientes de actividad. A todas las temperaturas, el comportamiento muestra como en la región diluida hay una disminución hasta llegar a un mínimo, que se encuentra entre concentraciones de aproximadamente 0,5-0,7 m y posteriormente, a medida que aumenta la concentración, este valor aumenta.

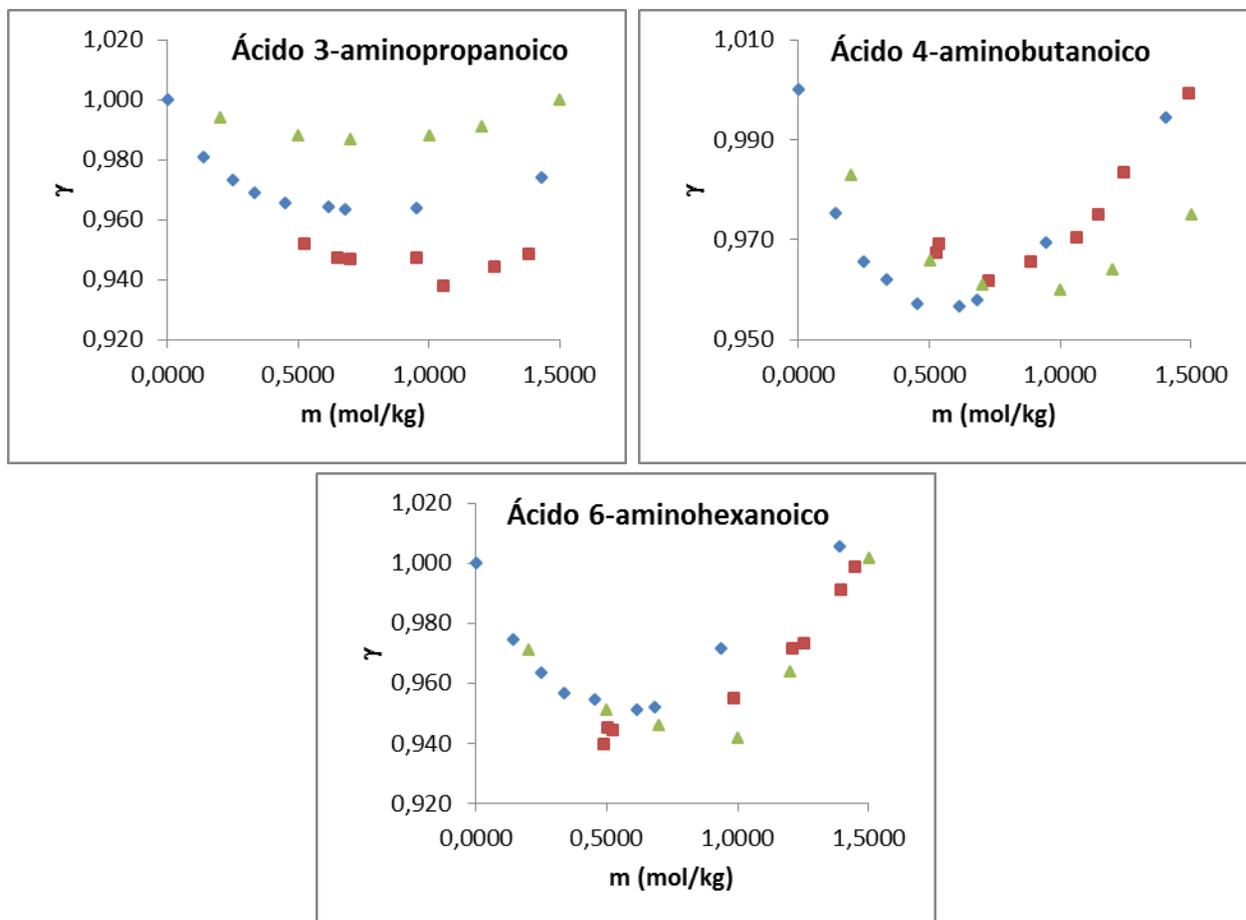


Figura 16. Coeficientes de actividad de α,ω -aminoácidos a 298,15 K. Este trabajo (♦), Schrier et al. [15](■), Smith et al. [16](▲).

A partir de los coeficientes osmóticos de los α,ω -aminoácidos y utilizando la ecuación (4) se determinan los coeficientes de interacción g_{xx}, g_{xxx} cuyos valores se presentan en la tabla 19. Debido a la gran incertidumbre en los coeficientes de orden superior el análisis está restringido sólo a los coeficientes g_{xx} . Para los α,ω -aminoácidos los coeficientes de interacción entre pares son negativos y no se observa un efecto claro de la temperatura sobre su magnitud. A temperatura constante, la tendencia es a hacerse más negativos con el aumento de la longitud de cadena hidrocarbonada, siguiendo un comportamiento similar al observado en trabajos anteriores con polioles y con amidas [81, 82]. Este comportamiento, como en los casos mencionados, puede atribuirse al efecto de la cadena hidrocarburo y su interacción con el agua y puede ser explicado en términos de contribución de grupos de acuerdo con el análisis adelantado por Savage y Wood [86, 87].

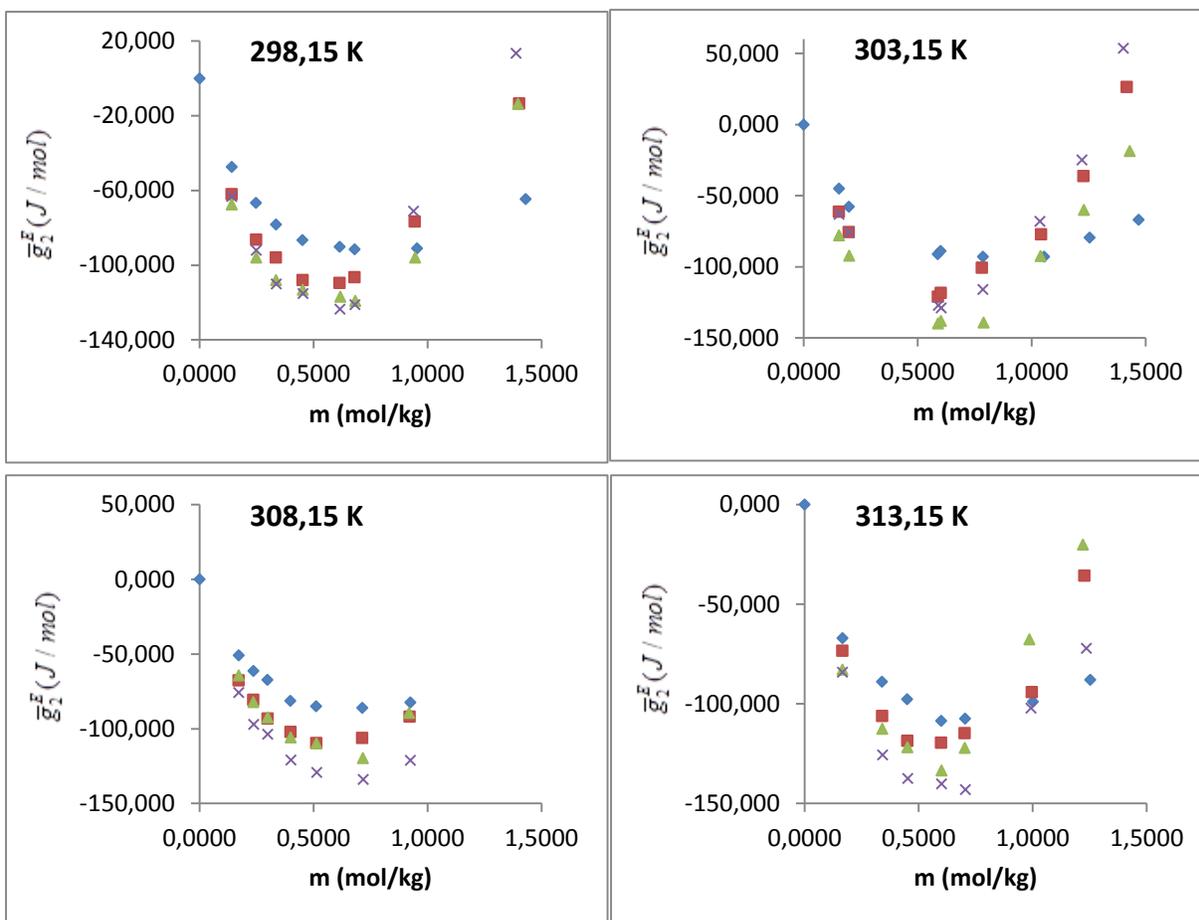


Figura 17. Energía libre de Gibbs molar parcial de exceso de ácido 3-aminopropanoico (♦); ácido 4-aminobutanoico (■); ácido 5-aminopentanoico (▲) y ácido 6-aminohexanoico (×) en solución acuosa.

De acuerdo con esta interpretación, los coeficientes de interacción par describen las interacciones soluto-soluto entre moléculas solvatadas. Cuando se favorecen interacciones entre grupos similares, como interacciones entre grupos polares hidratados o interacciones hidrofóbicas entre cadenas apolares hidratadas, los coeficientes tienen un valor negativo. Por el contrario, la interacción entre grupos que tienen un efecto contrario sobre la estructura del agua como grupo polar-grupo apolar, da lugar a coeficientes positivos.

Tabla 20. Coeficientes de interacción g_{xx} (J kg mol^{-2}) y g_{xxx} (J kg mol^{-3}) de α,ω -aminoácidos.

T (K)	g_{xx}	g_{xxx}	g_{xx}	g_{xxx}
	Ácido 3-aminopropanoico		Ácido 4-aminobutanoico	
298,15	-147 ± 9	205 ± 22	-215 ± 13	350 ± 45
303,15	-134 ± 2	169 ± 48	-197 ± 28	261 ± 24
308,15	-149 ± 5	211 ± 15	-201 ± 10	299 ± 59
313,15	-138 ± 10	169 ± 18	-215 ± 14	319 ± 67
	Ácido 5-aminopentanoico		Ácido 6-aminohexanoico	
298,15	-223 ± 12	330 ± 58	-254 ± 23	419 ± 35
303,15	-260 ± 20	390 ± 28	-217 ± 20	273 ± 11
308,15	-205 ± 6	278 ± 35	-201 ± 11	215 ± 10
313,15	-254 ± 19	417 ± 26	-237 ± 7	335 ± 17

El comportamiento observado con las soluciones de α,ω -aminoácidos, coincide con el de otros no electrolitos en agua, pero difiere del encontrado para los α -aminoácidos, para los cuales se aprecia que la adición de un grupo metileno causa un incremento en los valores de los coeficientes de actividad y una disminución en los coeficientes pares de interacción. En ambos casos se encuentra que las contribuciones de grupo no son aditivas [35].

Considerando que los coeficientes de interacción son propiedades que reflejan el efecto del soluto sobre la estructura del agua, los α,ω -aminoácidos considerados pueden ser ordenados de acuerdo con su carácter hidrofóbico así:

Ácido 6-aminohexanoico > ácido 5-aminopentanoico > ácido 4-aminobutanoico > ácido 3-aminopropanoico.

5. Tensión superficial

5.1. Determinación de las tensiones superficiales

El método que se utilizó para determinar la tensión superficial de las soluciones acuosas de los α,ω -aminoácidos es el de volumen de gota, por medio de un tensiómetro LAUDA TVT2 (Figura 18). El principio de la técnica consiste en la determinación del volumen de una gota de un líquido o solución (Figura 19). Las gotas se forman en la punta de un capilar de acero, cuyo radio es de 1,39 mm, en una jeringa de 1,0 mL, por medio de un sistema de dosificación automático, que es controlado a través de un computador. Un sensor colocado debajo del capilar permite registrar el momento exacto en el que la gota se desprende del capilar y de esta forma el equipo automáticamente determina el volumen de la gota. El control de temperatura de la jeringa es de $\pm 0,05$ K y este se realiza a través de un baño de agua conectado a un termostato y cada muestra es dejada por lo menos 10 minutos antes de cada determinación.



Figura 18. Tensiómetro Lauda TVT2 y termostato Lauda E100. Ref. [88].

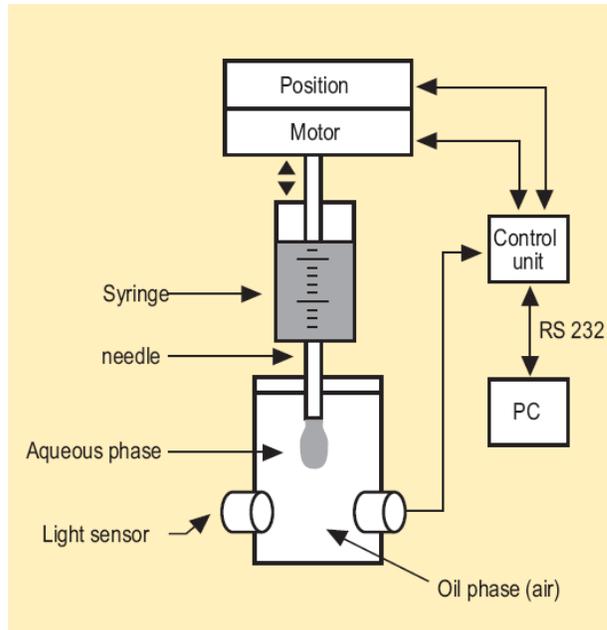


Figura 19. Representación esquemática del funcionamiento del tensiómetro Lauda TVT2. Ref. [88].

Según la ley de Tate, cuando una gota esférica se forma en el extremo de un capilar, se presenta un balance de fuerzas entre la gravedad y la tensión superficial:

$$P = V\Delta\rho g = 2\pi r_{cap}\sigma \quad (28)$$

Donde P es el peso de la gota, V el volumen de la gota formada, $\Delta\rho$ es la diferencia de densidades entre la fase de vapor y la fase líquida, g la gravedad, r_{cap} el radio del capilar y σ la tensión superficial.

Como en realidad la forma de la gota no es totalmente esférica es necesario introducir un factor de corrección, f , de tal forma que la anterior ecuación se transforma en:

$$\sigma = \frac{V\Delta\rho g}{2\pi r_{cap}f} \quad (29)$$

El equipo automáticamente determina el factor de corrección para cada gota y, por lo tanto, la tensión superficial del líquido.

El volumen determinado a través de éste método tiene una incertidumbre de $\pm 0,01 \mu\text{L}$. La incertidumbre estimada en la tensión superficial es de $\pm 0,05 \text{ mN/m}$ y el método de cálculo se incluye en el anexo A, y en el anexo E se incluyen los valores de tensión superficial obtenidos experimentalmente.

5.2. Efecto de la concentración y la temperatura sobre la tensión superficial

La figura 20 muestra la variación de la tensión superficial de las soluciones acuosas de los α,ω -aminoácidos en función de la fracción molar de los solutos a las temperaturas de interés. En esta se muestra como los α,ω -aminoácidos en cuestión aumentan ligeramente la tensión superficial en todo el rango de concentración considerado, a diferencia de lo que ocurre con los α -aminoácidos, los cuales disminuyen la tensión superficial [38].

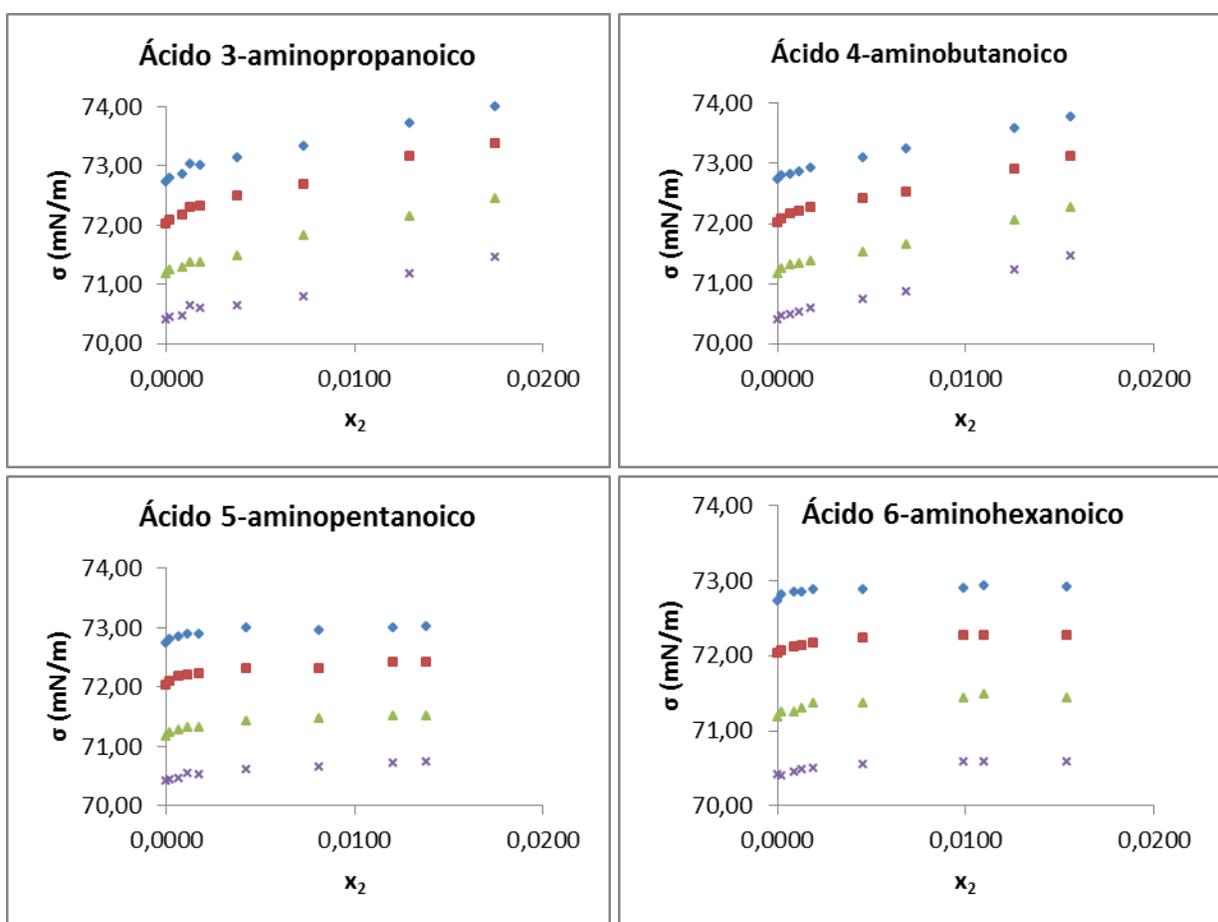


Figura 20. Tensión superficial de soluciones acuosas de α,ω -aminoácidos a 293,15K (◆), 298,15K (■), 303,15K (▲) y 308,15K (×).

El aumento de la tensión superficial con concentración está de acuerdo con lo esperado para los α,ω -aminoácidos, teniendo en cuenta que estos solutos interactúan fuertemente con el agua a través de

sus grupos polares, según los resultados encontrados con las otras propiedades de interés en este estudio y las altas solubilidades encontradas para estos solutos [18]. Su comportamiento con respecto a la tensión superficial es más cercano al que presentan los electrolitos que al presentado por no electrolitos y otros solutos de características similares.

La información en literatura sobre la tensión superficial de aminoácidos en solución acuosa es muy escasa, y más aún en el caso de α,ω -aminoácidos. Para el ácido 3-aminopropanoico la tendencia obtenida coincide con la reportada por Pappenheimer y colaboradores en un trabajo de 1936 sobre soluciones acuosas de algunos aminoácidos, si bien los cambios observados son mucho más pequeños que los encontrados en este trabajo. Para el ácido 6-aminohexanoico el comportamiento difiere del que ellos presentan. Las diferencias seguramente son consecuencia del método de peso de gota utilizado por ellos para la determinación de la tensión superficial [37].

En la Figura 21 se muestra el comportamiento de la tensión superficial en función de la longitud de cadena a 298,15 K. En esta se observa, que para una misma concentración de soluto, el aumento de la longitud de cadena disminuye la tensión superficial. Este es el comportamiento esperado en función del aumento del área hidrofóbica expuesta al solvente a medida que se aumenta la longitud de cadena. El mismo comportamiento se observa a las otras temperaturas de interés.

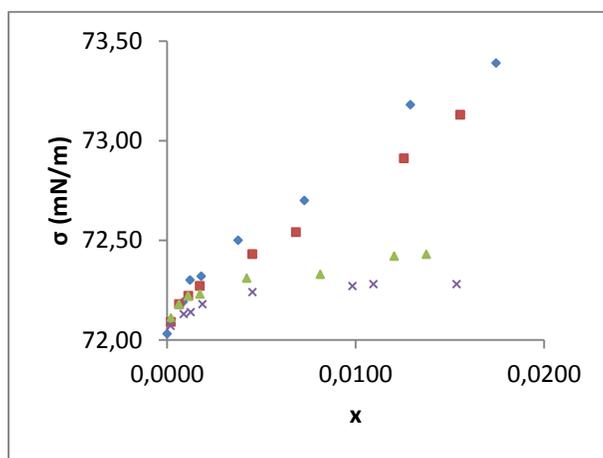


Figura 21. Tensión superficial a 298,15K de soluciones acuosas de ácido 3-aminopropanoico (◆), ácido 4-aminobutanoico (■), ácido 5-aminopentanoico (▲) y ácido 6-aminohexanoico (x).

Trabajos previos con soluciones acuosas de alcoholes y ácidos carboxílicos [89-91], sugieren que en soluciones acuosas diluidas de series homólogas, la magnitud del cambio en la pendiente de la curva

de tensión superficial en función de concentración de soluto está relacionada con la longitud de la cadena hidrocarbonada. Las pendientes límites de las curvas de tensión superficial vs fracción molar se calcularon a partir de los datos de tensión superficial en la región diluida y los resultados se muestran en la tabla 20. A todas las temperaturas las pendientes son positivas y su magnitud es menor a medida que aumenta la longitud de cadena del soluto. Lo anterior indica que las fuerzas electrostáticas ion-dipolo son compensadas por la hidratación hidrofóbica entre el agua y la cadena hidrocarbonada del α,ω -aminoácido y este efecto se incrementa a medida que aumenta el área hidrofóbica expuesta al solvente.

Tabla 21. Pendiente límite de la curva de tensión superficial vs fracción molar (mN/m).

α,ω -aminoácido	293,15 K	298,15 K	303,15 K	308,15 K
Ácido 3-aminopropanoico	176,9	181,6	130,7	124,0
Ácido 4-aminobutanoico	122,5	155,7	139,1	107,3
Ácido 5-aminopentanoico	113,7	142,4	107,3	78,1
Ácido 6-aminohexanoico	93,7	87,3	100,5	48,8

Para determinar el exceso superficial se utiliza la ecuación de adsorción de Gibbs de la siguiente forma:

$$\Gamma = -\frac{1}{RT} \frac{d\sigma}{d \ln a} \quad (30)$$

Las actividades entre 298,15 K y 308,15 K, se determinan por interpolación a cada una de las concentraciones, puesto que se dispone de los coeficientes de actividad determinados experimentalmente para los α,ω -aminoácidos. A 293,15 K las actividades se obtienen a cada una de las concentraciones, a partir del promedio de los coeficientes de actividad obtenidos entre 298,15 y 313,15 K, teniendo en cuenta que la variación de los coeficientes de actividad con temperatura es aproximadamente constante. Los valores se incluyen en el anexo E.

Los resultados del exceso superficial se muestran en la Figura 22 y los datos se adjuntan en el anexo E. Los valores negativos de Γ indican un defecto de moléculas de soluto en la interfase líquido-vapor respecto al interior de la solución, en otras palabras significa que las moléculas de los α,ω -aminoácidos son más afines para interactuar con el solvente que con el aire.

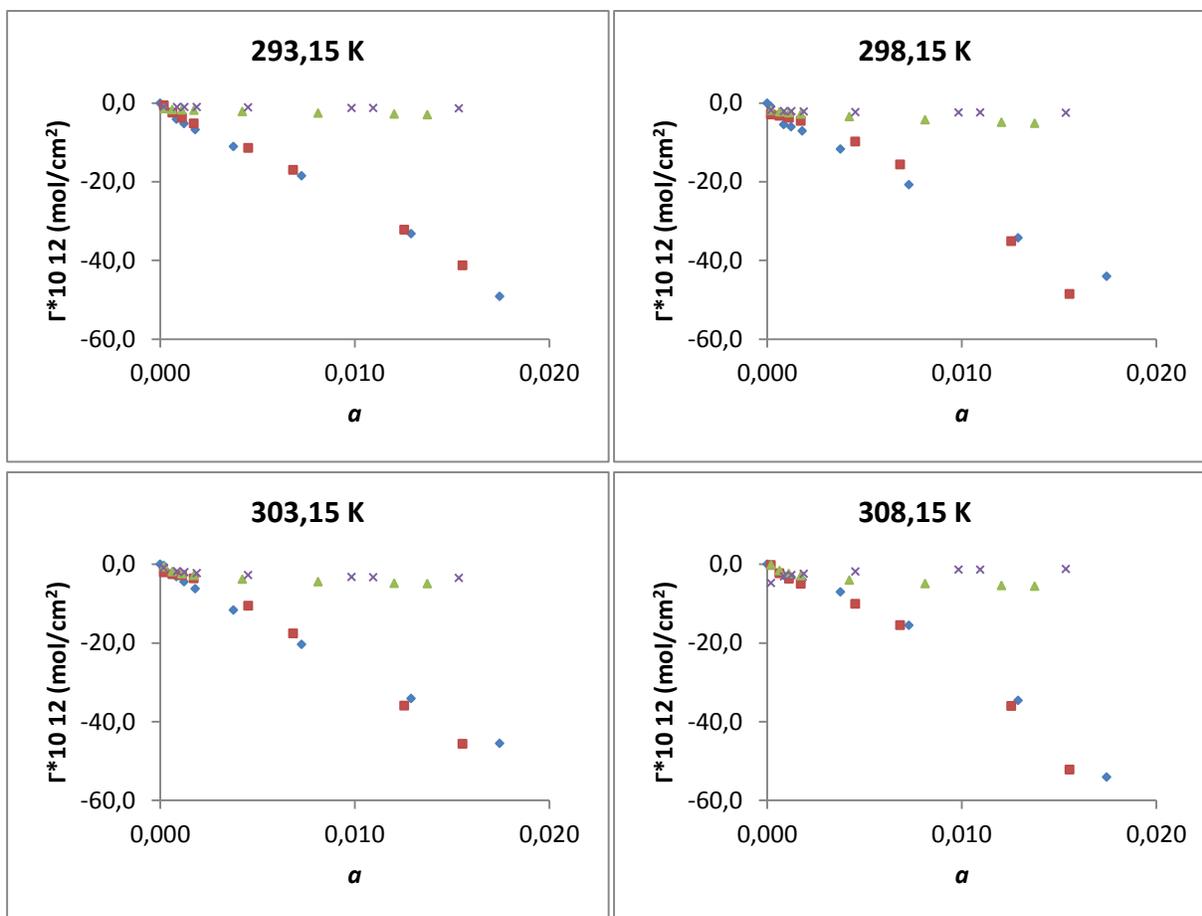


Figura 22. Exceso superficial de ácido 3-aminopropanoico (◆), ácido 4-aminobutanoico (■), ácido 5-aminopentanoico (▲) y ácido 6-aminohexanoico (×) en solución acuosa.

A temperatura constante los excesos superficiales se hacen menos negativos al aumentar la longitud de la cadena apolar y varían en el siguiente orden:

Ácido 3-aminopropanoico < Ácido 4-aminobutanoico < Ácido 5-aminopentanoico < Ácido 6-aminohexanoico.

Lo anterior está de acuerdo, según lo expuesto anteriormente, respecto a la variación de la tensión superficial en función del aumento de la longitud de cadena.

La variación de la tensión superficial σ con temperatura se relaciona con la entropía superficial S^s según la ecuación:

$$\frac{d\sigma}{dT} = -S^s \quad (31)$$

En la figura 23 se muestra la variación de la tensión superficial con temperatura (por presentación sólo se incluyen datos para algunos valores de fracción molar). La variación es lineal a las concentraciones que se presentan en la figura, y es el comportamiento que se presenta a las demás concentraciones. A partir de las pendientes de estas gráficas se evalúa S^s , según la ecuación (31).

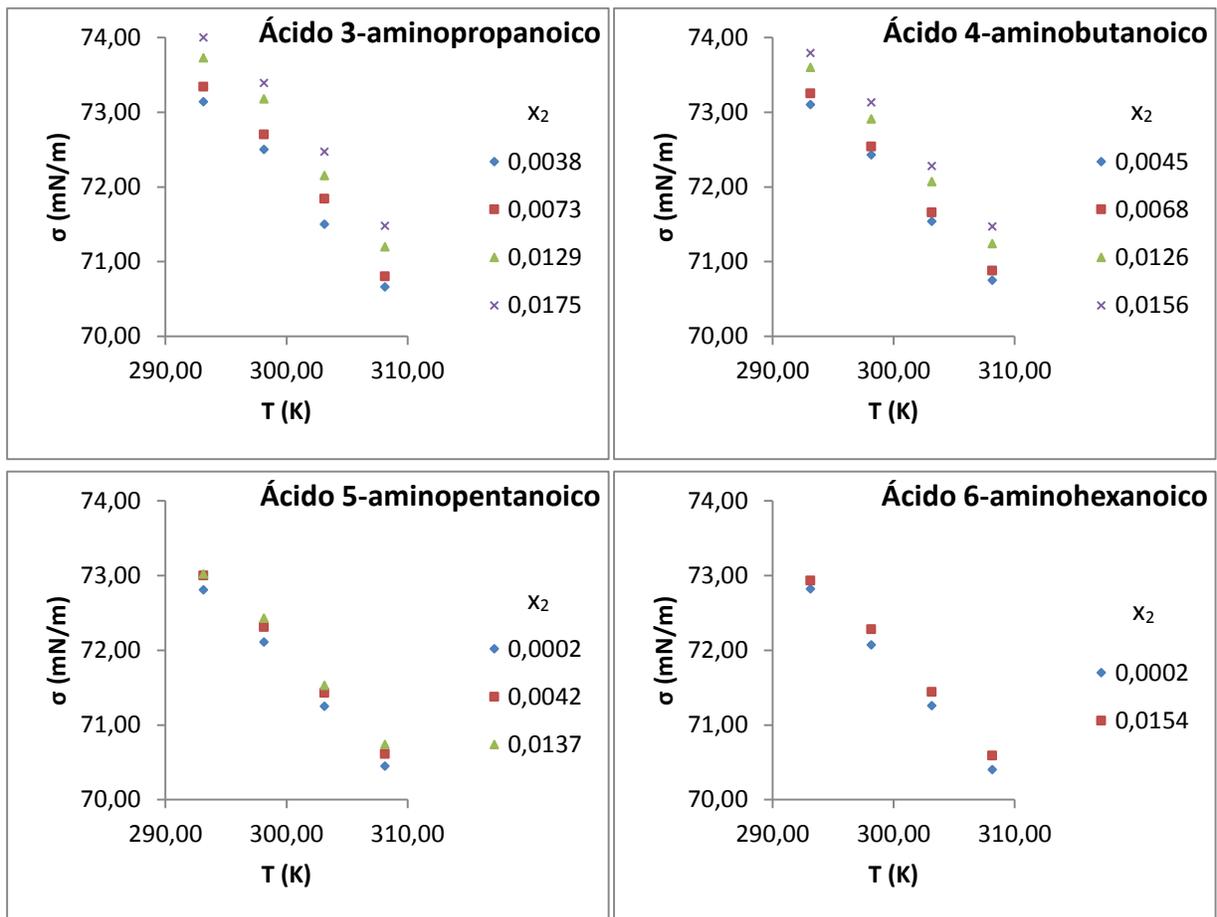


Figura 23. Tensión superficial de soluciones acuosas de α,ω -aminoácidos en función de la temperatura.

En la tabla 21 se muestran los datos obtenidos de S^s . Los valores son muy pequeños y no se encuentra una tendencia definida de la variación de S^s con el aumento de concentración, ni con longitud de cadena. El efecto de aumentar la longitud de cadena del grupo alquilo a concentración constante debería manifestarse en una variación de S^s , si la adsorción dependiera de las propiedades del grupo hidrofóbico. Según los datos de la tabla 17, al parecer, S^s no depende de la longitud de cadena para estos aminoácidos a concentración constante. De ser así, una posible explicación es que el estado de los grupos hidrofílicos e hidrofóbicos de los aminoácidos en la película adsorbida sea entrópicamente el mismo que en el seno de la solución, como lo sugieren Matubayasi et al., en su estudio con glicina, L-alanina, L-valina y L-leucina [92].

La ecuación (31) es válida a exceso superficial constante del soluto. Se debe tener en cuenta que un cambio de temperatura genera un cambio en la composición superficial, pero si este cambio de temperatura se hace en un rango pequeño la composición superficial no cambia demasiado, como es lo encontrado en este trabajo para los α,ω -aminoácidos estudiados. Por otra parte, la determinación de S^s en un rango de temperatura muy pequeño, 15 K, hace que los cambios entrópicos relacionados con el proceso de formación de superficie a cada una de las concentraciones de los solutos no presente variaciones medibles a partir de los datos de tensión superficial.

Tabla 22. Entropía de formación de superficie de α,ω -aminoácidos (mN/m K).

x_2	S^s	x_2	S^s	x_2	S^s	x_2	S^s
Ácido 3-aminopropanoico		Ácido 4-aminobutanoico		Ácido 5-aminopentanoico		Ácido 6-aminohexanoico	
0,00019	0,16	0,00020	0,16	0,00020	0,16	0,00019	0,16
0,00084	0,16	0,00065	0,16	0,00063	0,16	0,00087	0,16
0,00123	0,16	0,00113	0,16	0,00111	0,16	0,00125	0,16
0,00181	0,16	0,00174	0,16	0,00174	0,16	0,00188	0,16
0,00377	0,17	0,00453	0,16	0,00422	0,16	0,00453	0,16
0,00728	0,17	0,00685	0,16	0,00812	0,15	0,00984	0,16
0,01290	0,17	0,01256	0,16	0,01204	0,16	0,01096	0,16
0,01746	0,17	0,01556	0,16	0,01374	0,16	0,01535	0,16

6. Conclusiones

En este trabajo se presenta información experimental, no reportada en literatura en muchos casos, respecto a densidad, volúmenes molares parciales, coeficientes osmóticos y de actividad, entalpías de dilución y tensiones superficiales para soluciones acuosas de los α,ω -aminoácidos: ácido 3-aminopropanoico, ácido 4-aminobutanoico, ácido 5-aminopentanoico y ácido 6-aminohexanoico en función de temperatura. Los datos experimentales permitieron determinar propiedades termodinámicas y, utilizando teorías como la de McMillan-Mayer, se obtuvieron parámetros de interacción que permitieron la interpretación del comportamiento de estos sistemas en solución acuosa.

Las propiedades volumétricas muestran que, a cada temperatura, el volumen molar parcial a dilución infinita es una función lineal del número de átomos de carbono de la cadena hidrocarbonada y en consecuencia, para los α,ω -aminoácidos considerados, la contribución es aditiva.

El efecto de la temperatura sobre las propiedades volumétricas de las soluciones acuosas de los α,ω -aminoácidos es muy pequeña. Como consecuencia de lo anterior, las expansibilidades molares parciales a dilución infinita calculadas a 298,15 K son muy pequeñas y su magnitud está dentro de la incertidumbre experimental. En todos los casos las expansibilidades son positivas.

El volumen de interacción a las temperaturas consideradas es negativo y su magnitud aumenta con el incremento del área superficial y el número de grupos metileno para ácido 3-aminopropanoico, ácido 4-aminobutanoico y ácido 5-aminopentanoico. El comportamiento es diferente para el ácido 6-aminohexanoico, posiblemente debido a la formación de puentes de hidrógeno intramoleculares entre los grupos cargados, con lo cual disminuiría el área superficial expuesta al solvente.

Los coeficientes de interacción entre pares, h_{xx} , entre las moléculas de soluto en solución acuosa son positivos para los α,ω -aminoácidos estudiados a todas las temperaturas, lo cual, puede ser atribuido al dominio de las contribuciones endotérmicas debidas al efecto combinado de la deshidratación parcial de las capas de solvatación y la interacción de las cadenas apolares en presencia de agua, sobre las interacciones entre grupos polares que se caracterizan por una contribución exotérmica.

El valor del coeficiente entálpico de interacción se hace mayor cuando aumenta el número de grupos metileno y en consecuencia, el área superficial hidrofóbica accesible aumenta.

A todas las temperaturas, la contribución de los grupos metileno a los coeficientes entálpicos de interacción entre pares es aditiva. Esta tiene un valor positivo, como el que se espera para la interacción entre grupos hidrofóbicos, y la contribución de los grupos polares que pueden participar en interacciones por puentes de hidrógeno es negativa.

Los coeficientes entálpicos viriales de interacción entre α,ω -aminoácidos en solución acuosa aumentan con temperatura. Este efecto, sin embargo, no se ve reflejado en el caso de las contribuciones de grupo, las cuales no muestran una clara tendencia cuando la temperatura aumenta.

El efecto de la temperatura sobre los coeficientes osmóticos y de actividad es despreciable en el rango considerado, a diferencia de lo que se obtiene para los α -aminoácidos.

Considerando que los coeficientes de energía libre de Gibbs de interacción son propiedades que reflejan el efecto del soluto sobre la estructura del agua, los α,ω -aminoácidos considerados pueden ser ordenados de acuerdo con su carácter hidrofóbico así: Ácido 6-aminohexanoico > ácido 5-aminopentanoico > ácido 4-aminobutanoico > ácido 3-aminopropanoico.

A todas las temperaturas la pendiente límite de las curvas de tensión superficial vs fracción molar son positivas y su magnitud es menor a medida que aumenta la longitud de cadena del soluto. A temperatura constante los excesos superficiales se hacen menos negativos al aumentar la longitud de la cadena apolar y varían en el siguiente orden: Ácido 3-aminopropanoico < Ácido 4-aminobutanoico < Ácido 5-aminopentanoico < Ácido 6-aminohexanoico.

En general se observa que el efecto de la temperatura sobre las propiedades estudiadas para las soluciones acuosas de los α,ω -aminoácidos es muy pequeño y mucho menos marcado que en el caso de los α -aminoácidos. Lo anterior está en concordancia con los resultados que muestran que para los aminoácidos ácido 3-aminopropanoico, ácido 4-aminobutanoico y ácido 5-aminopentanoico su

comportamiento está fuertemente afectado por las interacciones ion-dipolo características de la hidratación hidrofílica y el efecto es mayor que para los α -aminoácidos con grupos cargados vecinos.

Recomendaciones

- Determinar las capacidades caloríficas de las soluciones acuosas de estos solutos, así como las entalpías de solución, a diferentes temperaturas, para complementar la información obtenida en este trabajo.
- Ampliar el rango de temperatura y de concentración de estudio, para determinar con mayor claridad el efecto que tienen estas propiedades sobre las interacciones en solución.
- Estudiar el comportamiento de otras propiedades que dan información complementaria e importante como las conductividades y difusividades en solución acuosa, tanto para los α,ω -aminoácidos, como para los α -aminoácidos en solución acuosa.
- Para ampliar el estudio del efecto de la posición de los grupos cargados, realizar determinaciones experimentales de las propiedades los aminoácidos de 5 y 6 grupos metileno con los grupos en distintas posiciones.

Anexos

Anexo A. Determinación de las incertidumbres en las medidas experimentales

1. Método para determinar las incertidumbres

La incertidumbre de los resultados obtenidos se determina con base a la propagación de la incertidumbre a partir del error aleatorio [93, 94] según:

Para cálculos que involucran suma y resta, la incertidumbre en la respuesta obtenida, e , es:

$$\text{Incertidumbre en suma y resta: } e = \sqrt{e_1^2 + e_2^2 + e_3^2 + \dots + e_n^2} \quad (\text{A1})$$

Donde $e_1, e_2, e_3, \dots, e_n$ son las incertidumbres de los términos individuales que participan en el cálculo.

Para cálculos que involucran multiplicación y división, primero se convierten todas las incertidumbres en porcentajes de incertidumbre relativa. Después se calcula la incertidumbre del producto o cociente como sigue:

$$\text{Incertidumbre en multiplicación y división: } \%e = \sqrt{(\%e_1)^2 + (\%e_2)^2 + (\%e_3)^2 + \dots + (\%e_n)^2} \quad (\text{A2})$$

Aquí $\%e_1, \%e_2, \%e_3, \dots, \%e_n$ son los porcentajes de incertidumbre relativa de los términos individuales que participan en el cálculo.

2. Determinación de la incertidumbre en las masas molares

Para determinar la incertidumbre en las masas molares de las sustancias involucradas en este trabajo se utilizó el método descrito en literatura para tal fin [94], el cual difiere un poco del método descrito en la sección anterior. Para ello, se usaron los valores de los pesos atómicos recomendados por el NIST, los cuales son, en g/mol:

H: 1,00794(7), C: 12,0107(8), N: 14,0067(2), O: 15,9994(3), Na: 22,98976928(2), K: 39,0983(1),
Cl: 35,453(2).

Los valores en paréntesis son las incertidumbres correspondientes. Para obtener las incertidumbres estándar en los pesos atómicos se dividen las incertidumbres por $\sqrt{3}$.

A partir de estos pesos atómicos y de las correspondientes incertidumbres estándar se obtienen las siguientes masas molares, en g/mol, e incertidumbres.

Ácido 3-aminopropanoico: 89,093(1), ácido 4-aminobutanoico: 103,120(2),
Ácido 5-aminopentanoico: 117,146(2), ácido 6-aminohexanoico: 131,173(3),
Agua: 18,0153(2), NaCl: 58,443(1), KCl: 74,551(1).

3. Determinación de la incertidumbre en la molalidad y la fracción molar

El porcentaje de incertidumbre relativa en la determinación de la molalidad de las soluciones de los α,ω -aminoácidos, $\%e(m)$, se determina según:

$$\%e(m) = \sqrt{(\%e(g_1))^2 + (\%e(g_2))^2} \quad (\text{A3})$$

Donde $e(g_1)$ y $e(g_2)$ son las incertidumbres de las masas de solvente y soluto, respectivamente, en el proceso de preparación de las soluciones y tienen un valor de $\pm 1,0 \times 10^{-5}$ g. Con base a estos

valores, y aplicando el método descrito, se encuentra que la máxima incertidumbre encontrada en la determinación de la molalidad es $\pm 1,0 \times 10^{-4}$ mol/kg.

Siguiendo un procedimiento similar para el caso de la determinación de la incertidumbre en la molalidad, se encuentra que la máxima incertidumbre en la fracción molar es $\pm 1,0 \times 10^{-5}$:

4. Determinación de la incertidumbre en las densidades y en los volúmenes molares parciales

Para determinar las incertidumbres en las densidades de las soluciones acuosas de los α,ω -aminoácidos se utiliza la ecuación (14). Primero se determina el porcentaje de incertidumbre relativa en la determinación del volumen de los picnómetros, $\%e_r(V_p)$, según:

$$\%e(V_p) = \pm \sqrt{(\%e(m_{agua}))^2 + (\%e(\rho_{agua}))^2} \quad (A4)$$

Donde,

$$\%e(m_{agua}) = \frac{e(m_{agua})}{m_{Agua}} * 100 \quad (A5); \quad \%e(\rho_{agua}) = \frac{e(\rho_{agua})}{\rho_{Agua}} * 100 \quad (A6)$$

Aquí $e(m_{agua})$ es la incertidumbre en la determinación de la masa de agua y su máximo valor experimental es de $\pm 1 \times 10^{-4}$ g, $e(\rho_{agua})$ es la incertidumbre en la densidad del agua y su valor es $\pm 1 \times 10^{-6}$ g/cm³.

El porcentaje de incertidumbre relativa en la determinación de la densidad de las soluciones de los α,ω -aminoácidos, $\%e(\rho_{sol})$, se determina según:

$$\%e(\rho_{sol}) = \pm \sqrt{(\%e(m_{sol}))^2 + (\%e(V_p))^2} \quad (A7)$$

Donde,

$$\%e(m_{sol}) = \frac{e(m_{sol})}{m_{sol}} * 100 \quad (A8)$$

Aquí m_{sol} es la masa de la solución y $e(m_{sol})$ es su incertidumbre, y su máximo valor experimental es de $\pm 1 \times 10^{-4}$ g. La incertidumbre en la determinación de la densidad en ningún caso es mayor a $\pm 5 \times 10^{-5}$ g/cm³.

Siguiendo un procedimiento similar, y utilizando las ecuaciones (12) y (13), se determina la incertidumbre en la determinación del volumen molar parcial y del volumen molar de mezcla, respectivamente. Se estima que para la determinación del volumen molar parcial a dilución infinita la incertidumbre es de $\pm 0,05$ cm³/mol.

5. Determinación de la incertidumbre en las entalpías de dilución

Utilizando las ecuaciones (21), (22) y (23) se determina la incertidumbre en las entalpías de dilución:

$$\%e(\Delta H_{dil}) = \pm \sqrt{(\%e(\varepsilon))^2 + (\%e(E_{dil}))^2 + (\%e(F_{sol}))^2} \quad (A9)$$

La incertidumbre en la determinación de ε tiene un valor de $\pm 0,1$ W/V, para el caso de E_{dil} el valor experimental de la incertidumbre en todos los casos tiene un valor menor a $\pm 1,0 \times 10^{-6}$ V y $\%e(F_{sol})$ se determina según:

$$\%e(F_{sol}) = \pm \sqrt{(\%e(F_{sln}))^2 + (\%e(m_i))^2} \quad (A10)$$

Según los datos experimentales la incertidumbre de F_{sln} tiene un máximo valor de $\pm 6,0 \times 10^{-5}$ g/s y para el caso de m_i el valor es de $\pm 1,0 \times 10^{-5}$ mol/kg. De esta forma, la incertidumbre en la determinación de las entalpías de dilución es menor a $\pm 0,1$ J/mol.

Para determinar la incertidumbre en la determinación de m_f se utiliza la ecuación (24) y utilizando el método de cálculo de la incertidumbre descrito se encuentra que el valor es menor a $\pm 5,0 \times 10^{-4}$ mol/kg.

6. Determinación de la incertidumbre en los coeficientes osmóticos y de actividad

A partir de la ecuación (25) se determina la incertidumbre en el coeficiente osmótico según:

$$\%e(\phi_{\alpha,\omega\text{-aminoácido}}) = \sqrt{(\%e(\phi_{\text{NaCl}}))^2 + (\%e(m_{\text{NaCl}}))^2 + (\%e(m_{\alpha,\omega\text{-aminoácido}}))^2} \quad (\text{A11})$$

Donde la incertidumbre estimada en el coeficiente osmótico del NaCl, obtenido a partir de la literatura, tiene un valor de $\pm 1,0 \times 10^{-4}$, la incertidumbre en la determinación experimental de las concentraciones de las soluciones de NaCl tiene un valor de $\pm 1,0 \times 10^{-5}$ mol/kg y para el caso del α,ω -aminoácido el valor en la incertidumbre es de $\pm 1,0 \times 10^{-5}$ mol/kg. De esta forma la incertidumbre en la determinación del coeficiente osmótico es de $\pm 1,0 \times 10^{-4}$.

Para determinar la incertidumbre en los coeficientes de actividad se utiliza la ecuación (26) y se estima que su valor es de $\pm 5,0 \times 10^{-4}$.

7. Determinación de la incertidumbre en la tensión superficial

La incertidumbre en la determinación de la tensión superficial se calcula a partir de la ecuación (29) según:

$$\%e(\sigma) = \sqrt{(\%e(V))^2 + (\%e(\Delta\rho))^2 + (\%e(g))^2 + (\%e(r_{\text{cap}}))^2 + (\%e(f))^2} \quad (\text{A12})$$

Las incertidumbres son $\pm 0,01 \mu\text{L}$, $\pm 1,0 \times 10^{-4} \text{ g/cm}^3$, $\pm 1,0 \times 10^{-5} \text{ m/s}^2$, $\pm 1,0 \times 10^{-5} \text{ m}$ y $\pm 1,0 \times 10^{-2}$ para el volumen de gota, la diferencia de densidades, la gravedad, el radio del capilar, y el factor de corrección. Con estos valores, la incertidumbre estimada para la tensión superficial tiene un valor de $\pm 0,05 \text{ mN/m}$.

Anexo B. Algunas propiedades del agua pura, calibración de los picnómetros, densidades, volúmenes molares de mezcla y volúmenes molares parciales de soluciones acuosas de α,ω -aminoácidos

Tabla B1. Densidad, coeficiente de compresibilidad isotérmica y tensión superficial del agua pura.

T (K)	ρ (g/cm ³)	$\beta_{TO} \times 10^{10}$ (Pa ⁻¹)	σ (mN/m)
293,15	0,9982063	4,5910	72,75
298,15	0,9970480	4,5240	71,99
303,15	0,9956511	4,4750	71,20
308,15	0,9940359	4,4416	70,45

Ref. [95].

Tabla B2. Volumen promedio de los picnómetros utilizados en la determinación de las densidades (cm³).

Picnómetro	293,15 K	298,15 K	303,15 K	308,15 K
1	50,11272	50,11298	50,11292	50,11289
2	50,38934	50,38937	50,38933	50,38935
3	50,26996	50,27006	50,27015	50,27008
4	50,63510	50,63521	50,63534	50,63523
5	50,08725	50,08730	50,08732	50,08732
6	50,11465	50,11486	50,11481	50,11497
7	49,84818	49,84824	49,84836	49,84848
8	50,39181	50,39180	50,39207	50,39202
9	50,32172	50,32189	50,32185	50,32171
10	50,07174	50,07183	50,07180	50,07190

Tabla B3. Densidades de soluciones acuosas de α,ω -aminoácidos (g/cm^3).

x_2	293,15 K	298,15 K	303,15 K	308,15 K	x_2	293,15 K	298,15 K	303,15 K	308,15 K
Ácido 3-aminopropanoico					Ácido 4-aminobutanoico				
0,00017	0,99847	0,99733	0,99604	0,99441	0,00020	0,99853	0,99738	0,99600	0,99442
0,00086	0,99968	0,99852	0,99716	0,99556	0,00090	0,99963	0,99849	0,99715	0,99555
0,00118	1,00024	0,99907	0,99771	0,99616	0,00127	1,00020	0,99904	0,99771	0,99611
0,00174	1,00120	0,99994	0,99864	0,99704	0,00191	1,00132	1,00017	0,99880	0,99725
0,00437	1,00562	1,00437	1,00302	1,00136	0,00460	1,00578	1,00460	1,00321	1,00163
0,00630	1,00885	1,00760	1,00617	1,00452	0,00609	1,00819	1,00698	1,00560	1,00394
0,00895	1,01320	1,01185	1,01044	1,00880	0,00882	1,01241	1,01117	1,00972	1,00806
0,01139	1,01707	1,01578	1,01429	1,01259	0,01144	1,01641	1,01514	1,01368	1,01204
0,01306	1,01970	1,01834	1,01684	1,01521	0,01318	1,01904	1,01772	1,01626	1,01455
0,01754	1,02662	1,02520	1,02362	1,02189	0,01681	1,02406	1,02273	1,02121	1,01947
Ácido 5-aminopentanoico					Ácido 6-aminohexanoico				
0,00022	0,99809	0,99701	0,99567	0,99411	0,00019	0,99852	0,99735	0,99603	0,99444
0,00096	0,99960	0,99847	0,99690	0,99524	0,00093	0,99970	0,99860	0,99720	0,99560
0,00133	1,00020	0,99916	0,99760	0,99610	0,00124	1,00020	0,99900	0,99770	0,99610
0,00178	1,00085	0,99965	0,99835	0,99666	0,00184	1,00121	1,00003	0,99865	0,99704
0,00443	1,00496	1,00386	1,00250	1,00075	0,00464	1,00514	1,00394	1,00256	1,00096
0,00615	1,00791	1,00669	1,00523	1,00365	0,00633	1,00758	1,00634	1,00492	1,00332
0,00886	1,01179	1,01056	1,00908	1,00747	0,00889	1,01116	1,00990	1,00841	1,00673
0,01151	1,01590	1,01453	1,01282	1,01123	0,01107	1,01406	1,01278	1,01128	1,00960
0,01316	1,01816	1,01693	1,01525	1,01363	0,01315	1,01704	1,01562	1,01411	1,01235
0,01741	1,02384	1,02247	1,02087	1,01918	0,01743	1,02268	1,02117	1,01959	1,01782

Máxima incertidumbre en $x_2 = \pm 1,0 \times 10^{-5}$.

Máxima incertidumbre en densidad = $\pm 5,0 \times 10^{-5} \text{ g}/\text{cm}^3$.

Tabla B4. Volúmenes molares de mezcla de soluciones acuosas de α,ω -aminoácidos (g/cm^3).

x_2	293,15 K	298,15 K	303,15 K	308,15 K	x_2	293,15 K	298,15 K	303,15 K	308,15 K
Ácido 3-aminopropanoico					Ácido 4-aminobutanoico				
0,00017	18,06	18,08	18,10	18,13	0,00020	18,06	18,08	18,10	18,13
0,00086	18,08	18,10	18,13	18,16	0,00090	18,10	18,12	18,14	18,17
0,00118	18,09	18,12	18,14	18,17	0,00127	18,12	18,14	18,16	18,19
0,00174	18,12	18,14	18,16	18,19	0,00191	18,15	18,17	18,20	18,23
0,00437	18,22	18,25	18,27	18,30	0,00460	18,30	18,32	18,35	18,38
0,00630	18,30	18,32	18,35	18,38	0,00609	18,38	18,41	18,43	18,46
0,00895	18,41	18,43	18,46	18,49	0,00882	18,54	18,56	18,59	18,62
0,01139	18,51	18,53	18,56	18,59	0,01144	18,68	18,71	18,73	18,76
0,01306	18,58	18,60	18,63	18,66	0,01318	18,78	18,80	18,83	18,86
0,01754	18,76	18,79	18,82	18,85	0,01681	18,99	19,01	19,04	19,07
Ácido 5-aminopentanoico					Ácido 6-aminohexanoico				
0,00022	18,07	18,09	18,12	18,14	0,00019	18,06	18,09	18,11	18,14
0,00096	18,12	18,14	18,17	18,20	0,00093	18,13	18,15	18,17	18,20
0,00133	18,14	18,16	18,19	18,22	0,00124	18,15	18,17	18,20	18,23
0,00178	18,18	18,20	18,22	18,25	0,00184	18,20	18,22	18,25	18,28
0,00443	18,36	18,38	18,41	18,44	0,00464	18,45	18,47	18,49	18,52
0,00615	18,48	18,50	18,53	18,56	0,00633	18,59	18,61	18,64	18,67
0,00886	18,67	18,70	18,72	18,75	0,00889	18,81	18,83	18,86	18,89
0,01151	18,86	18,88	18,91	18,94	0,01107	19,00	19,02	19,05	19,08
0,01316	18,98	19,00	19,03	19,06	0,01315	19,18	19,20	19,23	19,27
0,01741	19,28	19,31	19,34	19,37	0,01743	19,54	19,57	19,60	19,64

Máxima incertidumbre en $x_2 = \pm 1,0 \times 10^{-5}$.

Máxima incertidumbre en el volumen molar de mezcla = $\pm 0,05 \text{ cm}^3/\text{mol}$.

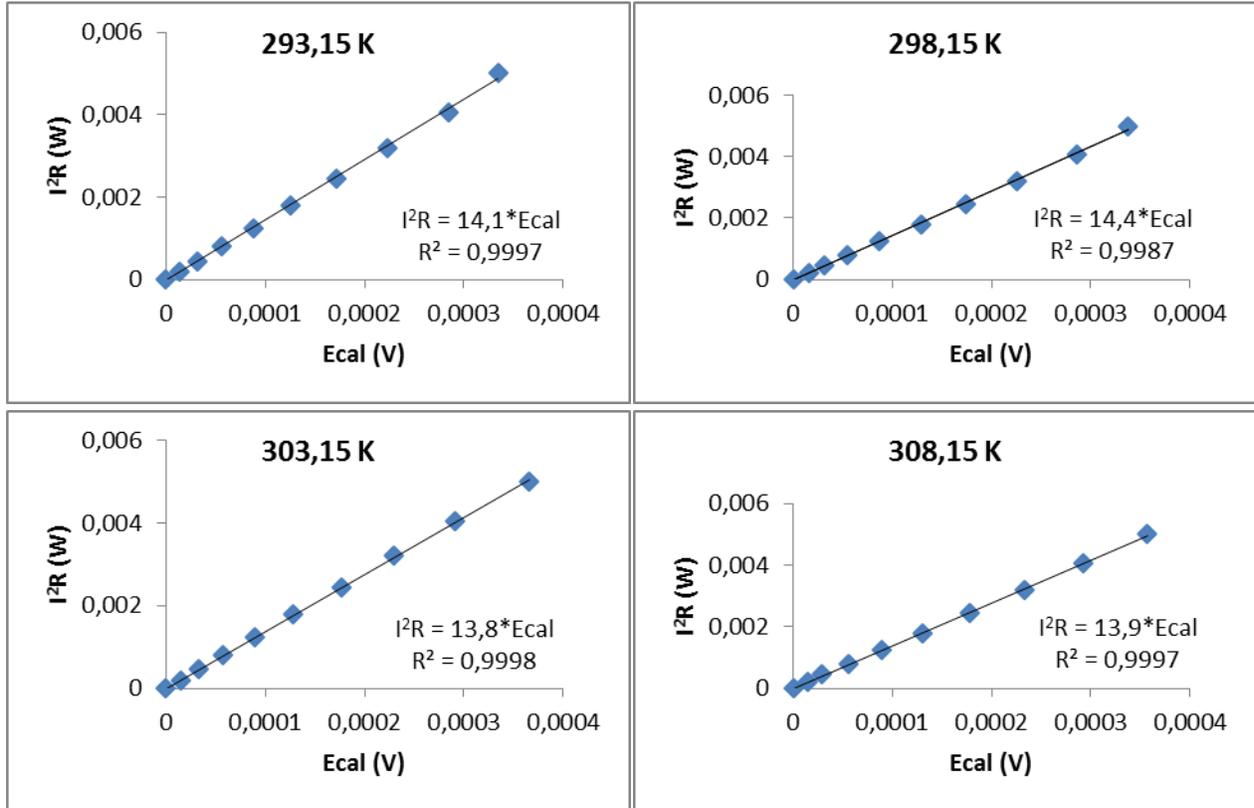
Tabla B5. Volúmenes molares parciales de α,ω -aminoácidos en solución acuosa (cm^3/mol).

x_2	293,15 K	298,15 K	303,15 K	308,15 K	x_2	293,15 K	298,15 K	303,15 K	308,15 K
Ácido 3-aminopropanoico					Ácido 4-aminobutanoico				
0,00017	57,96	58,32	58,55	58,73	0,00020	72,31	72,55	72,75	72,92
0,00086	58,02	58,38	58,62	58,80	0,00090	72,44	72,69	72,89	73,07
0,00118	58,05	58,41	58,66	58,83	0,00127	72,52	72,77	72,97	73,16
0,00174	58,11	58,46	58,71	58,89	0,00191	72,64	72,89	73,10	73,29
0,00437	58,37	58,69	58,97	59,15	0,00460	73,16	73,42	73,65	73,86
0,00630	58,55	58,86	59,16	59,34	0,00609	73,45	73,71	73,95	74,18
0,00895	58,81	59,10	59,43	59,60	0,00882	73,97	74,25	74,51	74,76
0,01139	59,05	59,32	59,67	59,84	0,01144	74,47	74,76	75,03	75,32
0,01306	59,21	59,47	59,83	60,01	0,01318	74,81	75,09	75,39	75,69
0,01754	59,64	59,86	60,27	60,45	0,01681	75,50	75,80	76,12	76,45
Ácido 5-aminopentanoico					Ácido 6-aminohexanoico				
0,00022	86,89	87,31	87,66	87,77	0,00019	104,37	104,53	104,95	105,15
0,00096	87,03	87,44	87,80	87,91	0,00093	104,34	104,53	104,95	105,16
0,00133	87,10	87,51	87,87	87,98	0,00124	104,33	104,54	104,95	105,17
0,00178	87,19	87,60	87,96	88,07	0,00184	104,31	104,53	104,95	105,17
0,00443	87,71	88,10	88,46	88,59	0,00464	104,21	104,55	104,94	105,22
0,00615	88,03	88,42	88,79	88,92	0,00633	104,15	104,55	104,94	105,24
0,00886	88,56	88,93	89,30	89,45	0,00889	104,07	104,56	104,93	105,29
0,01151	89,07	89,42	89,81	89,97	0,01107	103,99	104,57	104,93	105,32
0,01316	89,39	89,72	90,12	90,28	0,01315	103,92	104,57	104,93	105,35
0,01741	90,20	90,51	90,91	91,11	0,01743	103,78	104,59	104,92	105,42

Máxima incertidumbre en $x_2 = \pm 1,0 \times 10^{-5}$.

Máxima incertidumbre en el volumen molar parcial = $\pm 0,05 \text{ cm}^3/\text{mol}$.

Anexo C: Constante de calibración del calorímetro, calibración de las bombas y entalpías de dilución



FiguraC1. Determinación de la constante de calibración del calorímetro.

Tabla C1. Valores promedio de los flujos en la calibración de las bombas peristálticas.

Flujo	293,15 K	298,15 K	303,15 K	308,15 K
F_a (g/s)	$0,01282 \pm 0,00008$	$0,01360 \pm 0,00004$	$0,01312 \pm 0,00007$	$0,01356 \pm 0,00003$
F_{sln} (g/s)	$0,00238 \pm 0,00006$	$0,00226 \pm 0,00003$	$0,00231 \pm 0,00003$	$0,00229 \pm 0,00005$

Incertidumbre tomada como desviación estándar.

Tabla C2. Entalpías de dilución de ácido 3-aminopropanoico en agua.

m_i (mol/kg)	m_f (mol/kg)	ΔH_{dil} (J/mol)	m_i (mol/kg)	m_f (mol/kg)	ΔH_{dil} (J/mol)
293,15 K			298,15 K		
0,5825	0,0887	-41,5	0,6109	0,0844	-65,8
0,7255	0,1097	-54,3	0,6565	0,0905	-72,6
0,8226	0,1238	-60,7	0,7971	0,1091	-99,0
0,8697	0,1306	-63,0	0,9112	0,1241	-106,1
0,9655	0,1443	-72,9	1,0097	0,1368	-118,1
1,1497	0,1703	-86,1	1,1951	0,1605	-155,4
1,5005	0,2186	-114,1	1,5375	0,2031	-200,5
1,7835	0,2564	-139,1	1,8009	0,2349	-227,6
303,15 K			308,15 K		
0,5764	0,0840	-98,7	0,6117	0,0857	-158,5
0,6685	0,0969	-112,8	0,6805	0,0951	-174,8
0,8094	0,1166	-148,7	0,7703	0,1071	-200,1
0,8880	0,1274	-173,1	0,8828	0,1221	-217,5
0,9840	0,1405	-192,8	1,0250	0,1408	-236,0
1,1515	0,1631	-219,6	1,2076	0,1643	-288,4
1,4591	0,2036	-279,7	1,5328	0,2053	-365,0
1,8236	0,2499	-341,6	1,8134	0,2396	-444,0

Máxima incertidumbre en la molalidad = $\pm 1,0 \times 10^{-4}$ mol/kg.

Máxima incertidumbre en la entalpía de dilución = $\pm 0,1$ J/mol.

Tabla C3. Entalpías de dilución de ácido 4-aminobutanoico en agua.

m_i (mol/kg)	m_f (mol/kg)	ΔH_{dil} (J/mol)	m_i (mol/kg)	m_f (mol/kg)	ΔH_{dil} (J/mol)
293,15 K			298,15 K		
0,3807	0,0582	-161,4	0,3945	0,0548	-190,8
0,5004	0,0760	-202,3	0,4975	0,0687	-212,2
0,5780	0,0874	-231,8	0,5829	0,0801	-252,8
0,7035	0,1056	-279,6	0,6986	0,0953	-324,9
0,7600	0,1137	-282,8	0,7861	0,1066	-357,2
0,9858	0,1454	-379,4	1,0096	0,1351	-448,7
1,1679	0,1704	-434,5	1,1735	0,1555	-518,1
1,4838	0,2125	-573,8	1,5174	0,1969	-657,2
303,15 K			308,15 K		
0,3199	0,0470	-176,9	0,3778	0,0533	-192,8
0,4129	0,0603	-197,9	0,4922	0,0690	-262,1
0,4844	0,0704	-268,9	0,5885	0,0820	-324,7
0,5515	0,0799	-297,6	0,6953	0,0962	-355,9
0,6449	0,0929	-335,6	0,7619	0,1050	-428,8
0,8036	0,1146	-409,8	0,9301	0,1269	-484,9
0,9619	0,1359	-478,7	1,1477	0,1545	-605,6
1,4832	0,2030	-705,4	1,6321	0,2132	-849,5

Máxima incertidumbre en la molalidad = $\pm 1,0 \times 10^{-4}$ mol/kg.

Máxima incertidumbre en la entalpía de dilución = $\pm 0,1$ J/mol.

Tabla C4. Entalpías de dilución de ácido 5-aminopentanoico en agua.

m_i (mol/kg)	m_f (mol/kg)	ΔH_{dil} (J/mol)	m_i (mol/kg)	m_f (mol/kg)	ΔH_{dil} (J/mol)
293,15 K			298,15 K		
0,4120	0,0626	-325,8	0,3875	0,0536	-346,9
0,4898	0,0740	-402,6	0,4786	0,0658	-430,3
0,6052	0,0907	-470,2	0,5627	0,0769	-485,0
0,6840	0,1019	-514,9	0,6565	0,0891	-563,4
0,7615	0,1128	-589,4	0,7817	0,1051	-656,6
0,9908	0,1444	-728,8	0,9920	0,1314	-808,7
1,2285	0,1761	-908,5	1,1641	0,1523	-938,9
1,4613	0,2061	-1023,9	1,4460	0,1854	-1116,3
303,15 K			308,15 K		
0,4074	0,0592	-379,0	0,4087	0,0573	-380,0
0,4740	0,0686	-417,2	0,4984	0,0694	-518,8
0,5866	0,0842	-547,5	0,6177	0,0852	-611,4
0,6832	0,0973	-602,9	0,6919	0,0950	-652,1
0,8397	0,1183	-735,2	0,8189	0,1114	-782,6
0,9918	0,1382	-836,3	0,9667	0,1301	-862,0
1,2004	0,1648	-997,8	1,1865	0,1572	-1055,3
1,4507	0,1958	-1170,3	1,4620	0,1899	-1247,2

Máxima incertidumbre en la molalidad = $\pm 1,0 \times 10^{-4}$ mol/kg.

Máxima incertidumbre en la entalpía de dilución = $\pm 0,1$ J/mol.

Tabla C5. Entalpías de dilución de ácido 6-aminohexanoico en agua.

m_i (mol/kg)	m_f (mol/kg)	ΔH_{dil} (J/mol)	m_i (mol/kg)	m_f (mol/kg)	ΔH_{dil} (J/mol)
293,15 K			298,15 K		
0,4109	0,0621	-496,0	0,4089	0,0562	-557,7
0,5108	0,0766	-565,1	0,4862	0,0664	-616,6
0,5888	0,0877	-667,1	0,5831	0,0789	-750,1
0,7083	0,1044	-792,3	0,7018	0,0941	-855,2
0,7791	0,1142	-860,9	0,7910	0,1052	-939,1
0,9910	0,1428	-1048,2	0,9907	0,1296	-1144,5
1,2095	0,1713	-1252,1	1,1940	0,1536	-1327,3
1,5873	0,2182	-1611,5	1,4964	0,1879	-1707,3
303,15 K			308,15 K		
0,3754	0,0544	-507,6	0,3936	0,0549	-558,7
0,5243	0,0751	-661,2	0,5372	0,0741	-736,7
0,6286	0,0892	-763,7	0,6193	0,0848	-792,7
0,6836	0,0966	-834,1	0,7208	0,0978	-929,7
0,7987	0,1118	-946,2	0,7738	0,1046	-973,5
1,0034	0,1380	-1158,3	0,9315	0,1242	-1150,1
1,1557	0,1570	-1296,8	1,2291	0,1599	-1425,4
1,5574	0,2049	-1683,1	1,4790	0,1886	-1674,9

Máxima incertidumbre en la molalidad = $\pm 1,0 \times 10^{-4}$ mol/kg.

Máxima incertidumbre en la entalpía de dilución = $\pm 0,1$ J/mol.

Anexo D: Coeficientes osmóticos y de actividad experimentales de NaCl y KCl

Tabla D1. Coeficientes osmóticos y de actividad en soluciones de NaCl y KCl a 298,15 K.

NaCl		KCl		
m (mol/kg)	ϕ^*	m (mol/kg)	ϕ	γ
0,0745	0,9368	0,0742	0,9401	0,7932
0,1323	0,9282	0,1336	0,9188	0,7431
0,1790	0,9246	0,1805	0,9171	0,7235
0,2423	0,9219	0,2465	0,9059	0,6959
0,3306	0,9205	0,3375	0,9018	0,6729
0,3665	0,9205	0,3729	0,9048	0,6685
0,5140	0,9220	0,5262	0,9007	0,6435
0,7741	0,9288	0,7991	0,8997	0,6163

*Determinados por la ecuación de Archer-Pitzer

Tabla D2. Coeficientes osmóticos y de actividad en soluciones de NaCl y KCl a 303,15 K.

NaCl		KCl		
m (mol/kg)	ϕ^*	m (mol/kg)	ϕ	γ
0,0822	0,9350	0,0818	0,9400	0,7860
0,1053	0,9312	0,1063	0,9225	0,7574
0,3156	0,9210	0,3208	0,9059	0,6765
0,3227	0,9209	0,3288	0,9037	0,6734
0,4233	0,9214	0,4329	0,9010	0,6539
0,5670	0,9242	0,5815	0,9011	0,6352
0,6756	0,9272	0,6945	0,9020	0,6247
0,7920	0,9311	0,8180	0,9015	0,6144

*Determinados por la ecuación de Archer-Pitzer

Tabla D3. Coeficientes osmóticos y de actividad en soluciones de NaCl y KCl a 308,15 K.

NaCl		KCl		
m (mol/kg)	ϕ^*	m (mol/kg)	ϕ	γ
0,0912	0,9330	0,0908	0,9368	0,7901
0,1258	0,9284	0,1261	0,9264	0,7644
0,1595	0,9255	0,1603	0,9211	0,7465
0,2133	0,9228	0,2161	0,9107	0,7205
0,2747	0,9214	0,2783	0,9095	0,7036
0,3844	0,9213	0,3923	0,9026	0,6762
0,4984	0,9232	0,5114	0,8998	0,6569
0,8549	0,9347	0,8843	0,9036	0,6247

*Determinados por la ecuación de Archer-Pitzer

Tabla D4. Coeficientes osmóticos y de actividad en soluciones de NaCl y KCl a 313,15 K.

NaCl		KCl		
m (mol/kg)	ϕ^*	m (mol/kg)	ϕ	γ
0,0882	0,9331	0,0880	0,9349	0,7778
0,1818	0,9238	0,1828	0,9186	0,7255
0,2415	0,9218	0,2430	0,9161	0,7069
0,3219	0,9210	0,3260	0,9094	0,6842
0,3781	0,9213	0,3836	0,9080	0,6732
0,5394	0,9245	0,5518	0,9037	0,6478
0,6752	0,9287	0,6938	0,9038	0,6338
0,8586	0,9358	0,8898	0,9030	0,6182

*Determinados por la ecuación de Archer-Pitzer

Anexo E: Tensión superficial, coeficientes de actividad interpolados y exceso superficial

Tabla E1. Tensión superficial de soluciones acuosas de ácido 3-aminopropanoico (mN/m).

x_2	293,15 K	298,15 K	303,15 K	308,15 K
0,00000	72,74	72,03	71,18	70,42
0,00019	72,81	72,09	71,25	70,45
0,00084	72,86	72,19	71,30	70,49
0,00123	73,03	72,30	71,38	70,66
0,00181	73,02	72,32	71,38	70,60
0,00377	73,14	72,50	71,50	70,66
0,00728	73,34	72,70	71,84	70,80
0,01290	73,73	73,18	72,15	71,20
0,01746	74,00	73,39	72,47	71,48

Tabla E2. Tensión superficial de soluciones acuosas de ácido 4-aminobutanoico (mN/m).

x_2	293,15 K	298,15 K	303,15 K	308,15 K
0,00000	72,74	72,03	71,18	70,42
0,00020	72,80	72,09	71,25	70,47
0,00065	72,84	72,18	71,32	70,50
0,00113	72,88	72,22	71,35	70,54
0,00174	72,94	72,27	71,39	70,60
0,00453	73,10	72,43	71,54	70,75
0,00685	73,25	72,54	71,66	70,88
0,01256	73,60	72,91	72,07	71,24
0,01556	73,79	73,13	72,28	71,47

Tabla E3. Tensión superficial de soluciones acuosas de ácido 5-aminopentanoico (mN/m).

x_2	293,15 K	298,15 K	303,15 K	308,15 K
0,00000	72,74	72,03	71,18	70,42
0,00020	72,81	72,11	71,25	70,45
0,00063	72,86	72,18	71,29	70,46
0,00111	72,89	72,22	71,34	70,55
0,00174	72,90	72,23	71,32	70,53
0,00422	73,00	72,31	71,43	70,61
0,00812	72,96	72,33	71,48	70,67
0,01204	73,01	72,42	71,52	70,72
0,01374	73,02	72,43	71,53	70,74

Tabla E4. Tensión superficial de soluciones acuosas de ácido 6-aminohexanoico (mN/m).

x_2	293,15 K	298,15 K	303,15 K	308,15 K
0,00000	72,74	72,03	71,18	70,42
0,00019	72,82	72,07	71,26	70,40
0,00087	72,86	72,13	71,26	70,46
0,00125	72,86	72,14	71,30	70,49
0,00188	72,89	72,18	71,37	70,51
0,00453	72,88	72,24	71,38	70,55
0,00984	72,91	72,27	71,45	70,59
0,01096	72,94	72,28	71,49	70,60
0,01535	72,93	72,28	71,44	70,59

Tabla E5. Coeficientes de actividad interpolados de α,ω -aminoácidos en solución.

x_2	293,15 K	298,15 K	303,15 K	308,15 K	x_2	293,15 K	298,15 K	303,15 K	308,15 K
Ácido 3-aminopropanoico					Ácido 4-aminobutanoico				
0,00019	0,9977	0,9965	0,9989	0,9987	0,00020	0,9977	0,9967	0,9982	0,9979
0,00084	0,9915	0,9897	0,9947	0,9934	0,00065	0,9928	0,9909	0,9941	0,9934
0,00123	0,9888	0,9873	0,9921	0,9907	0,00113	0,9881	0,9859	0,9899	0,9888
0,00181	0,9851	0,9843	0,9882	0,9871	0,00174	0,9828	0,9808	0,9847	0,9836
0,00377	0,9758	0,9761	0,9771	0,9780	0,00453	0,9660	0,9662	0,9649	0,9678
0,00728	0,9669	0,9667	0,9676	0,9695	0,00685	0,9586	0,9598	0,9552	0,9615
0,01290	0,9636	0,9638	0,9642	0,9667	0,01256	0,9575	0,9580	0,9570	0,9590
0,01746	0,9646	0,9639	0,9638	0,9691	0,01556	0,9632	0,9644	0,9641	0,9628
Ácido 5-aminopentanoico					Ácido 6-aminohexanoico				
0,00020	0,9974	0,9973	0,9974	0,9984	0,00019	0,9977	0,9980	0,9979	0,9978
0,00063	0,9921	0,9917	0,9919	0,9947	0,00087	0,9902	0,9908	0,9909	0,9901
0,00111	0,9869	0,9861	0,9862	0,9907	0,00125	0,9864	0,9869	0,9874	0,9862
0,00174	0,9808	0,9798	0,9796	0,9856	0,00188	0,9805	0,9808	0,9821	0,9802
0,00422	0,9644	0,9638	0,9609	0,9694	0,00453	0,9627	0,9628	0,9655	0,9628
0,00812	0,9543	0,9552	0,9487	0,9590	0,00984	0,9500	0,9523	0,9509	0,9500
0,01204	0,9516	0,9535	0,9460	0,9554	0,01096	0,9496	0,9518	0,9505	0,9491
0,01374	0,9528	0,9539	0,9460	0,9542	0,01535	0,9566	0,9618	0,9591	0,9514

Tabla E6. Exceso superficial de ácido 3-aminopropanoico ($\Gamma \cdot 10^{12}$). (mol/cm²)

x_2	293,15 K	298,15 K	303,15 K	308,15 K
0,00019	-0,9	-0,8	-0,3	-0,1
0,00084	-4,0	-5,4	-3,1	-2,8
0,00123	-5,2	-6,0	-4,4	-3,2
0,00181	-6,8	-7,1	-6,2	-3,9
0,00377	-11,0	-11,7	-11,6	-7,0
0,00728	-18,4	-20,7	-20,3	-15,5
0,01290	-33,2	-34,2	-34,1	-34,6
0,01746	-49,1	-44,0	-45,5	-54,1

Tabla E7. Exceso superficial de ácido 4-aminobutanoico ($\Gamma \cdot 10^{12}$). (mol/cm²)

x_2	293,15 K	298,15 K	303,15 K	308,15 K
0,00020	-0,6	-2,9	-2,1	-0,2
0,00065	-2,5	-3,2	-2,5	-2,3
0,00113	-3,8	-3,8	-2,8	-3,7
0,00174	-5,2	-4,6	-3,6	-4,9
0,00453	-11,5	-9,8	-10,5	-10,1
0,00685	-17,0	-15,6	-17,6	-15,5
0,01256	-32,2	-35,1	-36,0	-36,1
0,01556	-41,3	-48,5	-45,7	-52,2

Tabla E8. Exceso superficial de ácido 5-aminopentanoico ($\Gamma \cdot 10^{12}$). (mol/cm²)

x_2	293,15 K	298,15 K	303,15 K	308,15 K
0,00020	-1,4	-1,8	-0,6	-0,1
0,00063	-1,6	-2,2	-1,8	-1,6
0,00111	-1,7	-2,5	-2,4	-2,3
0,00174	-1,9	-2,7	-2,8	-2,9
0,00422	-2,2	-3,4	-3,7	-4,0
0,00812	-2,5	-4,2	-4,4	-4,9
0,01204	-2,8	-4,9	-4,8	-5,4
0,01374	-2,9	-5,1	-4,9	-5,5

Tabla E9. Exceso superficial de ácido 6-aminohexanoico ($\Gamma \cdot 10^{12}$). (mol/cm²)

x_2	293,15 K	298,15 K	303,15 K	308,15 K
0,00019	-0,9	-1,8	-0,8	-4,7
0,00087	-1,0	-2,0	-1,7	-3,0
0,00125	-1,0	-2,1	-2,0	-2,7
0,00188	-1,0	-2,1	-2,2	-2,4
0,00453	-1,1	-2,3	-2,7	-1,8
0,00984	-1,2	-2,4	-3,2	-1,4
0,01096	-1,3	-2,4	-3,3	-1,3
0,01535	-1,3	-2,4	-3,5	-1,1

Bibliografía

1. T.V. Chalikian, A.P. Sarvazyan, K.J. Breslauer, Partial molar volumes, expansibilities, and compressibilities of α,ω -aminocarboxylic acids in aqueous solutions between 18 and 55 °C, *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 13017-13026.
2. O. Likhodi, T.V. Chalikian, Differential hydration of α,ω -aminocarboxylic acids in D_2O and H_2O , *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 7860-7868.
3. F. Shahidi, P.G. Farrell, Partial molar volumes of organic compounds in water. Part 4. Aminocarboxylic acids, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1.* 74 (1978) 858-868.
4. J.C. Ahluwalia, C. Ostiguy, G. Perron, J.E. Desnoyers, Volumes and heat capacities of some amino acids in water at 25°C, *Can. J. Chem.* 55 (1977) 3364–3367.
5. S. Cabani, G. Conti, E. Matteoli, Volumetric properties of amphionic molecules in water. Part 1. Volume changes in the formation of zwitterionic structures, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1.* 77 (1981) 2377-2384.
6. S. Cabani, G. Conti, E. Matteoli, Volumetric properties of amphionic molecules in water. Part 2. Thermal expansibility and compressibility related to the formation of zwitterionic structures, *J. Chem. Soc., Faraday Trans 1.* 77 (1981) 2385-2394.
7. A.W. Hakin, J.L. Liu, The Calorimetric and volumetric properties of selected α -Amino Acids and α,ω -Amino acids in water at $T = (288.15, 298.15, 313.15, \text{ and } 328.15) \text{ K}$ and $p = 0.1 \text{ MPa}$, *J. Solution Chem.* 35 (2006) 1157-1171.
8. L. Lepori, V. Mollica, Volume changes in the proton ionization of α,ω -aminocarboxylic acids in aqueous solution, *Z. Phys. Chem. N. F.* 123 (1980) 51-66.
9. W. Devine, B. Lowe, Viscosity B-coefficients at 15 and 25 °C for glycine, β -alanine, 4-amino-n-butyrac acid, and 6-amino-n-hexanoic acid in aqueous solution, *J. Chem. Soc. (A).* (1971) 2113-2116.
10. N. Taulier, T.V. Chalikian, Volumetric effects of ionization of amino and carboxyl termini of α,ω -aminocarboxylic acids, *Biophys. Chem.* 104 (2003) 21-36.
11. P. Ramasami, R. Kakkar, Partial molar volumes and adiabatic compressibilities at infinite dilution of aminocarboxylic acids and glycyglycine in water and aqueous solutions of sodium sulphate at $(288.15, 298.15 \text{ and } 308.15) \text{ K}$, *J. Chem. Thermodyn.* 38 (2006) 1385-1395.

12. M. Natarajan, R.K. Wadi, H.C. Gaur, Apparent molar volumes and viscosities of some α - and α,ω -amino acids in aqueous ammonium chloride solutions at 298.15 K, *J. Chem. Eng. Data.* 35 (1990) 87–93.
13. M.N. Islam, R.K. Wadi, Temperature dependence of apparent molar volumes and viscosity B-coefficients of amino acids in aqueous sodium sulfate solutions from 15 to 35 °C, *Phys. Chem. Liq.* 41 (2003) 533–544.
14. M. Gallardo, T.H. Lilley, H. Linsdell, S. Otín, Aqueous solutions containing amino acids and peptides: Part 29. The enthalpies of dilution of some amino acids at 25°C, *Thermochim. Acta.* 223 (1993) 41-49.
15. E.E. Schrier, R.A. Robinson, A study of free energy relationships in some amino acid-sodium chloride-water systems, *J. Biol. Chem.* 246 (1971) 2870-2874.
16. E. Smith, P. Smith, Thermodynamic properties of solutions of amino acids and related substances. IV. The effect of increasing dipolar distance on the activities of aliphatic amino acids in aqueous solution at twenty-five degrees, *J. Biol. Chem.* 132 (1940) 47-56.
17. K. Kitano, M. Takaha, M. Gemmei-Ide, Raman spectroscopic study on the structure of water in aqueous solution of α,ω -amino acids, *J. Colloid Interface Sci.* 283 (2005) 452-458.
18. C.D. Oviedo, Efecto de la temperatura sobre la solubilidad de α,ω -aminoácidos en agua, Trabajo de grado en Química, Universidad Nacional de Colombia, 2011.
19. F. Franks, D. S. Reid, *Water: A Comprehensive Treatise*, Vol. 2, Plenum Press, New York, 1978.
20. J.M. Prausnitz, R.N. Lichtenthaler, E.G. Azevedo, *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*, 3ed, Prentice- Hall Inc, New Jersey, 1999.
21. F. Franks, *Water: A Matrix of Life*. 2ed, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2000.
22. J. Kyte, The basis of the hydrophobic effect, *Biophys. Chem.* 100 (2003) 193–203.
23. J.L. England, G. Haran, Role of Solvation Effects in Protein Denaturation: From Thermodynamics to Single Molecules and Back, *Ann. Rev. Phys. Chem.* 62 (2011) 257–277.
24. C. Tanford, *The Hydrophobic Effect; Formation of Micelles and Biological Membranes*, Wiley Interscience, New York, 1973.
25. W. McMillan, J. Mayer, The Statistical Thermodynamics of Multicomponent Systems, *J. Chem. Phys.* 13 (1945) 276-305.
26. K. Kozak, W. Knight, W. Kauzmann, Solute-Solute Interactions in Aqueous Solutions, *J. Chem. Phys.* 48 (1968) 675-690.

27. G. Barone, P. Cacace, G. Castronuovo, V. Elia, Interactions in aqueous solutions of urea-like compounds. Heats of mixing of urea, monomethylurea and thiourea at 298.15 K, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1.* 77 (1981) 1569-1577.
28. J.E. Desnoyers, G. Perron, L. Avedikian, J.P. Morel, Enthalpies of the urea-tert-butanol-water system at 25°C, *J. Solution Chem.* 5 (1976) 631-644.
29. T.H. Lilley, The interplay between solute solvation and solute-solute interactions in solutions containing amino acids, peptides and related species, *Pure Appl. Chem.* 65 (1993) 2551-2560.
30. A.W. Adamson, A.P. Gast, *Physical Chemistry of Surfaces*, 6ed, Wiley interscience publication, New York, 1998.
31. J.D. Bernal, R.H. Fowler, A theory of water and ionic solution, with particular reference to hydrogen and hydroxyl ions, *J. Chem. Phys.* 1 (1933) 515-548.
32. P. Gianni, L. Lepori, Group contributions to the partial molar volume of ionic organic solutes in aqueous solution, *J. Sol. Chem.* 25 (1996) 1-42.
33. F. Shahidi, Partial molar volumes of organic compounds in water. Part 7.—Sodium and hydrochloride salts of α,ω -aminocarboxylic acids, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1.* 76 (1980) 101-106.
34. M. Gallardo, T.H. Lilley, H. Linsdell, Y. Lu, S. Otín, A.J. Ward, Aqueous solutions containing amino acids and peptides. Part 30.—The enthalpies of interaction of some alkali-metal halides with some amino acids at 25 °C, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 92 (1996) 4983-4986.
35. C.M. Romero, M.E. González, Osmotic and activity coefficients of glycine, dl- α -alanine and dl- α -aminobutyric acid in aqueous solutions at temperatures between 288.15 and 303.15 K, *Fluid Phase Equilib.* 250 (2006) 99-104.
36. G.M. Blackburn, T.H. Lilley, E. Walmsley, Aqueous solutions containing amino acids and peptides. Part 13.—Enthalpy of dilution and osmotic coefficients of some N-acetyl amino acid amides and some N-acetyl peptide amides at 298.15 K, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1.* 78 (1982) 1641-1665.
37. J.R. Pappenheimer, M.P. Lepie, J.J. Wyman, The Surface Tension of Aqueous Solutions of Dipolar Ions, *J. Am. Chem. Soc.* 58 (1936) 1851-1855.
38. J.C. Cadena, Efecto de la temperatura sobre la tensión superficial de soluciones acuosas de ácido aminobutírico, norvalina y norleucina, Trabajo de grado en Química, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, 2004.

39. A. Weissberger, B.W. Rossiter, *Physical Methods of Chemistry*, Vol. 4, Wiley Interscience, New York, 1972.
40. F.J. Millero, S.A. Lo, C. Shin, The apparent molal volumes and adiabatic compressibilities of aqueous amino acids at 25 °C, *J. Phys. Chem.* 82 (1978) 784-792.
41. C.M. Romero, F. Negrete, Effect of temperature on partial molar volumes and viscosities of aqueous solutions of α -dl-Aminobutyric acid, dl-Norvaline and dl-Norleucine, *Phys. Chem. Liq.* 42 (2004) 261-267.
42. J. Daniel, E.J. Cohn, *Studies in the physical chemistry of amino acids, peptides and related substances: VI. The densities and viscosities of aqueous solutions of amino acids*, *J. Am. Chem. Soc.* 58 (1936) 415-423.
43. F.T. Gucker, T.W. Allen, The densities and specific heats of aqueous solutions of DL- α -alanine, β -alanine and lactamide, *J. Am. Chem. Soc.* 64 (1942) 191-199.
44. C.M. Romero, L.R. Munar, Apparent molar volumes of amino acids in very dilute aqueous solutions at 25,00°C, *Phys. Chem. Liq.* 36 (1998) 83-90.
45. H. Zhao, Review: Viscosity B-coefficients and standard partial molar volumes of amino acids, and their roles in interpreting the protein (enzyme) stabilization, *Biophys. Chem.* 122 (2006) 157-183.
46. R.K. Wadi, M.N. Islam, R. K. Goyal, Equilibrium and transport properties of amino acid solutions: Part 1. Temperature dependence of apparent molar volume in aqueous solutions between 288 and 308 K, *Indian J. Chem., Sect A.* 29 (1990) 1055-1059.
47. M.M. Bhattacharya, M. Sengupta, Ion-solvent interaction of aminoacids: IV. Apparent molal volumes of amino acids in neutral, acidic and alkaline media at different temperatures, *J. Indian Chem. Soc.* 62 (1985) 959-964.
48. T.S. Banipal, P. Kapoor, Partial molal volumes and expansibilities of some amino acids in aqueous solutions, *J. Indian Chem. Soc.* 76 (1999) 431-437.
49. R. Gopal, D.K. Agarwal, R. Kumar, Variation of limiting apparent molal volume with temperature in some amino acids in aqueous solutions, *Indian J. Chem.* 11 (1973) 1061-1062.
50. A.W. Hakin, M.M. Duke, L.L. Groft, J.L. Marty, M.L. Rushfeldt, Calorimetric investigations of aqueous amino acid and dipeptide systems from 288.15 to 328.15 K, *Can. J. Chem.* 73 (1995) 725-734.

51. A.W. Hakin, A.K. Copeland, J.L. Liu, R.A. Marriott, K.E. Preuss, Densities, Apparent Molar Volumes, and Apparent Molar Heat Capacities of L-Arginine, L-Proline and D,L-Methionine in Water at 288.15, 298.15, 313.15, and 328.15 K, *J. Chem. Eng. Data.* 42 (1997) 84-89.
52. A.K. Mishra, J.C. Ahluwalia, Apparent molal volumes of amino acids, N-acetylamino acids, and peptides in aqueous solutions, *J. Phys. Chem.* 88 (1984) 86-92.
53. Z. Yan, J. Wang, W. Liu, J. Lu, Apparent molar volumes and viscosity β -coefficients of some α -amino acids in aqueous solutions from 278.15 to 308.15 K, *Thermochim. Acta.* 334 (1999) 17-27.
54. R.A. Pierotti, A Scaled Particle Theory of Aqueous and Nonaqueous Solutions, *Chem. Rev.* 76 (1976) 717-726.
55. A. Bondi, van der Waals Volumes and Radii, *J. Phys. Chem.* 68 (1964) 441-451.
56. D.P. Kharakoz, Volumetric properties of proteins and their analogs in diluted water solutions:
1. Partial volumes of amino acids at 15–55 °C, *Biophys. Chem.* 34 (1989) 115-125.
57. R.A. Pierotti, Aqueous Solutions of Nonpolar Gases, *J. Phys. Chem.* 69 (1965) 281-288.
58. S. Terasawa, H. Itsukl, S. Arakawa, Contribution of Hydrogen Bonds to the Partial Molar Volumes of Nonionic Solutes in Water, *J. Phys. Chem.* 79 (1975) 2345-2351.
59. J.T. Edward, P.G. Farrell, Relation between van der Waals and Partial Molal Volumes of Organic Molecules in Water, *Can. J. Chem.* 53 (1975) 2965-2970.
60. C.M. Romero, J.C. Cadena, Effect of temperature on the volumetric properties of α,ω -amino acids in dilute aqueous solutions, *J. Solution. Chem.* 39 (2010) 1474-1483.
61. D.E. Nieto, Montaje y Calibración de un Microcalorímetro de Flujo LKB 2107-121 para la determinación de Calores de Solución de Soluciones Acuósas de 5 Aminoácidos, Trabajo de grado en Química, Universidad Nacional de Colombia, 2004.
62. C.M. Romero, M.S. Páez, I. Lamprecht, Enthalpies of dilution of aqueous solutions of n-butanol, butanediols, 1,2,4-butanetriol, and 1,2,3,4-butanetetrol at 298.15 K, *Thermochim. Acta.* 437 (2005) 26–29.
63. C.M. Romero, A.F. Suarez, I. Lamprecht, Effect of temperature on the dilution enthalpies of carboxylic acids in aqueous solutions, *Thermochim. Acta.* 483 (2009) 41–44.
64. T.H. Lilley, G.C. Barrett, *The Chemistry and Biochemistry of the Amino Acids*, Chapman and Hall, London, 1985.
65. T.H. Lilley, G.W. Neilson, J.E. Enderby, *Water and Aqueous Solutions*, Adam Hilger, Bristol, 1986.

66. B. Palecz, H. Piekarski, S. Romanowski, Studies on homogeneous interactions between zwitterions of several α -amino acids in water at a temperature of 298.15 K, *J. Mol. Liq.* 84 (2000) 279–288.
67. C.M. Romero, M.E. González, I. Lamprecht, Enthalpy of dilution of aliphatic amides in aqueous solutions at temperatures between 293.15 K and 308.15 K, *Thermochim. Acta.* 488 (2009) 49–53.
68. F. Franks, M. Pedley, D.S. Reid, Solute interactions in dilute aqueous solutions. Part 1.— Microcalorimetric study of the hydrophobic interaction, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1.* 72 (1976) 359–367.
69. B. Palecz, Enthalpies of Solution and Dilution of Some L- α -Amino Acids in Water at 298.15 K, *J. Thermal Anal.* 54 (1998) 257–263.
70. S. Cabani, P. Gianni, V. Mollica, L. Lepori, Group contributions to the thermodynamic properties of non-ionic organic solutes in dilute aqueous solution, *J. Solution Chem.* 10 (1981) 563–595.
71. A.V. Plyasunov, E.L. Shock, Thermodynamic functions of hydration of hydrocarbons at 298.15 K and 0.1 MPa, *Geochim. Cosmochim. Acta.* 64 (2000) 439–468.
72. G. Barone, C. Giancola, Peptide-peptide interactions in water and concentrated urea solutions, *Pure Appl. Chem.* 62 (1990) 57–68.
73. C.M. Romero, J.C. Cadena, Effect of temperature on the dilution enthalpies of α,ω -amino acids in aqueous solutions, *J. Chem. Thermodyn.* 43 (2011) 1441–1445.
74. K.S. Pitzer, Electrolytes: From dilute solutions to fused salts, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 2902–2906.
75. K.S. Pitzer, *Activity Coefficients in Electrolyte Solutions*, 2 ed, CRC Press, Boca Raton, 1991
76. C.M. Romero, L.H. Blanco, M.E. González, M.T. Dávila, Construcción y calibración de un equipo isopiéstico para la determinación de coeficientes osmóticos y coeficientes de actividad, *Rev. Col. Química* 35 (2006) 205–214.
77. H.F. Gibbard, G. Scatchard, R. Rousseau, J. Creek, Liquid-vapor equilibrium of aqueous sodium chloride, from 298 to 373 K and from 1 to 6 mol kg⁻¹, and related properties, *J. Chem. Eng. Data.* 19 (1974) 281.
78. R.A. Robinson, R.H. Stokes, *Electrolyte Solutions*, Butterworths, London, 1959.
79. J.W. Hamer, Y. Wu, Osmotic Coefficients and Mean Activity Coefficients of univalent Electrolytes in Water at 25°C, *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 1 (1972) 1047–1097.

80. G.E. Amado, L.H. Blanco, Osmotic and activity coefficients of aqueous solutions of KCl at temperatures of 283.15, 288.15, 293.15 and 298.15 K. A new isopiestic apparatus, *Fluid Phase Equilib.* 226 (2004) 261-265.
81. C.M. Romero, M.S. Paez, Isopiestic determination of osmotic and activity coefficients of aqueous solutions of aliphatic polyols at 298.15 K, *Fluid Phase Equilib.* 240 (2006) 140–143.
82. C.M. Romero, M.E. Gonzalez, Effect of temperature on the behavior of osmotic and activity coefficients of amides in aqueous solutions, *J. Thermal Anal.* 92 (2008) 705–710
83. M.E. González, Efecto de la temperatura sobre los coeficientes de actividad, solubilidad y entalpías de dilución de amidas en solución acuosa, Tesis de Doctorado en Química, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, 2009.
84. R.A. Robinson, R.H. Stokes, Activity coefficients in aqueous solutions of sucrose mannitol and their mixtures at 25°C, *J. Phys. Chem.* 65 (1961) 1954-1958.
85. A.P. Roza, Influencia de la temperatura y longitud de cadena en los coeficientes osmóticos y de actividad de sales de amonio cuaternario en solución acuosa, Tesis de Doctorado en Química, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, 2011.
86. J.J. Savage, R.H. Wood, Enthalpy of dilution of aqueous mixtures of amides, sugars, urea, ethylene glycol, and pentaerythritol at 25°C: Enthalpy of interaction of the hydrocarbon, amide, and hydroxyl functional groups in dilute aqueous solutions, *J. Sol. Chem.* 5 (1976) 733-750.
87. T.H. Lilley, R. Wood, Freezing temperatures of aqueous solutions containing formamide, acetamide, propionamide and N,N-dimethylformamide. Free energy of interaction between the CONH and CH₂ groups in dilute aqueous solutions, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I.* 76 (1980) 901-905.
88. A.F. Suarez, Efecto de la temperatura sobre propiedades termodinámicas de ácidos orgánicos en agua, Tesis de Doctorado en Química, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, 2009.
89. C.M. Romero, M.S. Páez, J.A. Miranda, D.J. Hernández, L.E. Oviedo, Effect of temperature on the surface tension of diluted aqueous solutions of 1,2-hexanediol, 1,5-hexanediol, 1,6-hexanediol and 2,5-hexanediol, *Fluid Phase Equilib.* 258 (2007) 67–72.
90. C.M. Romero, E. Jiménez, F. Suárez, Effect of temperature on the behavior of surface properties of alcohols in aqueous solution, *J. Chem. Thermodyn.* 41 (2009) 513–516.

91. F. Suarez, C.M. Romero, Apparent Molar Volume and Surface Tension of Dilute Aqueous Solutions of Carboxylic Acids, *J. Chem. Eng. Data.* 56 (2011) 1778-1786.
92. N. Matubayasi, H. Miyamoto, J. Nahimira, K. Yano, T. Tanaka, Thermodynamic Quantities of Surface Formation of Aqueous Electrolyte Solutions: V. Aqueous Solutions of Aliphatic Amino Acids, *J. Colloid Interface Sci.* 250 (2002) 431-437.
93. J.R. Taylor, *An Introduction to Error Analysis*, 2 Ed, University Science Books, Sausalito, 1997.
94. C. Harris, *Quantitative Chemical Analysis*, 8 Ed, W. H. Freeman and Company, New York, 2010.
95. D.R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 89 Ed, CRC Press/Taylor and Francis, Boca Raton, 2009.