



UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA

Contribución de grupos polares a
las propiedades termodinámicas de
soluciones acuosas de
aminoalcoholes

Yadhi Patricia Cruz Alvarado

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ciencias, Departamento de Químicas
Bogotá, Colombia
2021

Contribución de grupos polares a las propiedades termodinámicas de soluciones acuosas de aminoalcoholes

Yadhi Patricia Cruz Alvarado

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:

Doctorado en Ciencias Químicas

Directora:

Doctora Carmen María Romero Isaza

Línea de Investigación:

Estudio Físicoquímico de Interacciones en Solución

Grupo de Investigación:

Termodinámica Clásica

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ciencias, Departamento de Químicas

Bogotá, Colombia

2021

A mi familia, especialmente a mi mamá. A mis amigas y amigos. A mis profesoras y profesores, quienes desde niña incentivaron mi amor por el conocimiento y la ciencia.

A la memoria de mi padre Héctor Cruz Jiménez., y a la de mi profesor Luis H. Blanco, ambos nos dejaron muy pronto.

Declaración de obra original

Yo declaro lo siguiente:

He leído el Acuerdo 035 de 2003 del Consejo Académico de la Universidad Nacional. «Reglamento sobre propiedad intelectual» y la Normatividad Nacional relacionada al respeto de los derechos de autor. Esta disertación representa mi trabajo original, excepto donde he reconocido las ideas, las palabras, o materiales de otros autores.

Cuando se han presentado ideas o palabras de otros autores en esta disertación, he realizado su respectivo reconocimiento aplicando correctamente los esquemas de citas y referencias bibliográficas en el estilo requerido.

He obtenido el permiso del autor o editor para incluir cualquier material con derechos de autor (por ejemplo, tablas, figuras, instrumentos de encuesta o grandes porciones de texto).

Por último, he sometido esta disertación a la herramienta de integridad académica, definida por la universidad.

YADHI P. CRUZ

Nombre: Yadhi Patricia Cruz Alvarado

Fecha: 24/06/2021

Agradecimientos

A mi directora de tesis, la profesora Carmen María Romero Isaza, por su guía, sus valiosas enseñanzas, su paciencia y enorme ayuda en este proceso; porque desde que fui su alumna en el pregrado me inspiró como mujer de ciencia, a profundizar en este camino de la termodinámica.

Al profesor Luis H. Blanco Q.E.P.D., por sus conocimientos, su colaboración permanente, su admirable preocupación por los estudiantes; porque tuve el honor de acompañarlo en sus clases, comprendiendo la especial manera que tenía para comunicarse con los alumnos y contagiarnos su amor por el conocimiento.

A la profesora Silvia Pérez-Casas por su generosidad, tanto académica como personal, su valioso apoyo en mi pasantía de investigación, porque gracias a ella pude conocer y compartir con colegas de otro país, de otra cultura; porque me abrió las puertas de su laboratorio y me brindó su amistad.

A la Universidad Nacional de Colombia, porque en ella me formé académica, artística y personalmente. Porque su carácter de Universidad Pública, me permitió cumplir con mis metas académicas y profesionales, porque me siento orgullosa de pertenecer a una comunidad que está al servicio del país, así como de la formación de aquellos ciudadanos comprometidos con el conocimiento.

A la Universidad Nacional Autónoma de México, por permitirme desarrollar mi pasantía de investigación en el Laboratorio de Biofisiología de la Facultad de Química.

Al Laboratorio de Investigaciones Básicas, porque fue allí donde pude desarrollar mi investigación durante todo este tiempo, lugar que se convirtió en un segundo hogar.

A mis compañeros y profesores del grupo de Termodinámica Clásica, por su permanente cooperación y aportes, así como a mis compañeros del Grupo de Química Teórica, gracias por su apoyo y amistad.

A toda mi familia, en especial a madre María Edilma Alvarado, a mis amigas y amigos, así como todas aquellas personas que de una u otra manera apoyaron este largo y complejo camino, a todos ustedes, ¡muchas gracias!

Resumen

Contribución de grupos polares a las propiedades termodinámicas de soluciones acuosas de aminoalcoholes

En la presente investigación se presenta propiedades entálpicas, volumétricas y superficiales de mezclas de 3-amino-1-propanol, (RS)-1-amino-2-propanol ó (RS)-2-amino-1-propanol, 3-amino-1,2-propanodiol y 1,3-diamino-2-propano, con agua y en función de la temperatura. Los solutos seleccionados, sustituidos en diferentes posiciones con grupos hidroxilo y amino, permitieron evaluar el efecto de la contribución de los grupos polares en las interacciones moleculares en solución acuosa.

Las entalpías de dilución se determinaron empleando microcalorimetría de flujo a 298,15 K, mientras que a partir de la teoría de McMillan-Mayer se calcularon los coeficientes de interacción entre pares de moléculas, por lo que se aplicó un esquema de contribución de grupo. A su vez, las propiedades volumétricas se encontraron a partir de medidas de densidad y velocidad del sonido de soluciones diluidas en función de la composición y la temperatura en el rango de 293,15 a 308,15 K; con las cuales se analizó el proceso de hidratación y se calcularon los números de hidratación. La tensión superficial de las mezclas se evaluó por el método de volumen de gota pendiente en función de la temperatura (293,15 a 308,15 K) y en todo el rango de composición, obteniendo parámetros de hidrofobicidad, coeficientes de actividad y propiedades de superficie.

Los resultados fueron analizados en términos de las interacciones moleculares soluto-agua y soluto-soluto, además del proceso de hidratación. Se encontró que la contribución de los grupos polares no es aditiva, además de una notable diferencia entre la contribución de cada uno de los grupos a las propiedades termodinámicas evaluadas.

Palabras clave: aminoalcoholes, entalpía de dilución, volumen molar parcial, compresibilidad molar parcial, tensión superficial, interacciones moleculares, contribución de grupos polares.

Abstract

Contribution of polar groups to the thermodynamic properties of aqueous solutions of amino alcohols

This research presents enthalpic, volumetric and surface properties of mixtures of 3-amino-1-propanol, (RS) -1-amino-2-propanol or (RS) -2-amino-1-propanol, 3-amino -1,2-propanediol and 1,3-diamino-2-propane, with water and as a function of temperature. The selected solutes, substituted in different positions with hydroxyl and amino groups, allowed to evaluate the effect of the contribution of the polar groups in the molecular interactions in aqueous solution.

The dilution enthalpies, were determined using flow microcalorimetry at 298.15 K and from McMillan's theory the interaction coefficients between pairs of molecules were calculated and a group contribution scheme was applied. In addition, the volumetric properties were found from measurements of density and speed of sound, in dilute solutions as a function with composition and temperature in the range of 293.15 to 308.15 K; with which the hydration process was analyzed and the hydration numbers were calculated. The surface tension of the mixtures was evaluated by the volume pendant drop method, as a function of temperature (293.15 to 308.15 K) and throughout the composition range; obtaining hydrophobicity parameters, activity coefficients and surface properties.

The results were analyzed in terms of solute-water and solute-solute molecular interactions, in addition to the hydration process. In turn, it was found that the contribution of the polar groups is not additive, in addition to a notable difference between the contribution of each of the groups to the evaluated thermodynamic properties.

Keywords: amino alcohols, dilution enthalpy, partial molar volume, partial molar compressibility, surface tension, molecular interactions, contribution of polar groups.

Contenido

	Pág.
	Introducción 1
1. Soluciones acuosas	7
1.1 Aspectos generales del agua	7
1.2 Estructura del agua.....	10
1.3 Estudios en solución acuosas.....	13
1.4 Modelo de interacción de McMillan-Mayer y modelos de contribución de grupos 16	
1.5 Soluciones acuosas de aminoalcoholes	17
2. Entalpías de dilución de soluciones acuosas de aminoalcoholes.....	27
2.1 Entalpías de dilución y coeficientes entálpicos de interacción.....	28
2.2 Medidas calorimétricas - Calorimetría de flujo.....	30
2.3 Materiales y Métodos	33
2.3.1 Preparación de soluciones.....	33
2.3.2 Equipo Calorimétrico.....	35
2.3.3 Calibración de la bomba peristáltica	36
2.3.4 Calibración eléctrica	37
2.3.5 Protocolo experimental.....	38
2.4 Resultados y análisis	39
2.4.1 Entalpías de dilución y coeficientes entálpicos de interacción	39
2.4.2 Contribución de grupo y principio de aditividad.....	45
3. Volumen y compresibilidad molar parcial de soluciones acuosas de aminoalcoholes 53	
3.1 Propiedades molares parciales.....	54
3.1.1 Volumen molar parcial	54
3.1.2 Volumen molar aparente	55
3.1.3 Expansibilidad molar aparente.....	56
3.1.4 Compresibilidad molar aparente.....	57
3.1.5 Aguas de hidratación.....	57
3.2 Materiales y Métodos	59
3.2.1 Preparación de soluciones.....	59

3.2.2	Medidas de densidad y velocidad del sonido	60
3.2.3	Protocolo experimental.....	64
3.3	Resultados y análisis	66
3.3.1	Volúmenes molares parciales	67
3.3.2	Compresibilidades molares parciales	74
4.	Tensión superficial de soluciones acuosas de aminoalcoholes	79
4.1	Descripción de la superficie y procesos superficiales.....	80
4.4.1	Propiedades termodinámicas de la superficie	82
4.4.2	Proceso de adsorción	90
4.4.3	Coefficiente de actividad	95
4.2	Medidas de tensión superficial	100
4.4.1	Método de volumen de gota	100
4.4.2	Equipo para medición de tensión superficial	101
4.3	Materiales y Métodos.....	104
4.4.1	Preparación de soluciones.....	104
4.4.2	Protocolo experimental.....	104
4.4	Resultados y análisis	106
4.4.1	Tensión superficial en función de la concentración.....	106
4.4.2	Proceso de adsorción	111
4.4.3	Coefficientes de actividad.....	117
4.4.4	Efecto de la temperatura sobre las propiedades superficiales	120
	Conclusiones y recomendaciones	125
1.	Conclusiones	125
2.	Recomendaciones.....	129
A.	Anexo: Sobre las incertidumbres de las mediciones experimentales	131
B.	Anexo: Entalpías de dilución	139
C.	Anexo: Propiedades volumétricas	143
D.	Anexo: Tensión superficial	152

Lista de figuras

	Pág.
Figura 1: Geometría promedio de la molécula de agua [6].	9
Figura 2: Estructuras químicas de los aminoalcoholes en estudio calorimétrico.....	34
Figura 3: Esquema general del equipo Thermal Activity Monitor (TAM) 2277 de Thermometric (Suiza).	35
Figura 4: Entalpias de dilución de aminoalcoholes estudiados en función del cambio de concentración en el proceso de dilución.	41
Figura 5: Estructura molecular de 3-amino-1-propanol, (RS)-2-amino-1-propanol, (RS)-3- amino-1,2-propanediol, and 1,3-diamino-2-propanol.....	59
Figura 6: Partes principales del densímetro DSA 5000 M de Anton Paar (Fuente: https://wiki.anton-paar.com)	61
Figura 7. Densidades experimentales en función de la concentración de las soluciones acuosas (RS)-2-amino-1-propanol, a ● 293,15 K; ■ 298,15K; ● 303,15K; ▲ 308,15 K.....	67
Figura 8: Volumen aparente en función de la concentración de soluciones acuosas de: A. 3-amino-1-propanol; B. (RS) 2-amino-1-propanol; C. (RS)-3-amino-1,2-propanediol; D. 1,3-diamino-2-propanol a ● 293,15 K; ■ 298,15K; ● 303,15K; ▲ 308,15 K, and P = 75 kPa.	70
Figura 9: Compresibilidad molar aparente $\kappa\phi$ en función de concentración de soluciones acuosas de: A. 3-amino-1-propanol; B. (RS)-2-amino-1-propanol; C. (RS)-3-amino-1,2- propanediol; D. 1,3-diamino-2-propanol a ● 293,15 K; ■ 298,15K; ● 303,15K; ▲ 308,15 K.	75

Figura 10: Representación esquemática de la región interfacial. a) El sistema real, b) el modelo Gibbs de la interfaz y c) el modelo Guggenheim. (Tomado y modificado de Láng [141]). 81

Figura 11: Esquema general del equipo de medición empleado para determinación de la tensión superficial de soluciones (LAUDA TVT2.)102

Figura 12: Tensión superficial en función de fracción molar de soluciones acuosas de: \circ 3-amino-1-propanol; \square (RS)-2-amino-1-propanol; \diamond (RS)-3-amino-1,2-propanediol; and \triangle 1,3-diamino-2-propanol a 298,15 K. \bullet Ref. Álvarez [156].106

Figura 13: Gráfica de π vs $\ln x$ para encontrar la región de concentración donde se puede aplicar el modelo de Langmuir. A. 3-amino-1-propanol; B. (RS)-2-amino-1-propanol. datos a 298,15K.113

Figura 14: Datos de presión superficial π , en función de x para: \circ 3-amino-1-propanol a 298,15K; \square (RS)-2-amino-1-propanol.113

Figura 15: Isotermas de adsorción de Langmuir. **A.** 3-amino-1-propanol; **B.** (RS)-2-amino-1-propanol. Datos a todas las temperaturas de estudio.116

Figura 16: Isoterma de adsorción Gibbs para: A. 3-amino-1-propanol; B (RS)-2-amino-1-propanol a todas las temperaturas.116

Figura 17: Aplicación del modelo de Gracia-Fadrique, a los datos experimentales de tensión superficial de A. 3-amino-1-propanol y B. (RS)-2-amino-1-propanol a 298,15K. 118

Lista de tablas

	Pág.
Tabla 1: Características de los reactivos usados en calorimetría.	34
Tabla 2: Coeficientes entálpicos de interacción h_{xx} , h_{xxx} de aminoalcoholes en agua a 298,15 K y una presión de 777 hPa.	42
Tabla 3: Coeficientes entálpicos de interacción entre pares de grupos <i>Hij</i> para la serie aminopropanoles estudiada y del estudio de Liang et. al. [60].	49
Tabla 4: Coeficientes de interacción entre grupo (J·Kg·mol ⁻²) para las diferentes interacciones posibles según el enfoque SWAG.	49
Tabla 5: Coeficientes entálpicos de interacción entre pares para grupos <i>Hij</i> (J·Kg·mol ⁻²) reportados en la literatura.	51
Tabla 6: Características de los reactivos usados en volumetría.	59
Tabla 7: Volumen molar parcial a concentración infinitesimal de aminoalcoholes en agua a temperaturas en el rango entre $T = 293,15$ y $308,15$ K a 75 kPa.	71
Tabla 8: Comparación de los valores de volumen molar parcial a concentración infinitesimal para compuestos orgánicos de 3 carbonos con grupos polares amino e hidroxilo a 298,15 K.	72
Tabla 9: Expansibilidades molares parciales de aminoalcoholes en agua, para el rango de temperatura entre $T = 293,15$ y $308,15$ K a 75 kPa.	73
Tabla 10: Números de hidratación para 3-amino-1-propanol, 2-amino-1-propanol, 3-amino-1,2-propanodiol y 1,3-diamino-2-propanol en agua en el rango de temperatura de 293,15 a 308,15 K a 75 kPa.	76

Tabla 11: Pendiente límite de los aminoalcoholes considerados, en el rango de temperaturas 293.15 a 303.15 K.....	108
Tabla 12: Valores de los parámetros de la ecuación de Connors y Wright	109
Tabla 13: Comparación de los parámetros a , b y K_2 de la ecuación de Connors y Wright reportados en la literatura para algunos solutos homólogos a 298 K.	111
Tabla 14: Parámetros de Langmuir Γ_{SRT} y β , para el 3-Amino-1-propanol y (RS)-2-amino-1-propanol en el rango de temperatura de 293,15K a 308,15K.....	114
Tabla 15: Coeficientes de actividad a concentración infinitesimal γ^∞ estimados a partir de las ecuaciones (77) y (80) para el 3-amino-1-propanol y el (RS)-2-amino-1-propanol de 293,15 a 308,15K.	118
Tabla 16: Coeficientes de actividad a concentración infinitesimal estimados a partir de las ecuaciones (23) y (26) para datos de tensión superficial de aminoalcoholes reportados en la literatura a 298,15K.	119
Tabla 17: Parámetros obtenidos a partir del ajuste de primer orden empleando la ecuación de Jasper, Ecuación (1-85).....	121
Tabla 18: Comparación con datos de literatura del 3-amino-1-propanol puro usando la ecuación de Jasper, para el ajuste de tensión superficial en función de la temperatura. ..	121

Lista de Símbolos y abreviaturas

Símbolos con letras latinas

Símbolo	Término	Unidad SI
a	Parámetro ecuación de Connors y Wright	
Å	Ángstrom	Å
A	Área	m^2
b	Parámetro ecuación de Connors y Wright	
q	Calor	J
ΔH	Entalpía	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
C_p	Capacidad calorífica a presión constante	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
\bar{E}_2	Expansibilidad molar parcial	$\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
f_1, f_2	Flujos de solvente y solución	$\text{mg}\cdot\text{s}^{-1}$
f	Factor de corrección volumen de gota	
f	Frecuencia de oscilación	s^{-1}
G	Energía libre	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
H	Entalpía	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
h_{xx}	Coefficiente de interacción homotáctico pareado	$\text{J}\cdot\text{Kg}\cdot\text{mol}^{-2}$
h_{xxx}	Coefficiente de interacción homotáctico tripleta	$\text{J}\cdot\text{Kg}^2\cdot\text{mol}^{-3}$
k	Constante de elasticidad del oscilador	$\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$
K	Constante de calibración	
K_2	Constante de unión ecuación Connors y Wright	
L_0	Longitud del recorrido del sonido	m
M	Masa molar	$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Símbolo	Término	Unidad SI
m	molalidad	$\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$
n	Número de moles, número de grupos de tipo i, j	
n_h	Numero de hidratación	
P	Presión	Pa
P	Potencia eléctrica	W
q	Calor	J
r	Radio	cm
R	Constante de los gases ideales	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
S	Entropía	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
T	Temperatura	K
U	Energía interna	J
v_{ads}	Velocidad de adsorción	
v_{des}	Velocidad de desorción	
V	Volumen	m^3
V_m	Volumen molar	$\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$
V_ϕ	Volumen molar aparente	$\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$
\bar{V}_2	Volumen molar parcial	$\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$
W	Potencia eléctrica	$\text{kg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{s}^{-3}$
w	Masa	g
x	Fracción molar	

Símbolos con letras griegas

Símbolo	Término	Unidad SI
α	Fase alfa	
β	Fase beta	

Símbolo	Término	Unidad SI
Δ	Cambio	
Γ	Concentración superficial	$\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}$
κ_S	Compresibilidad isoentrópica	$\text{cm}^3\cdot\text{GPa}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
κ_ϕ	Compresibilidad molar aparente	$\text{cm}^3\cdot\text{GPa}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
A_1	Coefficiente ecuación de Jasper (intercepto)	$\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$
A_2	Coefficiente ecuación de Jasper (pendiente)	$\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
μ	Potencial químico	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$
π	Presión superficial	$\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$
ρ	Densidad	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
σ	Tensión superficial	$\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$
θ	Fracción de espacios ocupados	
τ	Periodo de oscilación	s
τ	Espesor de la interfase	μm
ν	Velocidad del sonido	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$
π	Presión superficial	$\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$

Subíndices

Subíndice	Término
1	Solvente
2	Soluto
0	Referencia, sustancia pura
xx	Interacción entre pares
xxx	Interacción entre tripleta
h	Hidratación
ads	Adsorción
des	Desorción
max	Máxima

Superíndices

Superíndice Término

∞	Concentración infinitesimal
S	Propio de la superficie

Abreviaturas

Abreviatura Término

DSC	Differential Scanning Calorimetry
CAS	Número de identificación registrado de la American Chemical Society
TAM	Thermal Activity Monitor
SWAG	Esquema de aditividad Savage - Wood
NIST	National Institute of Standards and Technology
DSA	Density and sound velocity meter

Introducción

La importancia del agua para la vida en el planeta es innegable. Los procesos evolutivos de los organismos vivos, están atravesados por la presencia de esta sustancia en la Tierra, razón por la que se analiza que gran parte de esta responsabilidad radica en el arreglo o “estructura” que esta sustancia exhibe en su fase líquida.

En concordancia, un gran número de procesos ocurren en solución acuosa, muchos de ellos de gran interés biológico (mecanismos evolutivos, plegamiento de proteínas, estabilización de enzimas sustrato, y demás), otros de utilidad industrial, además de procesos que intervienen en las tareas de conservación ambiental. De allí radica el valor del estudio del agua, como sustancia única y especial, que gracias a sus propiedades ha permitido la existencia de la vida como la conocemos, actualmente.

Es importante señalar que, la estructura del agua se modifica por distintos factores como presión, temperatura y en especial, por la presencia de otras moléculas. Una manera de encontrar explicaciones sobre el comportamiento especial del agua líquida, radica en estudiar las variaciones que presentan sus propiedades termodinámicas al interactuar con otras sustancias, dado que tales cambios son una manifestación de las interacciones que presentan las diferentes moléculas que participan en la mezcla.

En cuanto a las propiedades termodinámicas de las soluciones, estas representan una manifestación de las interacciones solvente-solvente, solvente-soluto y soluto-soluto. Por ello, varios investigadores han desarrollado diversos estudios sobre las propiedades fisicoquímicas de soluciones acuosas en sistemas simples como aminoácidos, alcoholes,

amidas, entre otros solutos; esto, con el fin de obtener información valiosa que permita comprender las interacciones del agua con solutos de interés, que a su vez, logre ser extrapolada a moléculas mucho más complejas como proteínas.

Por su parte, la variación en las propiedades termodinámicas de las soluciones acuosas, puede ser analizada como una manifestación de las interacciones que presentan las diferentes moléculas que participan en la mezcla. Teniendo en cuenta la cantidad de soluto presente, existirá un tipo de interacción dominante, es decir, la dependencia de una propiedad con relación a la concentración de soluto, es reflejo de las interacciones entre las moléculas de soluto; pero, si dicha propiedad es extrapolada a dilución infinita, se puede obtener información acerca de las interacciones entre el soluto y el solvente. Esto, teniendo en cuenta que durante este estado hipotético, se puede suponer que una molécula de soluto está rodeada únicamente por aquellas del solvente.

Para obtener información sobre el papel de las interacciones en solución acuosa, se ha estudiado el comportamiento de diversos solutos modelo en agua. Con esto, se ha logrado dilucidar la dependencia de una propiedad con la concentración del soluto, como una medida de la interacción soluto-soluto; mientras que, la misma propiedad extrapolada al límite de dilución infinita donde los efectos soluto-soluto dejan de ser predominantes, está relacionada con la interacción soluto-solvente (hidratación).

La información es fundamental en el esclarecimiento de la naturaleza de las interacciones soluto-solvente entre los grupos polares y agua (hidratación hidrofílica) y grupos apolares con agua (hidratación hidrofóbica). A medida que aumenta la concentración, las propiedades proporcionan información sobre las interacciones soluto-soluto, es decir, sobre interacciones hidrofílicas e hidrofóbicas entre moléculas solvatadas. Además, el estudio del comportamiento de estos solutos a diferentes temperaturas permite obtener información, acerca de la naturaleza del soluto y su efecto sobre la estructura del solvente acuoso.

Por su parte, los aminoalcoholes también llamados alcanolaminas, son pequeños solutos orgánicos que tienen una cadena de alquilo y al menos dos grupos hidrofílicos diferentes: amino e hidroxilo. Por esta razón, pueden usarse como solutos modelo en investigaciones sobre estructura y propiedades de las soluciones acuosas, pues, brindan información útil sobre la naturaleza de las interacciones entre los grupos polares o apolares y el agua; a su vez, en la aditividad de los grupos polares y el efecto tanto del número como la posición de estos grupos en la interacción con el agua. Al mismo tiempo, la presencia de los grupos polares le confiere a los aminoalcoholes una importante solubilidad en solventes polares, como el agua, lo que permite estudiar su influencia en un amplio rango de concentración.

Adicionalmente, estos compuestos son de gran interés por su importancia práctica puesto que son usados en la industria como base en síntesis farmacéutica, precursor de otros compuestos o disolvente; además, juegan un papel de gran relevancia a nivel ambiental, ya que se emplean en la remoción de gases del efecto invernadero, problemática que en la actualidad es clave para superar los efectos del cambio climático.

Teniendo en cuenta las consideraciones anteriores, se planteó el estudio del efecto de la posición relativa y el número de los grupos polares, amino e hidroxilo, en aminoalcoholes de cadena corta (3 carbonos), sobre las propiedades termodinámicas de sus mezclas con agua. Los solutos seleccionados para esta investigación fueron 3-amino-1-propanol, (RS)-1-amino-2-propanol ó (RS)-2-amino-1-propanol, 3-amino-1,2-propanodiol y 1,3-diamino-2-propano, ya que están sustituidos en diferentes posiciones con grupos amino e hidroxilo. Las propiedades termodinámicas escogidas fueron entalpías de dilución y mezcla, volúmenes y compresibilidades molares parciales y tensión superficial, las cuales están estrechamente relacionadas con los cambios que ejercen los solutos sobre la estructura del agua.

Por otra parte, a partir de las propiedades volumétricas y acústicas (velocidad del sonido) se determinaron los volúmenes y compresibilidades molares parciales, pues, dan información sobre los cambios asociados a la organización espacial y sobre los tipos de interacciones que

ocurren en la solución. A su vez, los cambios energéticos en la entalpía de mezcla ΔH_m fueron determinados por medio de calorimetría de soluciones. Así mismo, la teoría de soluciones de McMillan Mayer, fue utilizada para analizar el comportamiento de las soluciones, pues refleja las interacciones moleculares entre pares, tripletas o interacciones de orden superior, de las moléculas solvatadas.

Finalmente, la determinación del efecto de la temperatura sobre el comportamiento de las propiedades superficiales de las soluciones acuosas, permitió obtener información sobre la naturaleza de las interacciones entre los grupos polares o apolares y el agua, notando el efecto del número y posición de los grupos polares sobre el comportamiento que manifiestan en las soluciones acuosas.

Cabe resaltar que el presente estudio se adelantó para responder a un gran número de preguntas planteadas por el grupo de investigación de Termodinámica Clásica, acerca del comportamiento de soluciones diluidas de solutos modelo en agua. Tanto el grupo de investigación como varios investigadores han realizado una amplia variedad de estudios sobre propiedades termodinámicas de aminoalcoholes en agua en especial a 298,15K. Sin embargo, existen datos limitados desde el punto de vista fisicoquímico, de soluciones acuosas para los solutos seleccionados en este trabajo. Así mismo, los datos experimentales obtenidos permitieron calcular parámetros termodinámicos característicos de los sistemas en estudio y aplicar diferentes modelos para soluciones en estado líquido; esto, con el fin de contribuir a la interpretación del efecto que tiene la relación entre el número de grupos polares y apolares en el comportamiento de las soluciones acuosas.

En suma, el presente estudio se enmarca en la línea de investigación “Estudio Fisicoquímico de Interacciones en Solución” del Grupo de Investigación en Termodinámica Clásica de la Universidad Nacional Sede Bogotá, dando continuidad a los análisis desarrollados en el campo de las propiedades termodinámicas de las soluciones acuosas.

1. Soluciones acuosas

El estudio de las soluciones acuosas es uno de los enfoques en los que se ha trabajado para profundizar en el comportamiento termodinámico del agua. Las propiedades termodinámicas que ésta exhibe son modificadas por la relación con otras moléculas solubles en agua, y se pueden analizar a partir de propiedades macroscópicas medibles como el volumen, la presión, la temperatura o el número de moles presentes en una solución, con el propósito de analizar sus variaciones y poder construir una interpretación desde el punto de vista microscópico, es decir, en concordancia con interacciones moleculares que se presentan en el sistema acuoso. Con el objeto de plantear y definir el sistema de estudio, se abordarán aspectos generales del agua, para así, describir los elementos más relevantes sobre el estudio de las soluciones acuosas, en particular, aquellas relativas a los aminoalcoholes.

1.1 Aspectos generales del agua

El agua es la sustancia más abundante de nuestro planeta distribuida en océanos (96,5%), además de ríos, lagos, glaciales, nubes, pantanos, en rocas con forma de agua de hidratación, entre otras múltiples presentaciones. A su vez, todos los seres vivos, poseen un contenido importante de agua, como componente esencial de sus células, donde diversos compuestos bioquímicos se encuentran y reaccionan en un medio acuoso. Así mismo, numerosos estudios han sugerido que la vida de este planeta ha estado condicionada a las propiedades especiales que presenta esta sustancia. En consecuencia, grandes civilizaciones se han desarrollado cerca de fuentes significativas de este recurso, supliendo funciones vitales, además de participar en aspectos sociales, económicos y culturales. Su importancia es evidente para la

vida en la tierra, a la vez que resulta evidente la manera en la que el agua interviene en procesos de interés biológico; aparentemente, una molécula simple que presenta un carácter especialmente complejo, que, a pesar de ser una sustancia común, posee propiedades distintivas y poco usuales, razón por la que continúa siendo un tema de estudio vigente.

De igual forma, el agua es una sustancia que se encuentra en los tres estados de la materia a condiciones normales de temperatura y presión; cada una de sus fases expresa propiedades distintivas. Al comparar las especificaciones de esta sustancia con las de otros líquidos similares, se evidencian diferencias importantes que la convierten en una sustancia verdaderamente atípica. También, presenta un amplio rango de temperatura en la que se encuentra en fase líquida, igualmente, en condiciones normales sobre la superficie del planeta. Cabe recalcar que presenta altos puntos de fusión y ebullición y gracias a su alta capacidad calorífica, atributo que le permite regular la temperatura de la tierra, junto con los ecosistemas u organismos que la contienen en un alto porcentaje.

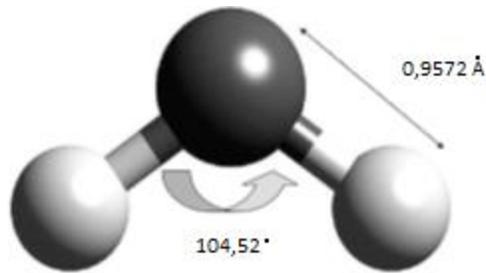
En su estado líquido se observa un máximo en su densidad, alrededor de los 4°C, razón por la que el hielo con menor densidad “flota” sobre el líquido; de esta forma, el fondo de lagos y mares no se congela a pesar de encontrarse en ambientes con temperaturas inferiores al punto de fusión. A su vez, exhibe altos valores de entropía y entalpía de vaporización, generando una notable resistencia a la deshidratación. Sin embargo, la alta tensión superficial que presenta origina efectos de capilaridad relevantes para su movilidad en estructuras biológicas. Así mismo, tiene una gran capacidad como disolvente gracias a su polaridad, su alta constante dieléctrica y tamaño pequeño. Además, condiciona y participa indirectamente en diversas interacciones biomoleculares; estos y demás aspectos son responsables de una notable diversidad de ecosistemas en los que los organismos vivos han podido evolucionar [1]–[5].

La molécula de agua está formada por un núcleo de oxígeno unido a dos núcleos de hidrógeno. La distancia del enlace O–H es de menos de 1 Å y presenta un ángulo entre los

enlaces H–O–H de $104,52^\circ$; cercano tanto al ángulo tetraédrico, como al pentagonal planar, (Figura 1). La molécula, presenta tres modos de vibración normales y posee un significativo momento dipolar y uno cuadrupolar.

Por su parte, el agua sólida presenta numerosas fases perfectamente distinguibles y, en muchas de sus estructuras, las moléculas muestran una geometría tetraédrica caracterizada por la asociación a través de puentes de hidrógeno, además de una marcada versatilidad para organizarse en diferentes formas estructurales, presentando una gran variedad de estados cristalinos dependientes de las condiciones de temperatura y presión [6]–[8].

Figura 1: Geometría promedio de la molécula de agua [6].



En cuanto al agua líquida, esta forma una red fluctuante de enlaces de hidrógeno siendo el orden de magnitud de la fuerza de la interacción entre dos moléculas de agua de alrededor de 20 kJ mol^{-1} , la cual se encuentra entre una interacción de tipo van der Waals y una iónica; principalmente, la interacción por puente de hidrógeno es de carácter electrostático, se presenta entre un átomo de hidrógeno que está unido covalentemente a un átomo o grupo electronegativo, y otro átomo electronegativo que lleva electrones libres, resultando en la atracción entre la densidad de carga positiva del átomo de hidrógeno y la de carga negativa de la molécula que tiene el átomo electronegativo. En la red de agua líquida se sugiere que cada molécula se encuentra rodeada por cuatro enlaces de hidrógeno vecinos, dando una estructura tetraédrica que clásicamente representa el arreglo espacial de los puentes de hidrógeno en la molécula de agua, y el fuerte grado de asociación que se evidencia en sus propiedades [3], [6].

1.2 Estructura del agua

El estado líquido no presenta un arreglo espacial concreto, en general; sin embargo, en el agua líquida, las características estructurales que se distinguen generalmente han sido adscritas a la retención parcial del ordenamiento cristalino tetraédrico que se presenta en la fase sólida. La molécula presenta una distribución asimétrica de sus electrones, lo que la convierte en una molécula polar, estableciendo interacciones dipolo-dipolo que lleva a la formación de los puentes de hidrógeno. Las interacciones por unión de hidrógeno hacen que alrededor de cada molécula de agua se encuentren cuatro interacciones de este tipo, lo cual permite que se forme en el agua (líquida o sólida) una organización de tipo reticular, responsable en gran parte de su comportamiento sobresaliente y de la particularidad de sus propiedades fisicoquímicas [9].

Fundamentalmente, la estructura del agua se puede considerar como un arreglo entre redes abiertas similares al hielo con un empaquetamiento cerrado aleatorio similar al líquido. Estas conjeturas han sido soportadas por resultados de difracción de rayos-X y por estudios de espectros de absorción IR y Raman, indicando un considerable grado de ordenamiento de corto rango, por lo que se habla de “estructura del agua”. Para interpretar mejor esas observaciones se han propuesto numerosos modelos que puedan explicar dicho comportamiento. A la fecha se encuentran múltiples esfuerzos que han contribuido al mejor entendimiento de las propiedades sobresalientes del agua, se ha avanzado y el camino continua [5], [9].

Algunos de estos son esquemas teóricos simples, como los “modelos continuos”, consideran el agua como un líquido homogéneo que presenta una sola especie molecular en la que el

oxígeno central está unido a otros cuatro oxígenos en una estructura de tipo tetraédrica como en el hielo. Estos modelos asumen que todas las moléculas de agua están asociadas de la misma manera, la red que forman es irregular, no presenta orden de rango largo y los enlaces se distorsionan por el efecto de factores como la temperatura. El “modelo continuo”, propuesto por Pople en 1959, habla de enlaces de hidrógeno flexibles que pueden explicar los altos valores entálpicos y entrópicos, las propiedades dieléctricas, así como el aumento de la densidad en la fusión; en concordancia, la distribución radial predicha por este modelo coincide con la obtenida por rayos X a diferentes temperaturas. Sin embargo, el modelo no explica su capacidad calorífica y compresibilidad isotérmica, como tampoco explica el comportamiento de las soluciones acuosas de solutos apolares, además de ir en contravía con hechos experimentales como aquel de encontrar moléculas de agua no asociadas, observados en estudios de espectroscopía vibracional Raman, laser Raman e infrarrojo cercano [4], [7].

Otro grupo de modelos semiempíricos, proponen la existencia de varias especies de agua asociadas y son conocidos como “modelos de mezcla”. Ellos consideran que el agua está constituida por dos o más especies distinguibles de moléculas de agua en equilibrio y la proporción de especies de esta sustancia en cada estado, depende de las condiciones de temperatura y presión. Uno de estos modelos es el de “agregados oscilantes”, el cual propone que la formación de puentes de hidrógeno que, en el agua líquida, es un fenómeno cooperativo; es decir, la existencia de dos átomos enlazados por medio de puentes de hidrógeno promueve la formación de nuevos puentes de hidrógeno con otros átomos vecinos y así sucesivamente. Cuando una de estas uniones se rompe se promueve el rompimiento de otros enlaces de hidrógeno, resultando en agregados de diferentes tamaños que se van formando y rompiendo en un corto tiempo. Este modelo puede explicar el comportamiento de un gran número de propiedades de las soluciones acuosas de solutos no polares o solutos mixtos, que presenten una cadena apolar importante, principalmente, la baja solubilidad evidenciado por el valor negativo del ΔS [4].

Al mismo tiempo, otros modelos de mezcla denominados modelos de clatratos, se basan en la idea de agregados estructuralmente estables que presentan grandes cavidades. Pauling en 1959, argumentaba que el agua presenta una estructura lábil similar a la que presentan los hidratos de gases o sales, fragmentos de redes ordenadas, pero altamente aleatorios que presentan una región encerrada o “caja”, la cual es ocupada por moléculas de agua no asociadas. A este respecto, Frank y Quist concluyen a partir de sus análisis que las moléculas de agua intersticial poseen libre rotación, resultado que concuerda con la evidencia experimental y está de acuerdo con las consideraciones entrópicas atribuidas al agua. Estos también se conocen como modelos intersticiales [9], [10].

Otro modelo de mezcla ha sido propuesto por Chaplin a partir de dinámica molecular, el cual describe una red basada en la acomodación de un arreglo regular de 14 moléculas de agua que, a su vez, forman una estructura de tipo icosaedro con 20 de estas unidades. Cada icosaedro contiene una variedad de subestructuras, en las que cada molécula de agua interviene en cuatro enlaces de hidrógeno, dos como donador y dos como aceptor. Este modelo permite la explicación de muchas de las propiedades anómalas del agua incluyendo el comportamiento de la densidad en función de la temperatura y la viscosidad con la presión [2].

Por otra parte, Chumaevskii y Rodnikova proponen que el agua líquida presenta una red continua de enlaces de hidrógeno que contiene cuatro conformaciones de una unidad estructural de 5 moléculas de agua, las cuales están unidas por enlaces de hidrógeno que presentan diferentes orientaciones de la molécula de agua central [11].

En resumen, han sido propuestos numerosos modelos con la intención de explicar el total de propiedades características del agua líquida, pero ninguno cumple con esta expectativa,

pues, aunque pueden dar cuenta que algunos comportamientos no responden a todos los interrogantes. Sin embargo, se puede ver que el común de las propuestas más recientes, tienen que ver con asumir la estructura del agua como una red tridimensional unida por puentes de hidrógeno flexibles, los cuales pueden distorsionarse o romperse por efecto de factores como temperatura, presión y adición de solutos.

1.3 Estudios en solución acuosas

El estudio de las soluciones acuosas ha permitido obtener información importante acerca de cómo la presencia de un soluto afecta la estructura del agua líquida, adicional a factores como la temperatura y la presión. Por lo tanto, al determinar la variación en las propiedades termodinámicas de soluciones acuosas, se puede determinar el tipo de relación o asociación que se manifiesta, esto, debido a las fuerzas predominantes presentes en la interacción soluto-agua [12].

De acuerdo con la capacidad que tiene el agua para disolver un gran número de sustancias, se pueden analizar sistemas de distinta naturaleza química, todos con comportamientos bien diferenciados. En cuanto a la solución acuosa de solutos no electrolíticos, se proponen dos conceptos de gran importancia asociados a la presencia de la cadena apolar y al rango de concentración de la solución.

El primer concepto, la *hidratación hidrofóbica*, se refiere a la interacción entre fragmentos apolares y el agua, específicamente, donde las moléculas de agua que rodean la región apolar del soluto, tienden a organizarse entre ellas; a su vez, hay una reducción de los grados de libertad espaciales, orientacionales y dinámicos de las moléculas de agua en dicha vecindad, además de una reducción en las velocidades de difusión de éstas. Es entonces, cuando se

presenta una alteración en la estructura del agua hacia una forma que se asemeja al hielo. Durante el proceso priman las interacciones de tipo van der Waals sobre las polares, haciendo que el proceso sea energéticamente desfavorable, lo que se evidencia experimentalmente por las entropías de hidratación negativas [4], [7].

Por otra parte, la *interacción hidrofóbica* es un fenómeno que se manifiesta en soluciones más concentradas y se caracteriza por la tendencia que tienen las regiones apolares del soluto a interactuar entre ellas, promoviendo la exclusión de algunas moléculas de agua de la esfera de hidratación, lo que también conduce a entropías de hidratación negativas [3], [4], [10]. De esta manera, a temperatura y presión constantes, se puede determinar si la presencia de un soluto promueve o no la estructura del agua. En tales casos, si la promueven, los solutos son llamados “formadores” y si no la promueven, se conocen como “disruptores” de estructura.

Al observar el comportamiento de algunos solutos no electrolitos en solución acuosa, Rowlinson y Franks propusieron dividir los solutos en dos clases [4]; los no polares o con una región apolar, en cuyas soluciones, al ser analizadas por la ecuación fundamental, el término entrópico $|T\Delta S|$ domina sobre el entálpico $|\Delta H|$, llamándolos solutos “típicamente acuosos”. En este caso, la interacción entre el grupo apolar y el agua (hidratación hidrofóbica) predomina sobre la interacción entre el grupo polar y esta última (hidratación hidrofílica). En contraste, en los solutos “típicamente no acuosos” la interacción entre el grupo polar y el agua a través de enlaces de hidrógeno (hidratación hidrofílica), predomina sobre la interacción entre el grupo apolar y el agua (hidratación hidrofóbica) y como consecuencia, el término entálpico $|\Delta H|$ domina sobre el entrópico $|T\Delta S|$. En este caso, las desviaciones gobernadas por factores entálpicos son pequeñas en cuanto a la capacidad calorífica, a la vez que la dependencia de las propiedades de exceso con la concentración no es muy marcada [4].

Los solutos mono y bifuncionales exhiben la mayoría de características de solutos polares en solución, aunque afectados por la presencia de la cadena hidrocarbonada. Cuando la longitud de la cadena apolar es importante, las propiedades termodinámicas pueden estar dominadas por grandes entropías negativas de mezcla más que por sus entalpías, a la vez que hay efectos pronunciados sobre la capacidad calorífica y adicionalmente, un comportamiento volumétrico bastante particular. Otra característica común, sobre las propiedades termodinámicas, es la marcada dependencia de la concentración en el rango de soluciones diluidas [4].

En lo concerniente al análisis de algunas propiedades termodinámicas de solutos apolares, se reconoce que el volumen molar parcial de exceso a concentración infinitesimal es siempre negativo; lo que significa que la contribución molar del soluto al volumen total de la solución es menor en solución acuosa, que el volumen que presenta el soluto puro en estado líquido. También se encuentra una dependencia de esta propiedad con el tamaño y configuración del soluto, puesto que, al aumentar el tamaño de la cadena hidrocarburo, aumentan también las desviaciones. Adicionalmente, a bajas temperaturas, la derivada del volumen molar parcial con respecto a la composición en la región diluida es negativa, pasando por un mínimo a una concentración dada propia de cada soluto; lo que significa que la contribución por mol al volumen total de sistema disminuye con la concentración.

En resumen, las propiedades termodinámicas de las soluciones de solutos hidrofóbicos en agua presentan una fuerte dependencia con la concentración y, lo más relevante, es que dicha dependencia es característica del rango de concentración estudiado con una marcada relación con la longitud de cadena apolar.

En contraste, las interacciones predominantes en soluciones de solutos polifuncionales son diferentes a las que presentan los solutos monofuncionales. No ha sido posible definir la influencia de las interacciones entre los grupos polares y las moléculas del solvente, en relación al ordenamiento de largo rango de la estructura tridimensional del agua. Adicionalmente, para estos solutos el efecto de la concentración sobre las propiedades termodinámicas en la región diluida es mínima; sin embargo, son sensibles a pequeñas diferencias estereoquímicas y es clara la fuerte interacción soluto-agua en el ordenamiento de corto rango [4].

1.4 Modelo de interacción de McMillan-Mayer y modelos de contribución de grupos

Las interacciones soluto-soluto están relacionadas con los cambios en las propiedades termodinámicas, es decir, cuando dos moléculas solvatadas interactúan entre sí. McMillan y Mayer [13] desarrollaron un tratamiento para sistemas multi-componentes de gases reales o fases condensadas, asumiendo que solo están presentes fuerzas de corto alcance; dicho desarrollo permite expresar las propiedades termodinámicas de exceso como una expansión en serie de potencias de la composición. Al aplicar el tratamiento a mezclas líquidas se puede relacionar las propiedades termodinámicas de la mezcla con las interacciones que ocurren entre moléculas del soluto solvatadas; de esta manera, se obtienen ciertos parámetros que reflejan los efectos originados por las interacciones entre pares de moléculas, tripletas, etcétera. Por parte de la magnitud y el signo de las interacciones soluto-soluto están en relación con los cambios de las propiedades termodinámicas cuando las moléculas interactúan entre sí. Muchos autores plantean que la energía intermolecular es igual a la suma de interacciones de dos y tres cuerpos para mezclas binarias, pues el aporte de las interacciones de orden superior es generalmente insignificante.

Por otra parte, los métodos de contribución de grupos están encaminado a desarrollar modelos para separar la contribución de los distintos grupos que conforman la molécula de soluto, para así, poder asignar los valores característicos de cada grupo a las propiedades medidas, así como a los parámetros determinados. De este modo, resulta posible predecir propiedades termodinámicas de soluciones acuosas de solutos de interés que son difíciles de medir experimentalmente o de aquellos que aún no han sido estudiados.

En principio, los modelos de contribución de grupo deben asumir que una molécula se puede reducir a la suma de sus elementos estructurales siendo estos, independientes entre sí. Por lo tanto, una propiedad termodinámica se obtiene a partir de una combinación apropiada de las contribuciones de los diferentes grupos que constituyen una molécula. Esta representación es muy útil si se considera que un gran número de moléculas se compone de un número limitado de elementos estructurales (o grupos funcionales) como es el caso de los compuestos orgánicos [14]–[18]. El esquema de contribución de grupo desarrollado por Savage y Wood [14] ha sido aplicado en diversas investigaciones sobre interacciones moleculares en solución acuosa. Se han reportado estudios con grupos hidroxilo [14], [15], [17]–[21], cetonas [22], amidas [14], [16], [19], [23]–[27], HMT[17], piridinas [28], péptidos y aminoácidos, entre otros compuestos orgánicos.

1.5 Soluciones acuosas de aminoalcoholes

Teniendo en cuenta que el CO_2 representa la principal fuente de gases del efecto invernadero (GEI) a nivel mundial, la reducción de sus emisiones se ha convertido en un objetivo importante en diversos campos de estudio. Hoy en día existe evidencia clara sobre el hecho que las actividades humanas han causado un aumento significativo en la concentración de estos gases afectando a la atmósfera, durante los últimos 200 años; como consecuencia, se produce un incremento en la temperatura global, lo que resulta afectando a los sistemas

climáticos y causando efectos adversos sobre la agricultura, la economía y, por supuesto, al bienestar y la salud humana [29]. Con el fin de eliminar estos gases, se han desarrollado metodologías de separación, las cuales van desde la absorción en un disolvente líquido, técnicas criogénicas, adsorción en sólidos, conversión química hasta el uso de membranas. Dentro de las técnicas más ampliamente estudiadas se encuentra la absorción en disolventes líquidos, en la que este tipo de compuestos comúnmente utilizados comprenden soluciones de aminoalcoholes, tanto en agua como en otros solventes [30]; de allí radica la principal importancia de estudiar las propiedades termodinámicas de las mezclas de estas sustancias, especialmente en agua.

De igual forma, es importante resaltar que los aminoalcoholes son moléculas simples que actúan como solutos modelo, en investigaciones sobre interacciones moleculares en solución acuosa. Su estudio resulta interesante por el hecho de contener en su estructura dos grupos polares de gran importancia biológica, como son el grupo amino NH_2 y el hidroxilo OH . Adicionalmente, porque estos dos grupos tienen la capacidad de formar puentes de hidrógeno con moléculas de agua, en su mayoría, haciéndolos solubles y por supuesto, evidenciando propiedades típicas de cada grupo funcional en una sola estructura molecular.

Las propiedades termodinámicas de soluciones acuosas de alcoholes dependen significativamente de la longitud de la cadena hidrocarbonada, a la vez que son sensibles a la presencia de más de un grupo hidroxilo en su estructura. En concordancia, se ha observado que la presencia de varios grupos hidroxilo hace que el soluto tienda a comportarse como típicamente no acuoso [4]. Datos experimentales de volúmenes molares parciales [31]–[33] y entalpía molar de exceso [34]–[36] en función de la concentración, confirman tanto la influencia del tamaño como la geometría de la cadena hidrocarbonada sobre el proceso de hidratación, además de la posición relativa y el número de grupos OH sobre la estructuración de la red de agua.

Las aminas alifáticas representan un grupo de compuestos con gran importancia, dada su participación en procesos biológicos, además de su relevancia a nivel industrial. A su vez, sus propiedades dependen, en gran parte, del número de átomos de hidrógeno unidos al nitrógeno, por lo que se han clasificado como aminas primarias $R-NH_2$, secundarias R_2-NH y terciarias R_3-N . Las aminas son compuestos polares que en solución acuosa pueden formar puentes de hidrógeno con las moléculas de agua, salvo las terciarias; sin embargo, en condiciones especiales, estas pueden estar protonadas. Dicho esto, varias de las propiedades que exhiben estas sustancias en solución acuosa, muestran un comportamiento similar al que presentan los alcoholes. En cuanto a los resultados, estos indican que hay una diferencia en la manera en que la molécula de amina ejerce su influencia estabilizadora sobre la estructura del agua, dependiente del tamaño y el grado de sustitución de la amina, lo que puede conducir a que el agua presente un arreglo más ordenado, debido al incremento de las interacciones hidrofóbicas que se manifiestan por la presencia de la cadena [37], [38].

Para sistemas orgánicos polares completamente miscibles en agua, se presenta un comportamiento característico en las curvas de volúmenes molares de exceso en todo el rango de concentración. En algunos casos, se presenta un mínimo en la región rica en agua cuya posición y profundidad depende de la longitud de la cadena apolar. Este mínimo se vuelve más profundo y se desplaza hacia la región diluida a medida que aumenta el carácter hidrofóbico de la molécula, por el aumento de la cadena carbonada, bien sea lineal o ramificada.

Adicionalmente, en alcoholes, este mínimo se relaciona con el número y la posición relativa de los grupos hidroxilo, ya que estos influyen fuertemente sobre el volumen del soluto [39]. Para aminas y aminoalcoholes no solo depende de la longitud de cadena [40], sino también, del tamaño del grupo en el átomo de nitrógeno y el grado de sustitución del mismo. Este

comportamiento se observa en etanolamina o monoetanolamina [41], etanolaminas sustituidas con grupos apolares como metilmonoetanolamina, dimetiletanolamina, etiletanolamina [42]–[45], además de dietanolamina [46] y algunos de sus derivados como metildietanolamina [44], [45], [47], etildietanolamina [48] y trietanolamina [46]. Así mismo, para aminopropanoles como 3-amino-1-propanol [49] o monoisopropanolamina [50].

Otra de las características comunes de estos sistemas, es que los valores de volumen molar parcial a concentración infinitesimal \bar{V}_2^∞ son menores que los volúmenes molares correspondientes de las sustancias puras V_2° . Varios investigadores consideran que esta observación es consistente con la idea de la red de agua parcialmente estructurada, similar a la del hielo pero más "abierta", a diferencia de la disposición compacta típica de líquidos menos estructurados. Imaginando que las moléculas de aminoalcohol encajan (parcialmente) en espacios "vacíos" en la red de agua, se puede entender la contracción del volumen en la mezcla; por lo tanto, esta imagen es consistente con las observaciones de que los valores de $(\partial^2 \bar{V}_2^\infty / \partial^2 T^2)_p$ son aproximadamente cero. Para sistemas de dietanolaminas sustituidas con grupo apolares, como metiletanolamina y etiletanolamina la dependencia es lineal con pendientes positivas confirmando las anteriores observaciones [46], [48], [50]–[53].

Por comparación directa con las propiedades de las mezclas agua etilenglicol, se logra una visualización simple de las diferencias en la hidratación de los grupos R-NH y R-OH. Si bien, las diversas funciones molares de exceso exhiben características cualitativas comunes, se encuentran importantes diferencias cuantitativas, a pesar de que también tienen tamaños moleculares comparables y dos grupos que pueden formar enlaces de hidrógeno [41]. En mezclas acuosas, el volumen molar parcial a concentración infinitesimal, tanto de las aminas o aminoalcoholes, varía sistemáticamente: en el caso de las aminas primarias, especialmente, depende de la cadena de hidrocarburo, mientras que, en el caso de aminas secundarias y terciarias, varía por el número y naturaleza de los grupos unidos al átomo de nitrógeno. A

partir de los volúmenes molares parciales de algunas aminas bifuncionales de cadena abierta (primaria, secundaria y terciaria), por comparación con los volúmenes de las aminas monofuncionales correspondientes, se observan diferencias causadas por la introducción del grupo $-OH$ como segundo centro hidrofílico. [54]. Estas observaciones dan una idea de las diferencias de la contribución de cada grupo polar a la propiedad evaluada, en este caso, el volumen molar parcial.

Dados estos precedentes, a partir de datos de compresibilidades adiabáticas molares parciales de varios derivados de etanolaminas en agua, se observa que los valores son negativos excepto para monoetanolamina y dietanolamina. También, se sugiere que es menos probable que las moléculas de agua ocupen los espacios intermoleculares “libres” en estas etanolaminas líquidas debido a su naturaleza hidrofílica relativamente alta; mientras que la red de agua tiene cierta capacidad de llenar los espacios intermoleculares con las etanolaminas restantes. Como resultado, se observa una disminución de la compresibilidad estructural que conduce a valores negativos de la compresibilidad isoentrópica de la solución κ_S [51].

Para el caso de las entalpías de exceso en función de la composición de aminoalcoholes, exhiben valores típicos negativos, razón por la que presentan un mínimo en la región rica en agua. Este valor puede ser más profundo y desplazarse hacia la región diluida dependiendo del tamaño de la cadena, del grado de sustitución del átomo de nitrógeno, del tipo de grupo en la posición de la sustitución y de la geometría de la molécula [55]–[58]. Este último aspecto se puede relacionar con las observaciones para alcoholes donde se evidencia una clara influencia del tamaño y forma de la cadena hidrocarbonada sobre el proceso de hidratación, puesto que la posición relativa, así como el número de grupos $-OH$, en el caso de polioles, influye significativamente sobre la estructuración de la red de agua [34], [35]. Los enlaces de hidrógeno formados en estas mezclas, son los responsables de los

valores negativos que presentan. Adicionalmente, las entalpías molares exceso de las mezclas agua-monoetanolamina, se sitúan entre las mezclas agua-etanol y agua-dietilamina, evidenciando que los grupos etanol y amina tienen efectos diferenciados sobre la entalpía molar de exceso de mezclas acuosas [56]. Otras investigaciones confirman estos análisis, donde la interacción del grupo amino ($-\text{NH}_2$) con el agua, es más dominante que el grupo hidroxilo ($-\text{OH}$), lo que genera valores de entalpía molar de exceso más negativos. La adición del grupo hidroxietilo ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$) al grupo amino que reemplaza un grupo metilo hace que las entalpías molares de exceso sean menos negativas, aún más con un tercero de estos grupos. Otra observación relevante es que la adición de un grupo $-\text{CH}_2$ a la cadena de carbono hace que las entalpías molares de exceso en 3-amino-1-propanol sean más negativas que en monoetanolamina. Por otra parte, también dependen de la posición de los grupos OH y NH_2 en las moléculas de aminoalcohol como se observa en 3-amino-1-propanol y 1-amino-2-propanol [58].

En estudios sobre soluciones acuosas de moléculas mono y polihidroxiladas, basados en datos de energía libre y entalpías de dilución, por medio de la teoría de MacMillan-Mayer, se determinan coeficientes de interacción para caracterizar la interacción entre moléculas de soluto solvatadas. Por su parte, Castronuovo et al., encuentran que la posición de los grupos polares influye en el valor de los coeficientes homotáticos de interacción entálpicos entre pares de moléculas solvatadas. Por ejemplo, para α,ω -dioles los coeficientes son más pequeños que los de los 1,2-dioles, a la vez que ocurre lo mismo para los α,ω -aminoalcoholes respecto a los α,β -aminoalcoholes. Estos resultados sugieren que existe una diferencia importante en la capacidad de promover interacciones hidrófobas y, en consecuencia, su cooperatividad para interactuar depende de los diferentes grupos funcionales presentes en la molécula. Basados en estos y otros resultados, los autores proponen un modelo el cual postula que algunas configuraciones en solución son más probables entre dos moléculas hidratadas que interactúan, por lo que plantean que dos moléculas que interactúan prefieren estar orientadas en una configuración en la que se maximizan las interacciones favorables

entre grupos similares. También, encuentran que el grupo amino parece ser el promotor de interacciones hidrofóbicas y que la presencia de este grupo es lo que probablemente determina la mayor cooperatividad de los α, ω - y α, β -aminoalcoholes con respecto a los correspondientes dioles.

En el estudio de Castronuovo et al, anteriormente mencionado, se aplica el esquema de contribución de grupo propuesto por Savage y Wood a los sistemas abordados previamente, encontrando en términos generales, que las contribuciones de los grupos polares no son aditivas e indicando que es más complejo intentar predecir los diferentes valores de los coeficientes relativos al sistema binario que contiene α, ω -aminoalcohol [59].

Conocer las entalpías de dilución de soluciones, también permite encontrar diferencias muy pequeñas respecto a la estructura del soluto, como lo es la diferencia en las interacciones de isómeros ópticos; en la literatura relacionada, se encuentra un estudio sobre entalpías de dilución de los enantiómeros de β -amino alcoholes en mezclas de DMSO + H₂O a 298,15 K [60]. Liang et al., por medio de calorimetría isotérmica de titulación determinan entalpías de dilución en función de la molalidad, y con esto hallan los coeficientes de interacción entálpicos de la interacción entre pares de moléculas h_{xx} . Entre los sistemas está el (R)-(-)-2-amino-1-propanol versus (S)-(+)-2-amino-1-propanol. Cabe resaltar que los resultados muestran entalpías de dilución negativas, los cuales corresponden a valores de h_{xx} positivos para los aminoalcoholes estudiados. Los autores infieren la existencia de un proceso de superposición entre las cosferas de hidratación hidrófoba que favorece la liberación de moléculas de agua, lo que conduce a un proceso endotérmico. Estos resultados se relacionan con los de Castronuovo et al. [59], en la observación que al aumentar la longitud de la cadena alquílica, los valores de h_{xx} de los α -aminoalcoholes crecen de forma lineal. Este fenómeno ha sido explicado satisfactoriamente por el principio de aditividad SWAG que

asume que cada grupo funcional tiene una contribución característica dentro de la molécula, claramente observada para grupos apolares.

Las propiedades de superficie de mezclas acuosas de aminoalcoholes también han sido de interés; esto, ya que mayoría de estos sistemas presentan un comportamiento típico de solutos polares donde al aumentar la composición disminuye la tensión superficial (con algunas excepciones) [61] a la vez que muestra una tendencia no lineal, notando que el cambio es mayor en concentraciones bajas. Así mismo, la adición de una pequeña cantidad de alquiletanolamina reduce significativamente la tensión superficial del agua. Este efecto está relacionado con la presencia de grupos hidrófobos que tienden a permanecer más en la superficie del agua. Por su parte, la tensión disminuye con el aumento de la temperatura [62]–[67]; similar al comportamiento de la tensión superficial frente a la concentración de compuestos orgánicos, que se puede observar en la tensión superficial de las mezclas alcohol-agua [68], [69].

En cuanto al análisis del efecto de la composición sobre las propiedades superficiales de solutos polares, este ha sido de interés para la formulación de modelos que permiten describir, además de predecir los diferentes comportamientos. Un ejemplo de esto es la propuesta de Connors y Wright [70], quienes exponen un modelo que permite obtener parámetros relacionados con el reparto de los solutos, entre la fase volumétrica y superficial; con los cuales, se determina la constante de unión K_2 , para la asociación de los compuestos orgánicos con la región superficial. Se ha observado que esta constante varía en función del tamaño y estructura del grupo hidrófobo presente en la molécula orgánica, por lo que se ha usado ampliamente para cuantificar los posibles efectos hidrofóbicos de los solutos, y porque tiene la capacidad de modelar el comportamiento superficial de diversos tipos de mezclas líquidas incluidos los aminoalcoholes [71].

En este mismo sentido, la caracterización y descripción de los procesos de adsorción, permiten, no solo analizar los efectos de superficie en sí mismos, obteniendo parámetros de importancia como los coeficientes de reparto, la concentración máxima de saturación o las energías estándar de adsorción; también, son el reflejo de lo que ocurre al interior de las fases volumétrica en contacto. Recientemente, se han publicado interesantes propuestas con el fin de obtener una descripción de la superficie de soluciones en términos de fugacidad y actividad, teniendo en cuenta que los conocimientos de estas propiedades son de importancia, para una gran variedad de campos de investigación y aplicaciones industriales. La posibilidad de determinar coeficientes de actividad de soluciones acuosas, no solo sirve para describir los sistemas desde el punto de vista termodinámico, además, permiten el análisis de interacciones moleculares tanto en regímenes diluidos, como en composiciones de saturación, convirtiéndose en una gran herramienta para el análisis de múltiples sistemas, en los que se encuentran, soluciones acuosas de aminoalcoholes [72]–[75].

2. Entalpías de dilución de soluciones acuosas de aminoalcoholes

Esencialmente, todos los procesos físicos y químicos están acompañados por una absorción o liberación de calor, la cual genera un cambio de temperatura en el sistema que puede ser cuantificable. Se entiende que, para una transferencia infinitesimal de calor, la variación de entalpía ΔH está condicionada al cambio de temperatura y se asocia a una constante de proporcionalidad (la capacidad calorífica del sistema C). A su vez, la entalpía se identifica como el flujo de calor intercambiado por el sistema a presión constante, como se expresa en la Ecuación (1).

$$dH = (dq)_p \quad (1)$$

La Ecuación (2), expresa la definición de la capacidad calorífica a presión constante, C_p así:

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (2)$$

Esto significa que se puede medir el flujo del calor asociado a un proceso, siempre que se conozca la capacidad calorífica del sistema y la variación de su temperatura. En un proceso de dilución, el calor asociado corresponderá a la entalpía de dilución. A su vez, dicha propiedad puede determinarse a partir de medidas calorimétricas [76].

2.1 Entalpías de dilución y coeficientes entálpicos de interacción

En una mezcla, las interacciones moleculares ocurren entre moléculas similares y diferentes. Una descripción completa de una solución binaria requiere de información sobre las interacciones solvente-solvente, solvente-soluto y soluto-soluto. A partir de propiedades termodinámicas, como la entalpía de dilución de mezclas reales, se pueden determinar entalpías de exceso, las cuales dan cuenta de las desviaciones de la solución con respecto a la idealidad y de esta forma, permitiendo el análisis de las posibles interacciones moleculares presentes.

Al aumentar la concentración, las interacciones soluto-soluto se hacen dominantes. De manera que, los cambios en las propiedades termodinámicas en función de la cantidad de soluto se ven afectados, dependiendo del rango de concentración utilizado; estos cambios se pueden relacionar con las interacciones soluto-soluto cuando dos moléculas solvatadas interactúan entre sí.

La teoría de McMillan Mayer [13] relaciona las propiedades termodinámicas de una mezcla soluto-solvente con las interacciones promedio entre moléculas del soluto en el solvente, a la vez que permite separar los efectos que resultan de la interacción entre pares, tripletas e interacciones superiores. Así, los parámetros de interacción que se derivan de este modelo permiten analizar los efectos que se generan por la proximidad entre pares de moléculas, tripletas y órdenes superiores. De acuerdo con el modelo, las propiedades de exceso pueden representarse mediante una ecuación expresada en series de potencias de la molalidad, donde los coeficientes de interacción representan la interacción entre pares, tripletas y cuádrupletas de moléculas, sucesivamente. Mientras que los coeficientes de interacción entre moléculas similares son denominados homotácticos y son designados por algunos autores como h_{xx} en la relación entre pares, h_{xxx} para interacción entre tripletas y así, de forma subsecuente. Por

su parte, los coeficientes que representan la interacción entre moléculas disimilares son llamados heterotáticos y se representan por h_{xy} ; la magnitud y el signo de estos coeficientes son un reflejo de la magnitud, y signo de las respectivas interacciones soluto-soluto. En general, se asume que la contribución de las interacciones de tres cuerpos es pequeña en comparación con la de dos cuerpos, mientras que las de orden superior suelen ser insignificantes [35], [77]–[79]. Las interacciones dominantes entre moléculas polares de no electrolitos en solución acuosa incluyen: (1) interacción dipolo-dipolo entre grupos polares; (2) interacción hidrofóbica-hidrofóbica entre grupos alquilo; (3) interacciones polares-apolares entre los grupos polares solvatados y grupos alquilo apolares solvatados [80], [81].

A partir del formalismo usado por Desnoyer *et al.* [82], los datos experimentales de entalpías de dilución pueden ser ajustados a una ecuación polinomial, con el fin de determinar los coeficientes homotáticos de interacción que caracterizan la interacción entre pares, tripletas e interacciones superiores de moléculas de soluto hidratadas. De esta manera, la variación de entalpía generada al diluir una solución de una concentración inicial m_i a una final m_f está dada por la siguiente ecuación:

$$\begin{aligned} \Delta H_{dil} &= H^E(m_f) - H^E(m_i) \\ &= h_{xx}(m_f - m_i) + h_{xxx}(m_f^2 - m_i^2) + h_{xxxx}(m_f^3 - m_i^3) + \dots \end{aligned} \quad (3)$$

Como se señalaba anteriormente, los valores para la interacción entre tripletas son generalmente pequeños y por ello, el análisis se centra en los coeficientes de interacción entre pares, generalmente.

Por otra parte, el signo y la magnitud de los coeficientes entálpicos son el resultado de las siguientes contribuciones: (i) las interacciones hidrofóbicas que involucran cadenas apolares, las cuales se caracterizan por una contribución positiva a h_{xx} ; (ii) la interacción soluto-soluto entre grupos polares fuertemente hidratados, que pueden participar en interacciones

por enlace de hidrógeno y tener una contribución negativa a h_{xx} ; (iii) la deshidratación parcial de las moléculas de soluto que se caracteriza por una contribución positiva a h_{xx} . [83].

2.2 Medidas calorimétricas - Calorimetría de flujo

Como se mencionó anteriormente, la calorimetría es una técnica experimental que realiza medidas calorimétricas con el fin de medir la transferencia de energía asociada a un determinado proceso; en concordancia, se han desarrollado múltiples y variados instrumentos, así como métodos experimentales. Las áreas de aplicación incluyen: investigación en procesos de uniones de ligandos, procesos de sorción, sistemas celulares vivos, valoración de la estabilidad de productos, interacciones soluto solvente, entre otros.

Las medidas calorimétricas se realizan con equipos llamados calorímetros, los cuales permiten relacionar las propiedades térmicas de un sistema con características eléctricas de instrumentos de alta sensibilidad, por lo que su medida se basa en los valores de potencia eléctrica W . Estos instrumentos se pueden clasificar debido al principio de operación en tres grupos principales: adiabáticos o de cambio de temperatura, de compensación de potencia y de conducción de calor. A continuación, se describen algunas generalidades de cada tipo [84]–[89].

Calorímetros adiabáticos: en un calorímetro adiabático ideal no hay intercambio de calor entre la celda calorimétrica y sus alrededores. Esto implica que la temperatura del recipiente calorimétrico cambia durante la medición; a su vez, la cantidad de calor desprendido o absorbido en un experimento calorimétrico adiabático, en el caso ideal, es igual al producto entre el cambio de temperatura y la capacidad calorífica del recipiente calorimétrico.

Calorímetros de compensación de energía: en este tipo de instrumentos, la energía térmica involucrada en un proceso se compensa o equilibra, ya sea por refrigeración o por liberación de energía mediante el uso de un calentador eléctrico. Los calorímetros diferenciales de barrido, DSC (Differential Scanning Calorimetry), forman parte de esta clase de instrumentos, en los que se permite que la temperatura aumente lentamente a una rata constante.

Calorímetros de conducción de calor: en estos equipos, el calor involucrado en el proceso que se quiere evaluar fluye entre la celda de reacción y un cuerpo externo que constituye los alrededores (generalmente un bloque de metal comparativamente grande), el cual funciona como un depósito de calor, que mantiene la temperatura esencialmente constante. Los metales que se usan deben tener tanto conductividades como difusividades térmicas altas, con el fin de permitir que el flujo de calor entre la celda y los alrededores sea rápido.

Esta condición permite clasificar estos instrumentos como calorímetros isotérmicos, es decir, para una reacción exotérmica, el calor fluirá desde la celda de reacción hacia el depósito de calor; mientras que, para una reacción endotérmica, el calor fluirá en la dirección opuesta. A su vez, la transferencia de calor tiene lugar por medio de una termopila que se encuentra entre la celda y el depósito de calor; por lo tanto, se puede medir una propiedad que sea directamente proporcional al flujo de calor. Las termopilas, son dispositivos sensibles a este flujo, ya que exhiben el efecto Seebeck, el cual se manifiesta al poner en contacto dos metales distintos en temperaturas diferentes, generando una variación de potencia; de manera que la diferencia de temperatura entre la celda y el depósito de calor, se convierte en una de potencial, proporcional al gradiente de calor. Así mismo, las termopilas están diseñadas como un arreglo que se caracteriza por tener altos coeficientes de variación de fuerza electromotriz (*fem*) con respecto a la temperatura, además de conductividades térmicas

altas. Para el caso de estos arreglos (termocuplas o termopares puestos en serie, en paralelo o ambos) son diseñados de modo que la cantidad de energía eléctrica generada pueda ser significativa. Actualmente, la mayoría de calorímetros son de conducción de calor.

Por otra parte, si el instrumento puede evaluar transferencias muy pequeñas de calor, el proceso se refiere a microcalorimetría, el cual permite medir el rango de los microvatios logrando, por ejemplo, evaluar procesos a nivel molecular [85]–[87].

En un calorímetro se pueden identificar siempre tres componentes determinantes que afectan directamente la calidad de los datos: i) la celda de reacción (incluido el mecanismo para medición de calor); ii) los alrededores inmediatos de la celda de reacción, que puede variar desde un baño líquido hasta un bloque de metal cuya temperatura es controlada; y iii) el medio que permite iniciar la reacción, es decir, la manera como los reactantes entran en contacto y los mecanismos de inserción de la muestra [88], [89].

Cuando el sistema es bombeado hacia una celda de reacción, en la que se puede evaluar el flujo de calor asociado a un determinado proceso, la técnica se llama calorimetría de flujo. Al conocer la velocidad de flujo y la concentración de las soluciones, es posible evaluar el calor asociado al proceso que se esté dando en la celda de reacción, por gramo o por mol de sustancia. Los calorímetros de flujo generalmente tienen dos modos de funcionamiento: flujo de mezcla y continuo. En ambos casos, los reactivos son pre-equilibrados fuera del calorímetro, por medio de un intercambiador de calor; la diferencia radica en que en un experimento de flujo de mezcla, los reactivos son mezclados dentro de la celda y la solución resultante se hace fluir fuera como residuo, lo que implica que la reacción sea instantánea, es decir, que se inicien en la celda de medida; por lo tanto, los parámetros termodinámicos para la reacción son calculados mediante la constante de calibración determinada a la velocidad de flujo experimental. En contraste, en un experimento de flujo continuo, la

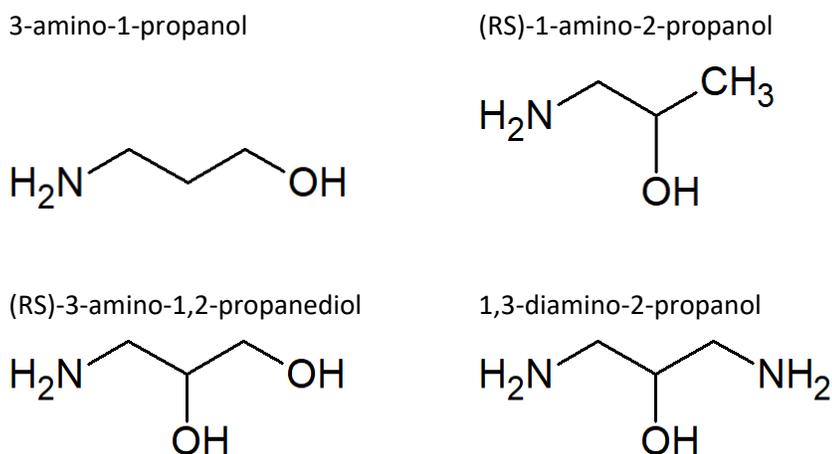
reacción se inicia fuera del calorímetro y la calibración implica una reacción en la que la velocidad de reacción cambia continuamente con el tiempo. Este último, es usado en sistemas biológicos, especialmente, donde se pueden dar procesos de crecimiento, así como en reacciones enzima-sustrato. Además de tener un tiempo de respuesta muy corto al cambio de temperatura, los experimentos de mezcla de flujo tienen la ventaja de eliminar el contacto con la atmósfera, además de trabajar con una fase única, de manera tal que la mezcla sea completa, lo cual evita problemas asociados al cambio de composición de la fase por los procesos de evaporación o condensación asociados [87], [88].

2.3 Materiales y métodos

2.3.1 Preparación de soluciones

Para este fin, los solutos empleados fueron: 3-amino-1-propanol, (RS)-1-amino-2-propanol, (RS)-3-amino-1,2-propanediol, y 1,3-diamino-2-propanol, cuyas estructuras son presentadas en la Figura 2. La fracción másica de pureza es reportada de acuerdo con el certificado de análisis dado por los proveedores. Las sustancias fueron usadas sin procesos adicionales de purificación; y al ser higroscópicos, se determinó el contenido de agua con el método Karl Fischer, utilizando un titulador 870 KF Titrino Plus, Metrohm, el cual fue calibrado con una solución estándar de tartrato de sodio. En cuanto a los solutos, estos fueron mantenidos en desecador al menos por 72 horas antes de ser usados. Las principales características de los reactivos usados son mostradas en la Tabla 1.

Figura 2: Estructuras químicas de los aminoalcoholes en estudio calorimétrico



El agua empleada en la preparación de las soluciones y en la preparación del experimento fue previamente destilada, usando un elemento destilador Barnstead MEGA-Pure[®] 6A, a la vez que fue desionizada por medio de un equipo Barnstead Nanopure Analytical Water System, instrumentos con los cuales se obtuvo un agua con una resistividad de 18M Ω ; adicionalmente, fue desgasificada por medio de ultrasonido alrededor de 1,2x10² s en un equipo Cole-Palmer 8892.

Tabla 1: Características de los reactivos usados en calorimetría.

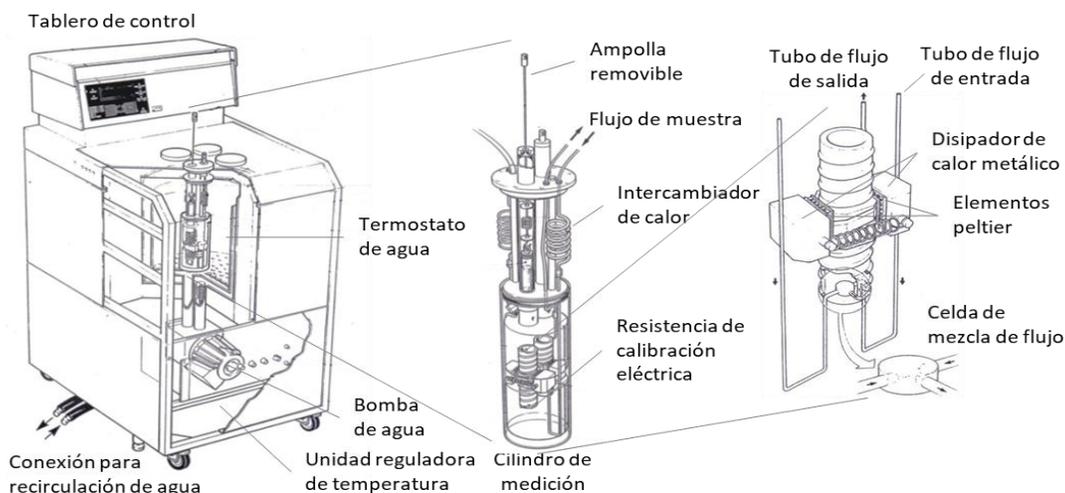
Nombre	Número CAS	Fuente	Fracción de pureza	Contenido de agua (w/w %)
3-amino-1-propanol	156-87-6	Aldrich	0,998	0,2%
(RS)-1-amino-2-propanol	78-96-6	Aldrich	0,941	0,2%
(RS)-3-amino-1,2-propanediol	616-30-8	Aldrich	0,988	0,5%
1,3-diamino-2-propanol	616-29-5	Sigma-Aldrich	0,985	1,5%

Cabe resaltar que las soluciones se prepararon por mediciones de masa en una balanza Adventurer Pro OHAUS AV114, con una precisión de 10^{-4} gramos. Tanto la pureza de las sustancias utilizadas, como el contenido de agua en cada una de ellas, se consideró relevante en el cálculo de la incertidumbre estándar de la molalidad.

2.3.2 Equipo calorimétrico

Las medidas de entalpías de dilución se llevaron a en un equipo Thermal Activity Monitor (TAM) 2277 de Thermometric (Suiza), el cual utiliza el principio de conducción de calor. El equipo posee una gran estabilidad térmica por medio de un termostato de agua de 25 litros que rodea el recipiente de medida y que actúa como un pozo infinito de calor. La energía térmica que se produce en la celda de reacción es conducida a una termopila que actúa como un generador termoeléctrico usando el efecto *Seebeck* según el cual, para un gradiente de temperatura, genera una diferencia de potencial entre dos terminales de la celda.

Figura 3: Esquema general del equipo Thermal Activity Monitor (TAM) 2277 de Thermometric (Suiza).



El TAM 2277 está equipado con una unidad calorimétrica de mezcla de alto rendimiento, la cual cuenta con tubo de flujo (el intercambiador de calor), y la vez de una celda de mezclado en oro de 24 ct. La celda de mezcla está ubicada en la base de un cilindro de medición y cuenta con orificios dispuestos en forma de T, en la cual se mezclan los dos fluidos entrantes. El esquema general del equipo se puede observar en la Figura 3.

De acuerdo con las especificaciones del fabricante, la precisión en el control de temperatura del termostato es menor que $\pm 0,1$ °C y en la medida calorimétrica es $< 0,1\%$. A su vez, el TAM permite medir rutinariamente en el rango de los microvatios, indicando que se desarrolla microcalorimetría; teniendo en cuenta la manera cómo los reactantes entran en contacto; es decir, introduciendo las soluciones y el solvente a la celda de reacción por bombeo, la técnica se define como microcalorimetría de flujo de mezcla. Por su parte, la calibración del instrumento se realiza a través de una calibración eléctrica. En cuanto al equipo, este cuenta con una resistencia de precisión que rodea la celda, usada para calibrar y compensar la potencia.

2.3.3 Calibración de la bomba peristáltica

La determinación del flujo de calor depende de la velocidad de flujo a través del calorímetro, de forma tal que la velocidad de flujo se determina mediante la calibración de la bomba peristáltica, la cual controla el flujo de sustancia en el equipo. A su vez, durante el proceso de dilución, las muestras (soluciones y solvente) son bombeadas al interior del calorímetro por medio de una bomba peristáltica Watson Marlow Pumb 401U, que permite conocer el flujo de la solución mediante una calibración por medio de medidas de masa.

En cuanto a la calibración de flujos, esta se realiza previamente pasando una cantidad conocida de solvente a la celda en un determinado tiempo por cada una de las entradas 1 y

2. Los flujos se determinaron pesando la cantidad de líquido que pasan por las bombas en un tiempo determinado. La reproducibilidad de los flujos fue mejor que 0,1%. Los valores obtenidos en este proceso se muestran en el Anexo B tabla B-1.

2.3.4 Calibración eléctrica

La calibración eléctrica consiste en la liberación de calor conocido, q , o energía térmica de un calentador eléctrico puesto en la celda calorimétrica o en su vecindad; el resultado se expresa generalmente en términos de una constante de calibración, ε_c , válida para el instrumento bajo condiciones específicas, ecuación (4).

$$q = \varepsilon_c \Delta T \quad (4)$$

Además, la calibración permite determinar la estabilidad del equipo por un tiempo determinado (24 horas); los valores reportados por dicha calibración se encuentran en el Anexo B tabla B-2. A su vez, el equipo adopta automáticamente el valor de la constante para arrojar los datos de potencia respectivos en cada corrida calorimétrica. También, se realizan posteriores chequeos durante cada corrida calorimétrica con el fin de comprobar los valores suministrados de potencia. Los chequeos se efectuaron haciendo lecturas de la línea base; es decir, de la potencia que registra el instrumento cuando no hay ninguna perturbación, razón que permite ajustar el cero. La señal fue procesada dentro del sistema de medición por medio de un microprocesador, el cual corrigió automáticamente antes de presentar los resultados. Cabe señalar que, durante el proceso, la temperatura se controló a $298,15 \pm 0,01$ K; la sensibilidad del calorímetro fue de $\pm 1 \mu\text{W}$.

El control del sistema se realizó mediante una interfaz incorporada a un ordenador externo, en el cual se organizaron las diferentes etapas de la medición calorimétrica. En suma, el proceso se puede resumir en los siguientes pasos:

- * Diseño del método empleado en cada corrida colorimétrica, por medio del software que maneja el equipo. El método se divide en tres etapas principales: línea base inicial, registro principal, línea base final. Para cada etapa se debe proporcionar un tiempo suficiente para lograr llevar a cabo las diferentes operaciones.
- * En la etapa de línea base se hace pasar el solvente por ambas entradas, 1 y 2.
- * Al iniciar la etapa de registro principal, se hace pasar la solución de concentración m_i , por la entrada 2 hasta que la señal se vea constante en la pantalla. Se debe tener precaución al momento de cambiar la solución, para no permitir la entrada de aire a través del tubo, ya que esto afecta la medida, reflejando una perturbación en la señal.
- * Cuando la etapa de registro principal termina, se hacer pasar nuevamente solvente por la entrada 2, recobrando así la línea base.
- * Adicionalmente, se realiza una corrida calorimétrica para cada una de soluciones utilizadas en el estudio.

2.3.5 Protocolo experimental

Precauciones preliminares: la limpieza de todo el sistema de flujo es de vital importancia para hallar valores precisos; por lo tanto, antes y después de cada serie de experimentos, los tubos de flujo fueron lavados con etanol y agua. Debido a la gran sensibilidad del instrumento, el contenido de gases en el solvente y soluciones pueden afectar los resultados; de manera que, tanto el agua usada como solvente, y aquella usada en la preparación de las soluciones, fue previamente desgasificada. Los pasos para la ejecución del experimento se resumen a continuación:

- * Ajuste de la temperatura del termostato a 298,15 K.
- * Calibración eléctrica.
- * Calibración de la bomba peristáltica.

- * Preparación de soluciones.
- * Evaluación de la línea base: se hace pasar solvente por ambas entradas durante un tiempo para observar el comportamiento de la línea base.
- * Medida de las entalpías de dilución.

2.4 Resultados y análisis

2.4.1 Entalpías de dilución y coeficientes entálpicos de interacción

A partir de los datos de potencia eléctrica P determinados en el proceso de dilución y teniendo en cuenta el respectivo flujo de la solución f_2 y la molalidad inicial m_i , se determina el valor de la entalpía de dilución ΔH_{dil} ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$) asociado a cada proceso de dilución por medio de la Ecuación (5). Por lo tanto, en la ecuación, M es la masa molar del soluto.

$$\Delta H_{dil} = \frac{P(1 + m_i M)}{m_i f_2} \quad (5)$$

La molalidad final (m_f) se obtiene a partir de la relación de la molalidad inicial y los flujos de las soluciones por medio de la ecuación (6):

$$m_f = \frac{m_i f_2}{[f_1(m_i M + 1) + f_2]} \quad (6)$$

Las concentraciones iniciales y finales m_i y m_f usadas, así como los resultados de las entalpías de dilución de 3-amino-1-propanol, (RS)-1-amino-2-propanol, (RS)-3-amino-1,2-propanediol y 1,3-diamino-2-propanol se presentan en el anexo B. En cuanto al rango de concentraciones, fue similar para todas las sustancias del estudio. También, se pueden

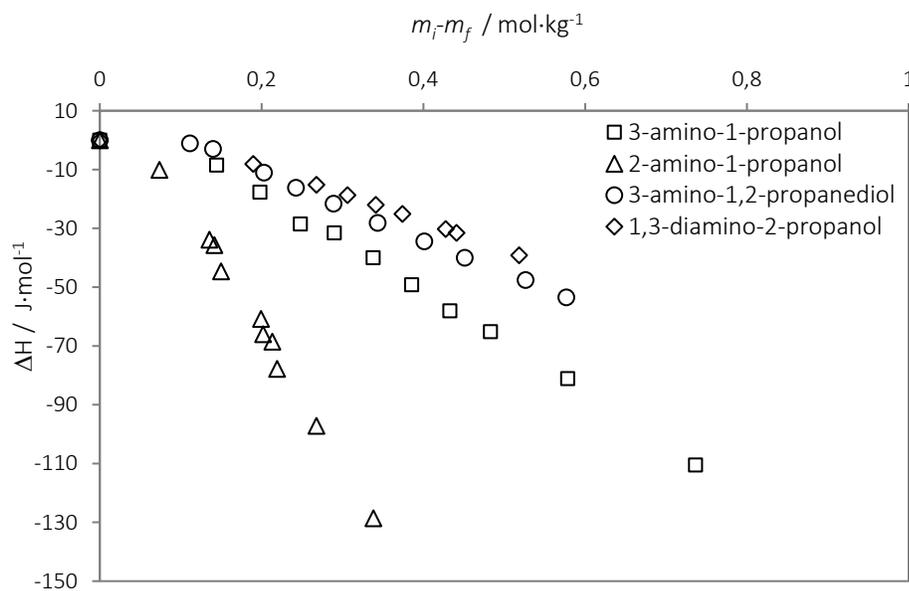
observar las tendencias de los valores de entalpías determinados en función de la diferencia de molalidad (inicial y final) en la Figura 4.

Para los valores de incertidumbre, se calcularon como la incertidumbre combinada estándar u_c , a partir de las recomendaciones propuesta por el NIST [90]; los detalles se encuentran en el Anexo A.

Para todos los sistemas los valores de las entalpías de dilución, presentan valores negativos [91]; lo cual indica que el proceso de dilución de los aminoalcoholes en estudio es exotérmico, lo que está en concordancia con los valores registrados para entalpías de dilución de solutos polares de tamaños similares a las moléculas estudiadas [92]–[94].

Con el fin de determinar los coeficientes homotácticos de interacción, utilizando la teoría de McMillan- Mayer, los valores obtenidos para las entalpías de dilución se correlacionaron con la molalidad y se ajustaron en el rango de molalidad, utilizando dos parámetros para obtener el mejor ajuste. Los coeficientes que describen las interacciones, se obtienen ajustando los datos experimentales por mínimos cuadrados a la ecuación (3) según el método propuesto por Desnoyer *et al.* [82].

Figura 4: Entalpías de dilución de aminoalcoholes estudiados en función del cambio de concentración en el proceso de dilución.



Los datos experimentales se ajustaron en el rango de molalidad Δm , utilizando dos parámetros para obtener el mejor ajuste. Este, depende del rango de concentración empleado y por ello, es importante presentarlo junto con los demás resultados. Es importante tener en cuenta que, a medida que la concentración aumenta, podrían ser necesarios términos adicionales para obtener el mejor ajuste de los datos. La contribución de las interacciones entre tres cuerpos suele ser pequeña, razón por la que las interacciones superiores se consideran insignificantes. Por ello, el análisis se realiza con base en los resultados de las interacciones entre pares.

Los coeficientes de interacción entálpicos entre pares calculados a partir de la ecuación (3) se presentan en la Tabla 2, además de aquellos valores de interacción entre tripletas y los rangos de concentración evaluados.

Tabla 2: Coeficientes entálpicos de interacción h_{xx} , h_{xxx} de aminoalcoholes en agua a 298,15 K y una presión de 777 hPa.

Soluto	h_{xx} / J·Kg·mol ⁻²	$\pm\delta$	h_{xxx} / J·Kg ² ·mol ⁻³	$\pm\delta$	Rango de molalidad / mol·kg ⁻¹
3-amino-1-propanol	99,4	6,5	18,6	3,9	0,2761-1,5293
(RS)-1-amino-2-propanol	210,0	24,6	174,0	32,3	0,1455-0,6812
(RS)-3-amino-1,2-propanediol	58,6	5,6	17,4	3,9	0,4047-1,1902
1,3-diamino-2-propanol	42,8	10,0	28,0	5,5	0,5311-1,8429

Las incertidumbres estándar u son: $u(m_i) = \pm 1,5 \times 10^{-4}$ mol·kg⁻¹, $u(m_f) = \pm 6,0 \times 10^{-3}$ mol·kg⁻¹, $u(\Delta_{dil}H) = \pm 0,8$ J mol⁻¹, $u(T) = \pm 0,01$ K, $u(P) = \pm 1$ hPa.

Los coeficientes de interacción entre pares, dan cuenta de la interacción entre dos moléculas de aminoalcohol solvatadas, los cuales arrojaron valores positivos para todos los solutos de estudio [91]. Tanto el signo como la magnitud del coeficiente entálpico se puede interpretar como el resultado de diferentes contribuciones:

- * Una contribución negativa al valor de h_{xx} , debido a la interacción entre grupos polares con las moléculas de agua (interacción polar-polar atractiva) de tipo exotérmico.
- * Una contribución positiva a h_{xx} , a causa de un efecto endotérmico generado por la deshidratación parcial de las capas de solvatación.
- * Una contribución positiva al valor de h_{xx} , producida por las interacciones hidrofóbicas que involucran a las cadenas apolares.

En este trabajo, la cadena de hidrocarburos permanece constante, mientras que el número, así como la posición de los grupos hidroxilo y amino varían. Por su parte, el coeficiente de

interacción par entálpico, h_{xx} , entre moléculas de aminoalcoholes es positivo para todos los sistemas estudiados [91].

Teniendo en cuenta estos resultados, muestran que el coeficiente entálpico entre pares refleja que (RS)-1-amino-2-propanol es el soluto que presenta el comportamiento más hidrofóbico, es decir, cuando los grupos hidrofílicos se encuentran separados del dominio hidrofóbico; promoviendo así, las interacciones de este tipo. Este resultado es una consecuencia del efecto combinado de la deshidratación parcial de las capas de solvatación y las interacciones de las cadenas apolares. El valor de los coeficientes entálpicos se vuelve más pequeño a medida que aumenta el número de grupos polares OH o NH₂ [91]. Dado esto, el resultado es consecuencia de la disminución del dominio hidrofóbico debido a la presencia de más grupos OH o NH₂. Este comportamiento es similar al observado con alcoholes y polioles [14], [17], [19], [95], [96].

El valor de h_{xx} obtenido para el (RS)-1-amino-2-propanol es mucho mayor que el coeficiente de interacción del 3-amino-1-propanol. Dicho esto, queda claro que el cambio en el coeficiente entálpico está relacionado con la posición relativa de los grupos polares.

Para este fin, fue importante comparar los valores de h_{xx} con la literatura, donde se encontraron estudios como el de Liang y colaboradores [60], quienes reportan los coeficientes entálpicos para los isómeros (R)-(-)-2-amino-1-propanol: 130,75 J·kg·mol⁻² y (S)-(+)-2-Amino-1-propanol: 142,72 J·Kg·mol⁻². Teniendo en cuenta la diferencia en la posición de los grupos polares del isómero, se puede decir que dichos valores se encuentran en concordancia con los obtenidos en el presente estudio, a pesar de la diferencia en el rango de concentración estudiado y en la técnica empleada. En la literatura, se encuentran valores de coeficientes entálpicos en presencia de NaOH 1 mol·Kg⁻¹ para los isómeros 3-amino-1-propanol y 2-

amino-1-propanol de 301 y 356 $\text{J}\cdot\text{Kg}\cdot\text{mol}^{-2}$ respectivamente, en un estudio hecho por Castronuovo y colaboradores [59]. Si bien, se trata de un sistema diferente por la presencia del electrolito, la tendencia de los valores del isómero lineal comparado con el ramificado guardan una concordancia con los resultados obtenidos en este trabajo. A su vez, los valores para el isómero lineal son menores que para el ramificado, corroborando los datos expuestos en el presente estudio. Por su parte, los valores de coeficientes entálpicos para (RS)-3-amino-1,2-propanediol y para 1,3-diamino-2-propanol no se encontraron en la literatura.

Por otra parte, en la literatura se encuentra valores de coeficientes de interacción para el 1-propanol de 559 [93], 542 [97], 540 [98], 559 [35] $\text{J}\cdot\text{Kg}\cdot\text{mol}^{-2}$; cuyo resultado da cuenta de una apreciable contribución positiva debido a la interacción de la cadena hidrofóbica; dicha observación también se presenta para el 2-propanol, aunque la posición diferente del grupo OH presenta algún tipo de efecto que se evidencia en los valores reportados de 339 [93], 429 [97] y 593 [99] $\text{J}\cdot\text{Kg}\cdot\text{mol}^{-2}$.

Al observar los valores para moléculas con un grupo OH adicional, se observa que dicha presencia no influye de manera significativa; por ejemplo, para el 1-propanol en literatura se encuentran valores de 559 [100], 542 [34], 540 [98], 559 [35] $\text{J}\cdot\text{Kg}\cdot\text{mol}^{-2}$, para el 1,2-propanodiol de 593 [99] y 589 [96] $\text{J}\cdot\text{Kg}\cdot\text{mol}^{-2}$; mientras que para el 1,3-propanodiol los valores son 523 [96] y 468 [101] $\text{J}\cdot\text{Kg}\cdot\text{mol}^{-2}$. Sin embargo, la presencia de un tercer grupo OH muestra valores menos positivos; así, para el glicerol el valor es 490 [99], 357 [102] e incluso 251 [103] $\text{J}\cdot\text{Kg}\cdot\text{mol}^{-2}$. Dicho efecto se puede observar de manera clara en los valores reportados de coeficientes entálpicos para los polioles isómeros de butanol [36], donde la adición consecutiva de grupos OH a la cadena de 4 carbonos hace que el coeficiente se haga menos positivo.

Con relación al grupo NH_2 , no se encuentran estudios sistemáticos de coeficientes entálpicos en aminas primarias; por lo tanto, no se conoce muy bien la influencia de dicho grupo sobre el valor de los coeficientes. Sin embargo, para el 1,3-diaminopropano en solución acuosa de $\text{NaOH } 1 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ se registra un valor de $339 [59] \text{ J}\cdot\text{Kg}\cdot\text{mol}^{-2}$. En este mismo estudio, se compara la presencia de diferentes grupos polares en posiciones α - ω de hidrocarburos de diferente longitud de cadena; al comparar los valores de solutos de 3 átomos de carbono, se observa que la presencia del grupo OH presenta un valor de coeficiente entálpico más positivo $523 \text{ J}\cdot\text{Kg}\cdot\text{mol}^{-2}$, que para el grupo NH_2 $339 \text{ J}\cdot\text{Kg}\cdot\text{mol}^{-2}$. En cambio, para solutos de más de 3 átomos de carbono, esta tendencia es contraria. En general, en dicho estudio, la presencia del grupo NH_2 muestra un efecto mayor que la del grupo OH sobre los coeficientes de interacción entre pares.

2.4.2 Contribución de grupo y principio de aditividad

La gran utilidad de los modelos de contribución de grupo, está relacionada con la posibilidad de predecir propiedades termodinámicas de mezclas líquidas cuyos componentes presentan alguna propiedad de interés, la cual resulta difícil de determinar experimentalmente o con sistemas que aún no se han estudiado en la práctica.

Cada grupo funcional presente en una molécula, contribuye de forma distinta con alguna propiedad de interés. Entonces, se busca encontrar el patrón con el cual cada grupo hace su contribución. En principio, los modelos asumen que la estructura molecular es resultado de la suma de los elementos que la componen, de manera independiente. Es decir, se podría encontrar el valor de una propiedad termodinámica combinando de manera apropiada las contribuciones de los diferentes elementos estructurales [14]–[18].

Son varios los métodos de cálculo basados en la aditividad de grupos. Los más simples asumen que la contribución de los grupos metileno es independiente de los grupos polares constituyentes, en consecuencia, debe ser la misma para los distintos compuestos orgánicos.

Es así como, a pesar de su utilidad y gran aplicación, los métodos de contribución de grupo tienen una gran debilidad debido a la suposición de la independencia mutua de los elementos estructurales o grupos. Estos métodos no tienen en cuenta la posición del grupo en la molécula, por lo que no puede distinguir isómeros; es decir, no dan cuenta del impedimento estérico de grandes segmentos moleculares o de la posible interacción de grupos vecinos, especialmente, de grupos polares. Sin embargo, a pesar de sus deficiencias, los métodos desarrollados han ayudado al análisis de las interacciones moleculares en soluciones acuosas y han permitido predecir de manera aproximada comportamientos de solutos simples [14], [16], [104].

Dado esto, en 1976 Savage y Wood desarrollaron un esquema de aditividad (SWAG) para describir el papel de la interacción entre pares de moléculas hidratadas de soluto, presentes en una solución diluida. El esquema de aditividad propuesto se basa en tres suposiciones principales: i) cada grupo funcional de una molécula interactúa con cada uno de los grupos de la otra molécula; ii) cada una de estas interacciones tiene un efecto característico sobre los parámetros termodinámicos particulares bajo consideración; iii) cada parámetro de interacción es independiente de todos los otros grupos funcionales y de su posición relativa o estereoquímica en cada molécula [14].

El modelo SWAG, inicialmente, fue aplicado a las entalpías de dilución y energías de Gibbs. A partir de medidas de entalpías de dilución, se calculan los coeficientes entálpicos entre pares de moléculas y luego, se determinan los coeficientes de interacción entre pares de

grupos de las moléculas de soluto. El coeficiente de interacción par total sería la suma de todas las interacciones de grupos presentes. Cabe resaltar que este esquema también ha sido usado para analizar propiedades como capacidad calorífica, entropías, entre otras [15], [27], [105].

En el caso de las entalpías, el supuesto básico mencionado describe las interacciones totales entre pares, como la suma de todas las diversas interacciones que están presentes y se puede representar según la relación (7), de la siguiente manera:

$$H_{AB} = \sum_{i,j} n_i^A n_j^B H_{ij} \quad (7)$$

Donde n_i y n_j son el número de grupos de tipo i en moléculas A y de tipo j en la molécula B respectivamente, H_{ij} es la entalpía de una interacción entre ij grupos, y H_{AB} es el coeficiente entálpico que refleja la interacción entre un par de moléculas AB.

Como se mencionó, el modelo SWAG asume que cada grupo funcional de una molécula interactúa con cada grupo de la otra molécula, independientemente de su posición. De acuerdo con esto, la elección de los grupos es algo arbitrario, ya que cualquier combinación lineal de un conjunto dado de grupos es tan buena como el conjunto original y dará la misma correlación. En este estudio y para efectos de comparación, se tomaron los mismos grupos escogidos por Savage y Wood para hidrocarburos con grupos hidroxilo: CH₂ y CHO, además del grupo CHNH₂. Con dichos grupos las posibles interacciones presentes son: CH₂-CH₂; CH₂-CHO; CHO-CHO; CH₂-CHNH₂; CHO-CHNH₂; CHNH₂-CHNH₂. Cabe aclarar que la interacción de un grupo CH₃ se hace equivalentemente a la interacción de un grupo CH₂, así como un hidrógeno final; es decir, se asumió como equivalente a 1,5 de la interacción del grupo CH₂.

En cuanto al cálculo de las interacciones entre grupos, se tomaron los valores de coeficientes de interacción entálpicos hallados en el presente estudio, junto con los valores reportados por Liang y colaboradores [60], teniendo en cuenta que son coeficientes de interacción entálpicos para un sistema agua-aminoalcohol, mientras que en el estudio de Castronuovo considera el aminoalcohol en solución acuosa de NaOH $1 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ [59], y la presencia del electrolito lo convierte en un sistema distinto al estudiado.

El detalle del cálculo es registrado en el Anexo B Tablas B-3 y B-4. Los valores obtenidos para los coeficientes de interacción entálpicos resultantes de las mediciones experimentales y los valores calculados utilizando el modelo SWAG se presentan en la Tabla 3. Mientras que los coeficientes de la Ecuación (7) para las diferentes interacciones posibles según el enfoque SWAG, son mostrados en la Tabla 4. A su vez, la interacción entre los grupos, está representada de acuerdo con las tendencias reportadas en la literatura para los grupos $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ y $\text{CH}_2\text{-CHOH}$ [15], [16], [106], [107]; sin embargo, las interacciones con el grupo CHNH_2 no se informan en un sistema comparable.

La suposición sobre el hecho que la interacción entre grupos es independiente de su posición, da como resultado que los coeficientes calculados no distinguen entre isómeros, como en el caso del 3-amino-1-propanol y el (RS)-1-amino-2-propanol, para el cual el valor calculado es el mismo; aunque el valor obtenido a partir de datos experimentales es diferente, lo que evidencia la debilidad del método en este sentido. Sin embargo, se observa la influencia del número de los grupos polares en la cadena hidrocarbonada.

Tabla 3: Coeficientes entálpicos de interacción entre pares de grupos H_{ij}^a para la serie aminopropanoles estudiada y del estudio de Liang et. al. [60].

	h_{xx}^a / J·Kg·mol ⁻²	$\pm\delta$	h_{xx}^b / J·Kg·mol ⁻²	Ref.
3-amino-1-propanol	99,4	$\pm 6,5$	159	Este trabajo
(RS)-1-amino-2-propanol	210,0	$\pm 24,6$	159	Este trabajo
(RS)-3-amino-1,2-propanediol	58,6	$\pm 5,6$	47	Este trabajo
1,3-diamino-2-propanol	42,8	$\pm 10,0$	39	Este trabajo
(R)-2-amino-1-propanol	130,7	$\pm 1,5$	159	[60]
(S)-2-amino-1-propanol	142,7	$\pm 3,2$	159	[60]

^a Coeficientes de interacción entálpicos resultantes de mediciones experimentales.

^b Coeficientes de interacción entálpicos calculados.

Tabla 4: Coeficientes de interacción entre grupo (J·Kg·mol⁻²) para las diferentes interacciones posibles según el enfoque SWAG.

j, i	CH ₂	CHOH	CHNH ₂
CH ₂	24	6	9
CHOH	6	4	-5
CHNH ₂	9	-5	-3

Los valores de interacción de la Tabla 4 son el resultado de la aplicación del modelo Savage-Wood descrito en la Ecuación (7), con los valores de coeficientes entálpicos de los aminoalcoholes estudiados y los valores de coeficientes reportados por Liang et. al. Como se observa, para la interacción entre dos grupos CHNH₂ el valor determinado es negativo y para la interacción con el grupo metileno es positivo [91]. En la literatura no se encontraron valores comparables para la interacción del grupo CHNH₂, por lo que la explicación de tales resultados debe hacerse con mayor detenimiento. En la Tabla 5 se muestran algunos valores de coeficientes de interacción entálpicos de grupos, los cuales han sido reportados en literatura para interacciones entre CH₂, CHOH y CONH.

También, en la literatura se han reportado estudios con el grupo amino en hexametilentetramina [17], el cual fue asumido como N, teniendo en cuenta la estructura de la amina macrocíclica. En concordancia, los resultados reportados muestran que dicho grupo presenta un valor de coeficientes entálpico positivo para la interacción con el grupo metileno, valores negativos para la interacción con otros grupos polares y para la interacción entre dos grupos N el valor es de $-31 \text{ J}\cdot\text{Kg}\cdot\text{mol}^{-2}$. Claramente el grupo definido en el presente estudio (CHNH_2), difiere significativamente del grupo N estudiado por Wood y Tasker, la presencia del átomo de carbono y los de hidrógeno adicional a la no sustitución del grupo amino, generan un comportamiento diferente mostrando resultados distintos, naturalmente. También, hay evidencia que indica que el átomo de nitrógeno puede tener un comportamiento inusual [16], [17]; sin embargo, el hecho de no contar con datos experimentales suficientes relacionados con los coeficientes de interacción de estos grupos, impide analizar a profundidad el comportamiento del grupo amino, razón que no permite concluir sobre la naturaleza de su efecto y la posible influencia de las sustituciones sobre el átomo de nitrógeno, a partir de estos enfoques.

De los valores de contribución entálpica, en cuanto a las interacciones presentes en los grupos que se han reportado en la literatura (Tabla 5), se observó que para una interacción entre grupos metileno, los valores en todos los casos fueron positivos; mientras que la interacción entre dos grupos polares, es negativa. Este comportamiento fue observado, además de explicado, por Savage y Wood [14] teniendo en cuenta que el resultado de las interacciones entálpicas es la suma de los efectos dados en las interacciones Van-der Waals, fuerzas dipolo-dipolo, dipolo-dipolo inducido y enlaces de hidrógeno.

Además, los autores del modelo consideran que la naturaleza endotérmica de todas las interacciones que involucran el grupo metileno es debida a la presencia de una región alrededor de dicho grupo donde el agua cuenta con más enlaces de hidrógeno de los que

tiene en el seno de la solución y un acercamiento de otro grupo irrumpe en esta región rica en enlaces de hidrógeno originando una contribución endotérmica al término entálpico. Por otra parte, el signo y la magnitud de la interacción entre dos grupos polares va a depender de la fuerza del enlace de hidrógeno, relativa a los grupos que interactúan entre sí [17].

Tabla 5: Coeficientes entálpicos de interacción entre pares para grupos H_{ij} ($\text{J}\cdot\text{Kg}\cdot\text{mol}^{-2}$) reportados en la literatura.

Interacción Sistema	CH ₂ -CH ₂	CH ₂ -CHOH	CH ₂ -CONH	CHOH-CHOH	CHOH-CONH	CONH-CONH
Grupos amida e hidroxilo [14], [15]	42	32	41	-4	-34	-252
Poliolos y ciclopoliolos [18]	40	46		-17		
Poliolos [19]	32	53		-25		
Butanoles ^a [36]	38	39		-18		
Amidas lineales [108]	48		9			-121
Amida y eter, amida y sacaridos[19]	42,8	27,9	30,6	-7,4	-28,7	-183,2
Hexametilentetramina, poliols y amidas[17]	33	44	66	-14	-47	-252

^aCalculado en el presente estudio.

NOTA: las mediciones mostradas en el presente capítulo fueron tomadas en el Laboratorio de Biofísicoquímica de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), Facultad de Química, como resultado de la pasantía de investigación realizada en dicha Universidad, en el primer semestre del 2014.

3. Volumen y compresibilidad molar parcial de soluciones acuosas de aminoalcoholes

El análisis de las propiedades volumétricas es un aspecto básico en el estudio termodinámico de un sistema, en particular, en una solución acuosa. A su vez, está relacionado con el espacio que ocupan las moléculas, de modo tal que, observar las variaciones debidas a cambios en las condiciones termodinámicas, permite interpretar el arreglo tridimensional que adoptan; esto, como resultado de interacciones repulsivas o atractivas y traducir dicho comportamiento en términos de hidratación.

Tanto el volumen molar aparente como el molar parcial a concentración infinitesimal, pueden ser determinados con medidas de densidad para la solución en función de la cantidad de soluto, así como para incrementos de temperatura; esto, teniendo en cuenta que dichas propiedades son sensibles a cambios pequeños, tanto de composición como de temperatura en regiones de baja concentración, donde las interacciones se manifiestan entre el soluto y el solvente, principalmente.

Adicionalmente, a partir de medir la velocidad del sonido en las diferentes soluciones de estudio y sus respectivas densidades, se puede determinar la compresibilidad adiabática y la molar aparente, presentes en cada uno de los sistemas estudiados; también, en función de la concentración y la temperatura. Cabe resaltar que los parámetros relacionados con las propiedades mencionadas, serán de gran importancia para el análisis de las interacciones

moleculares en la solución acuosa, sirviendo de base para interpretar los cambios asociados en la hidratación.

3.1 Propiedades molares parciales

3.1.1 Volumen molar parcial

Se puede conocer el volumen molar de la solución V_m ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) a partir de la fracción molar de cada componente x_i , sus masas molares M_i y la densidad de la solución ρ . Para mezclas binarias, la expresión comúnmente usada es la ecuación (8); a su vez, el subíndice 1 hace referencia al solvente y el subíndice 2 al soluto:

$$V_m = \frac{x_1 M_1 + x_2 M_2}{\rho} \quad (8)$$

El volumen molar parcial de un soluto i , \bar{V}_i , definido como la derivada parcial de este en la solución con respecto al número de moles del soluto i , a temperatura, presión y moles de otros componentes n_j , constantes [109], se presenta para una mezcla binaria mediante la ecuación(9):

$$\bar{V}_2 = \left(\frac{\partial V}{\partial n_2} \right)_{T,P,n_1} \quad (9)$$

El volumen molar parcial, representa la contribución que hace un componente de una mezcla al volumen total y varía, dependiendo de la concentración, tanto a una temperatura como a una presión, previamente dadas. Dicha propiedad está determinada por elementos como: el tamaño de la molécula, su forma o estructura y, por supuesto, de las interacciones presentes en la mezcla. Adicionalmente, esta propiedad no se puede medir

experimentalmente de modo directo, por lo que se debe determinar de manera indirecta [109].

3.1.2 Volumen molar aparente

El volumen molar aparente V_ϕ ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) es definido como la diferencia entre el volumen de la solución y el volumen del agua pura por mol de soluto; también, puede ser determinado con datos de densidad para cada solución a una concentración y temperatura previamente dadas, a partir de la relación representada en la ecuación (10):

$$V_\phi = \frac{M_2}{\rho} + \frac{1000(\rho_0 - \rho)}{m \rho \rho_0} \quad (10)$$

En dicha ecuación, ρ es la densidad de la solución, ρ_0 , la de agua pura a la temperatura de estudio, m la molalidad de la solución y M_2 la masa molar del soluto. Por su parte, el símbolo que se usa para dicha propiedad V_ϕ , hace referencia únicamente al volumen molar aparente del soluto, puesto que la misma definición considera el volumen molar del solvente como constante.

La gran utilidad de conocer el volumen molar aparente, además de ser una propiedad determinada con facilidad por medio de medidas experimentales precisas, radica en que aquella función que describe dicho comportamiento, puede ser extrapolada al límite de concentración cero, en el cual se hacen numéricamente iguales el volumen molar aparente con el volumen molar parcial del soluto [110], [111] como se muestra en las ecuaciones (11) y (12).

$$\bar{V}_2 = \left(\frac{\partial V}{\partial n_2} \right)_{T,P,n_1} = V_\phi + n_2 \left(\frac{\partial V_\phi}{\partial n_2} \right)_{T,P,n_1} \quad (11)$$

$$\bar{V}_2^\infty = V_\phi^\infty \quad (12)$$

Según lo anterior, el volumen molar parcial límite del soluto a concentración infinitesimal \bar{V}_2^∞ es una propiedad que representa el volumen que la molécula de soluto ocuparía si esta se encontrara rodeada únicamente de solvente; por consiguiente, permite analizar las interacciones soluto-solvente [111].

3.1.3 Expansibilidad molar aparente

La dependencia del volumen molar parcial a concentración infinitesimal, con la temperatura, se conoce como expansibilidad molar aparente a concentración infinitesimal \bar{E}_2^∞ , ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) definida como la derivada parcial de dicho volumen, esto, con respecto a la variación en la temperatura [112], [113]; a su vez, da cuenta de la forma en que cambia el volumen molar aparente de la solución, por influencia de un cambio en la temperatura. Por lo tanto, comprende un indicativo de la influencia de la temperatura sobre las interacciones entre las moléculas presentes en el sistema. Dicha propiedad se evalúa según la ecuación (13) en el rango de temperatura considerado.

$$\bar{E}_2^\infty = \left(\frac{\partial \bar{V}_2^\infty}{\partial T} \right)_p \quad (13)$$

3.1.4 Compresibilidad molar aparente

Por otra parte, la compresibilidad molar parcial de un soluto se define como la variación en la compresibilidad de la solución originada por la adición de un mol de soluto a presión, temperatura y moles de los demás componentes constantes. De igual manera, se busca determinar la propiedad molar aparente; es decir, aquella que se refiere a la diferencia entre la compresibilidad de la solución y la del agua pura por mol de soluto. Para las compresibilidades molares aparentes κ_ϕ de los aminoalcoholes en agua, se determinaron a partir de la densidad y la compresibilidad isentrópica κ_s de las soluciones usando la ecuación (14):

$$\kappa_\phi = \frac{M_2 \kappa_s}{\rho} + \frac{1000(\kappa_s \rho_0 - \kappa_s^\circ \rho)}{m \rho \rho_0} \quad (14)$$

Donde κ_s y κ_s° son las compresibilidades isentrópicas de la solución y el disolvente, respectivamente. A su vez, se utilizó la ecuación de Newton-Laplace para determinar las compresibilidades isentrópicas κ_s de la solución acuosa a partir de las medidas de velocidad del sonido ν y densidad, según la relación (15) [114].

$$\kappa_s = 1/\rho \nu^2 \quad (15)$$

3.1.5 Aguas de hidratación

Los datos de densidad y compresibilidad isoentrópicas fueron empleados para determinar el número de hidratación. Este parámetro hace referencia al fenómeno de hidratación, a la vez que corresponde a un cierto “promedio” de moléculas de agua que están rodeando a aquellas de soluto o que se encuentran en la vecindad de este último. En cuanto a lo que se refiere a la información experimental de las mediciones de densidad y velocidad ultrasónica, han sido

métodos ampliamente utilizados para estudiar las propiedades de hidratación, para los diferentes tipos de solutos en solución acuosa [115]–[117].

Uno de los enfoques para determinar las propiedades de hidratación de los solutos no iónicos en agua, a partir de métodos acústicos, ha sido el propuesto por Pasynski, que junto con otros modelos de hidratación son descritos en detalle por Glinski et al. [115], [117], [118]. Dicho modelo asume que cuando se agrega un soluto al agua, la compresibilidad de las moléculas de esta, en la vecindad de aquellas relativas al soluto, se reduce fuertemente en comparación con las del agua en el seno de la solución, por lo que se puede considerar que la compresibilidad del soluto y las moléculas de disolvente en la esfera de hidratación es cero. Como resultado de las interacciones entre las moléculas de soluto y agua, la compresibilidad de las soluciones acuosas disminuye a medida que aumenta la concentración; por tanto, varias moléculas de agua quedan excluidas de la compresibilidad total [115], [117]. A su vez, la forma de la ecuación de Pasynski para determinar el número de hidratación n_h , se muestra en la Ecuación(16).

$$n_h = \frac{n_{H_2O}}{n_{solute}} \left(1 - \frac{\kappa_s}{\kappa_{H_2O}} \right) \quad (16)$$

Donde n_{H_2O} es el número de moles de agua y n_{solute} es el del soluto en la solución; a su vez, κ_s es la compresibilidad isentrópica de la solución calculada usando la Ecuación (15) y κ_{H_2O} es la compresibilidad del agua pura.

3.2 Materiales y métodos

3.2.1 Preparación de soluciones

Para este fin, se emplearon los mismos solutos descritos en el capítulo anterior, a excepción del (RS)-1-amino-2-propanol, el cual fue reemplazado por su isómero el (RS)-2-amino-1-propanol. Las estructuras del grupo de solutos son presentadas en la Figura 5.

Figura 5: Estructura molecular de 3-amino-1-propanol, (RS)-2-amino-1-propanol, (RS)-3-amino-1,2-propanediol, and 1,3-diamino-2-propanol.

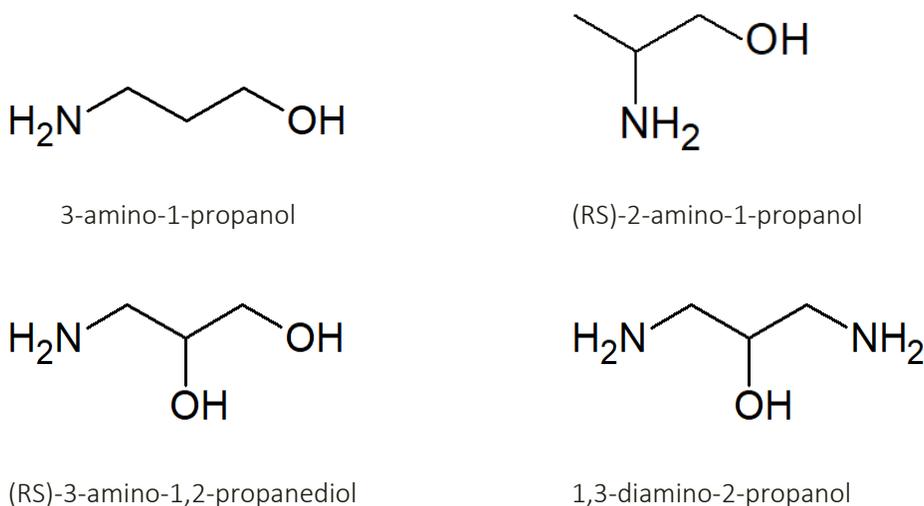


Tabla 6: Características de los reactivos usados en volumetría.

Nombre	Número CAS	Fuente	Pureza Fracción másica	Contenido de agua (w/w %)
3-amino-1-propanol	156-87-6	Aldrich	0,998	0,2%
(RS)-2-amino-1-propanol	6168-72-5	Aldrich	0.993	0,2%
(RS)-3-amino-1,2-propanediol	616-30-8	Aldrich	0,988	0,5%
1,3-diamino-2-propanol	616-29-5	Sigma-Aldrich	0,985	1,5%

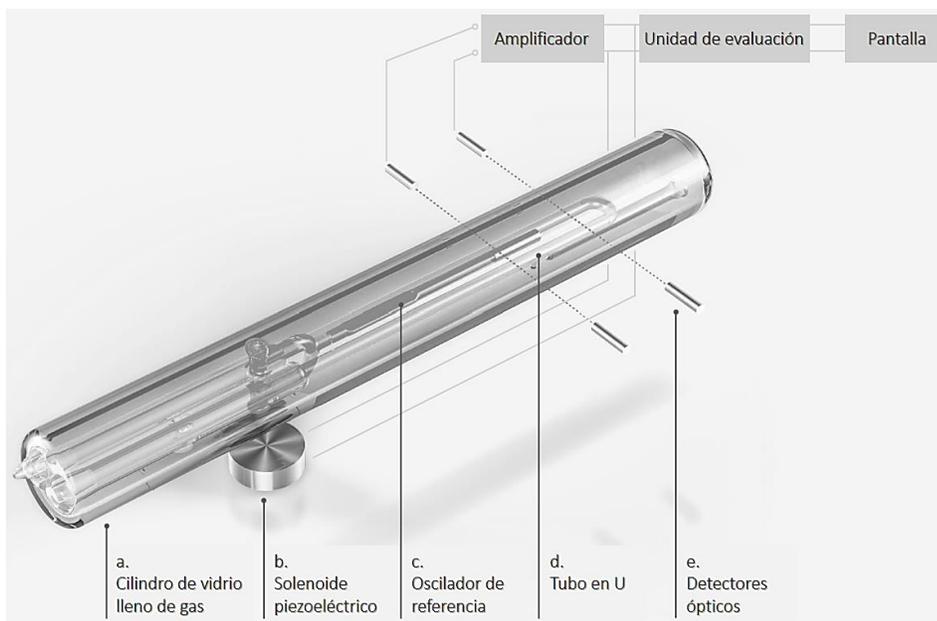
Para esta serie de mediciones, el agua fue purificada mediante un sistema Barnstead Easy-Rodi DI 3321 y desgasificada por medio del equipo de ultrasonido Cole Palmer 8895-25, obteniendo agua con conductividad menor a $1,5 \mu\text{S cm}^{-1}$. También, cabe resaltar que las soluciones se prepararon pesando los solutos y el agua usando una balanza Mettler AT-261 de rango dual con una repetitividad de 10^{-5} g y una reproducibilidad mejor que 10^{-4} g en el rango inferior. En cuanto al contenido de agua en cada uno de los aminoalcoholes, se consideró en la preparación de las soluciones y en el cálculo de la vacilación estándar de la molalidad. En cuanto a la incertidumbre de la molalidad, esta fue calculada por medio de la metodología propuesta por NIST y disponible en la literatura [90], los detalles para las propiedades evaluadas en este capítulo se encuentran en el anexo A. Así mismo, en la Tabla 6 se exponen las principales características de los solutos, incluida la pureza como fracción másica, la cual es reportada de acuerdo con el certificado de análisis dado por los proveedores según el lote. En cuanto a los solutos, estos fueron mantenidos en desecador al menos por 72 horas antes de ser usados.

3.2.2 Medidas de densidad y velocidad del sonido

Para fines de medir la densidad y velocidad del sonido, se empleó un densímetro DSA 5000M de Anton Paar. Este equipo funciona bajo la técnica de tubo vibrante o de oscilación mecánica, la cual ha sido ampliamente usada para la determinación de propiedades volumétricas de fluidos, especialmente, de líquidos. Además, esta técnica determina simultáneamente y bajo las mismas condiciones, dos propiedades físicamente independientes con una misma cantidad de muestra, densidad y velocidad del sonido. Por lo mismo, es una técnica de alta precisión y simple de operar, la cual requiere de pequeños volúmenes de muestra.

El método consiste en medir la frecuencia de resonancia de un oscilador mecánico que es excitado electrónicamente y que contiene en su interior el líquido de la Figura 6 a una

Figura 6: Partes principales del densímetro DSA 5000 M de Anton Paar (Fuente: <https://wiki.anton-paar.com>)



temperatura determinada,. Por su parte, el mecanismo se basa en excitar el oscilador hasta alcanzar una oscilación estable, además de suspender la excitación, con lo cual la oscilación se desvanece, obteniendo así, una secuencia de excitación y desvanecimiento que se repite continuamente. Este método es llamado “Método de excitación pulsada” y proporciona una corrección de viscosidad, alta repetibilidad y detección de burbujas de gas o partículas en la muestra [119].

La celda del densímetro consiste en un tubo en forma de U hecho de vidrio de borosilicato, el cual, al actuar como oscilador mecánico, es excitado para oscilar a su frecuencia fundamental. Teniendo en cuenta que el volumen de muestra atrapado entre los nodos de

oscilación es constante, por tanto, se puede asumir que la frecuencia de oscilación es una función de la densidad de la muestra; como se muestra en la Ecuación (17).

$$\tau = 2\pi \sqrt{\frac{\rho V + m}{k}} \quad (17)$$

Donde τ es el periodo de oscilación (s), ρ la densidad de la muestra ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$), V el volumen de la celda (m^3), m la masa de la celda (g) y k la constante de elasticidad del oscilador ($\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$). Tomando el cuadrado de esta expresión, además de sustituir G y H por las relaciones (18) y (19) respectivamente:

$$G = \frac{4\pi^2 V}{k} \quad (18)$$

$$H = \frac{4\pi^2 m}{k} \quad (19)$$

La densidad de la muestra se puede expresar como en (20):

$$\rho = \frac{(\tau^2 - H)}{G} \quad (20)$$

Por su parte, el tubo en U se mantiene oscilando continuamente a la frecuencia característica f . Mientras que, los detectores ópticos registran el período de oscilación τ como $\tau = 1/f$. Esta frecuencia es inversamente proporcional a la densidad ρ de la muestra, representado en la relación (21).

$$\rho = A * \tau^2 - B \quad (21)$$

En cuanto a la densidad de una muestra, esta se calcula a partir del cociente de los períodos de oscilación del tubo en U y el oscilador de referencia. En términos generales, la densidad se puede expresar como aparece en la Ecuación (22):

$$\rho = A \cdot (PQ)^2 \cdot f_a - B \cdot f_b \quad (22)$$

Donde ρ es la densidad, A y B son constantes específicas del instrumento, PQ el periodo de oscilación del tubo en U dividido por el periodo de oscilación del oscilador de referencia, f_a y f_b son factores de corrección de temperatura, viscosidad y no-linealidad.

La diferencia entre la densidad de la solución ρ y el solvente puro (agua) ρ_0 en el tubo, se relaciona con el respectivo período de oscilación mecánica en este, τ , τ_0 , de acuerdo con la relación (23):

$$\rho - \rho_0 = K(\tau^2 - \tau_0^2) \quad (23)$$

Donde K es la constante de calibración que depende de la temperatura, mientras que el valor de la constante de calibración, es determinado en periodos de oscilación con por lo menos, dos fluidos de densidad conocida.

A su vez, el tubo en U también es la celda de medición de la velocidad del sonido, rodeado por un transmisor de ultrasonido en un lado y un receptor en el otro. Así, el transmisor envía una onda de sonido de frecuencia conocida a través de la muestra, por medio de la cual se monitorea la frecuencia de la onda de sonido recibida y se considera la distancia entre el transmisor y el receptor, por lo tanto, se puede calcular la velocidad del sonido de la muestra. La velocidad del sonido v se calcula mediante la Ecuación:

$$\nu = \frac{L_0 \cdot 1.6 \times 10^{-5} \cdot \Delta T}{TOF - c} \quad (24)$$

Donde, L_0 , longitud del recorrido de la medición del sonido (ajuste de fábrica, alrededor de 2700 μm); ΔT , desviación de temperatura de 20 $^\circ\text{C}$; TOF , tiempo de recorrido (por cada pulso, μs); c , término de corrección de los efectos de retardo electrónico, temperatura y dispersión o difracción.

3.2.3 Protocolo experimental

Para el correcto funcionamiento del densímetro, se debe tener en cuenta cada uno de los procedimientos que permitan una adecuada calibración, ajuste y comprobación. Cabe resaltar que la calibración es realizada por el fabricante como un procedimiento de verificación, por medio del cual se utilizan estándares certificados, de igual forma, suministrados por el fabricante. A su vez, los resultados medidos se comparan con el valor de referencia estándar; esto, con el fin de validar la calidad de las mediciones.

Para los ajustes de las constantes del instrumento, estos se realizan de forma periódica con el fin de garantizar mediciones correctas; para ello, se usan muestras con propiedades de medición exactamente conocidas (agua certificada), de manera tal que se encuentren los resultados de acuerdo con los valores esperados conocidos.

Finalmente, mediante comprobaciones o chequeos (realizados a intervalos regulares) se puede verificar el correcto funcionamiento del instrumento y asegurar que las mediciones de densidad, así como la velocidad del sonido presenten resultados con buena precisión. Estos chequeos se realizan antes y después de cada jornada de medición, tanto para agua (usando una muestra de agua bidestilada y desgasificada) como para aire midiendo las propiedades

del aire con la celda vacía y seca. Este procedimiento no solo sirve para comparar los resultados con los valores esperados, también asegura que los productos estén dentro de los rangos permitidos, con el fin de verificar la eficacia del procedimiento de limpieza y secado.

En concordancia, el procedimiento general que se desarrolló para las mediciones de densidad y velocidad de sonido se puede resumir en los siguientes pasos:

- * Limpieza de materiales y acondicionamiento de reactivos.
- * Ajustes y chequeos del equipo: realizados de acuerdo con las recomendaciones del fabricante. Cabe resaltar que en la rutina de medición se hacen chequeos antes y después de calcular cada solución; para el chequeo de agua, la muestra debe estar recién desgasificada y para el chequeo de aire la celda debe estar completamente seca. Se empleó como desecador silica gel con indicador de humedad, que permite observar la saturación mediante cambio en la coloración.
- * Determinación de las propiedades del solvente: se toman medidas con una muestra de agua doblemente destilada y desgasificada a cada una de las temperaturas de estudio. Para la inyección del líquido, ya sea el solvente o la muestra, se hace a través de una jeringa de uso comercial. El líquido se toma de manera lenta y cuidadosa para evitar la formación de burbujas, así mismo, para la inyección en el equipo.
- * Preparación de soluciones: después de haber comprobado la calidad del solvente, se prepararon las soluciones por pesada, primero el solvente y luego el soluto.
- * Desgasificación de las mezclas: se empleó el equipo de ultrasonido por al menos 20 minutos antes de ser inyectadas.
- * Medidas de ρ y ν de soluciones a las temperaturas de estudio: se realizan teniendo en cuenta el procedimiento de uso para el instrumento y sus recomendaciones.

- * Limpieza y chequeos: para la limpieza de la celda se usó etanol puro; posteriormente, una mezcla etanol agua 1:1, y finalmente agua pura, desocupando así, la celda en cada inyección.

3.3 Resultados y análisis

En cuanto a los estudios sobre las propiedades volumétricas de las soluciones acuosas de aminoalcoholes, la mayoría se han realizado con moléculas pequeñas como las glicolaminas y los aminoalcoholes más utilizados en la industria [30], [40]–[46], [48]–[50], [67], [120]–[127]. Sin embargo, la información sobre las compresibilidades molares aparentes de los aminoalcoholes seleccionados y el efecto de la temperatura sobre el comportamiento de ambas propiedades es muy escasa [49], [50], [67], [120], [124], [125]. Por ello, en el presente trabajo, se estudió el efecto de la concentración en los volúmenes molares aparentes y las compresibilidades molares aparentes de 3-amino-1-propanol, (RS)-2-amino-1-propanol, (RS)-3-amino-1,2-propanodiol y 1,3-diamino-2-propanol en solución acuosa a temperaturas de 293,15, 298,15, 303,15 y 308,15 K. Es importante señalar que, las propiedades son muy sensibles a las interacciones soluto-solvente y al comportamiento de hidratación de las moléculas de soluto.

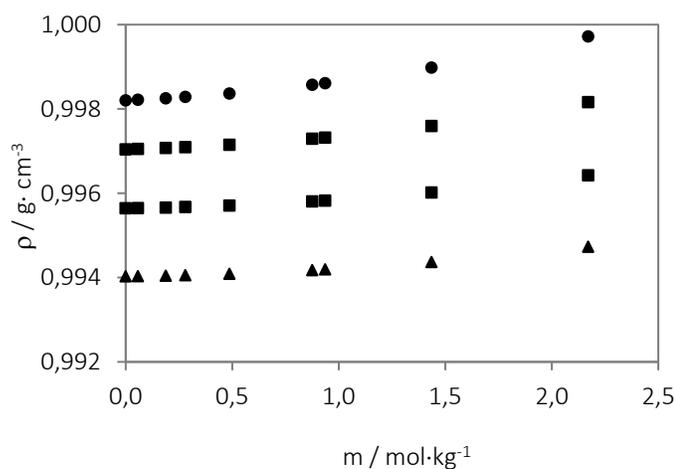
Los aminoalcoholes se seleccionaron para examinar el efecto de la posición y el número de los grupos polares sobre los volúmenes molares parciales, las compresibilidades adiabáticas molares parciales a concentración infinitesimal, así como el número de hidratación de los aminoalcoholes en agua. Las temperaturas seleccionadas permiten mediciones experimentales muy precisas y, en el rango considerado, se puede evidenciar el efecto de la temperatura sobre los volúmenes molares aparentes, a la vez de las compresibilidades molares evidentes.

Respecto a los resultados de las medidas de densidad, velocidad del sonido, compresibilidad adiabática, volumen molar aparente y compresibilidad molar aparente de todos los aminoalcoholes y para cada temperatura, son presentados el Anexo C. En cuanto al cálculo de incertidumbre, este fue hecho de acuerdo a las recomendaciones propuesta por el NIST [90] y los detalles se encuentran en el Anexo A.

3.3.1 Volúmenes molares parciales

Para todos los aminoalcoholes utilizados, la densidad de las soluciones se comporta según las tendencias esperadas; esta aumenta, en la medida que incrementa la molalidad del soluto, en contrapeso, disminuye a medida que se intensifica la temperatura en el rango entre 293,15 y 308,15 K [128]. En la Figura 7, se presenta el comportamiento de la densidad de las soluciones acuosas de (RS)-2-amino-1-propanol. A su vez, la misma tendencia se observa con los demás aminoalcoholes utilizados, los valores completos son reposados en el Anexo C.

Figura 7: Densidades experimentales en función de la concentración de las soluciones acuosas (RS)-2-amino-1-propanol, a ● 293,15 K; ■ 298,15K; ● 303,15K; ▲ 308,15 K.



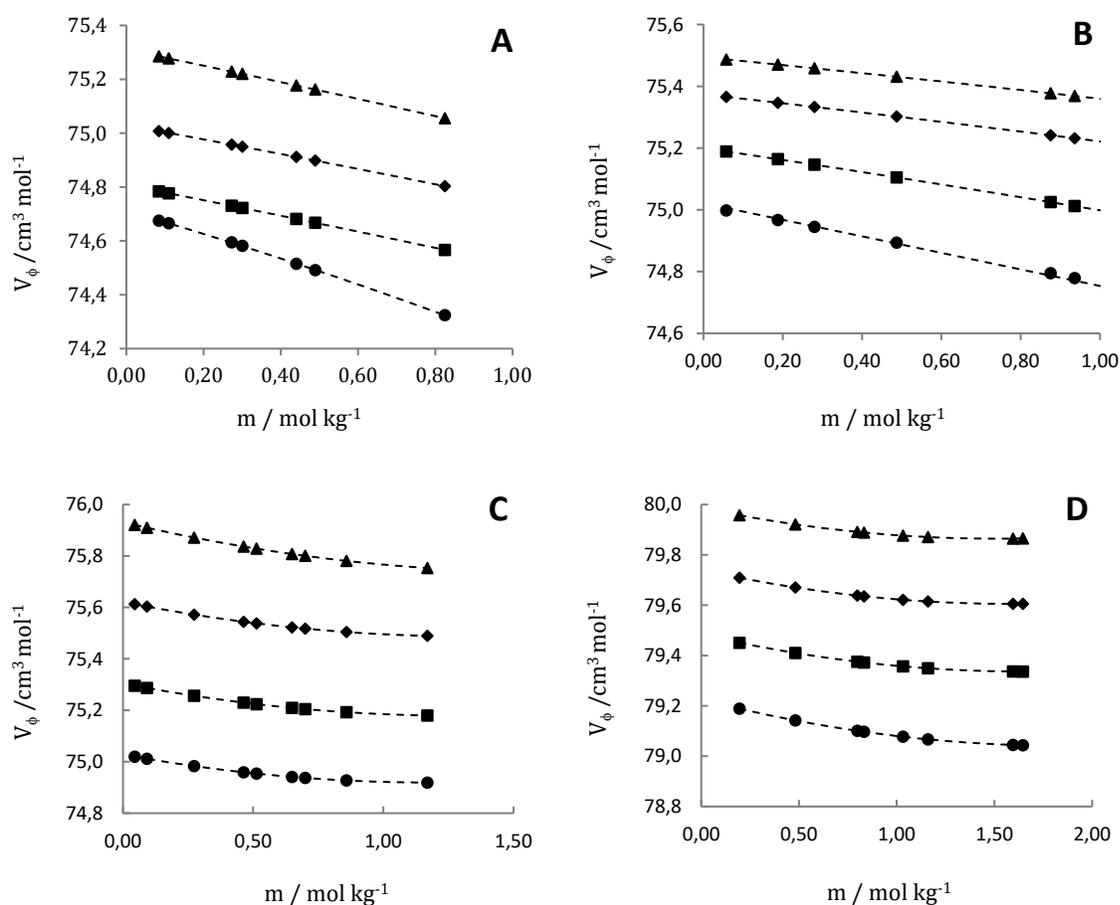
En todas las temperaturas, los volúmenes molares aparentes de los aminoalcoholes disminuyen a medida que aumenta la molalidad del soluto, por lo que las pendientes son negativas. Sin embargo, los volúmenes molares aparentes de los aminoalcoholes en agua no presentan una dependencia importante con la concentración en el rango estudiado, hecho que concuerda con las tendencias de los estudios volumétricos desarrollados con otros aminoalcoholes [13-15]; se puede ilustrar este comportamiento con la Figura 8. Por su parte, los volúmenes molares aparentes se relacionaron con la molalidad mediante una ecuación polinomial de segundo orden y utilizando el método de mínimos cuadrados, se puede encontrar el mejor ajuste para los datos experimentales; el detalle para cada sistema se encuentra en el Anexo C. Los valores para el volumen molar aparente a concentración infinitesimal, que corresponden a los volúmenes molares parciales límite a concentración infinitesimal, \bar{V}_2^∞ , se obtuvieron por extrapolación [128] y se presentan en la Tabla 7.

Puede verse que el cambio de posición del grupo amino tiene un efecto insignificante sobre el volumen molar parcial límite a concentración infinitesimal de los isómeros 3-amino-1-propanol y (RS)-2-amino-1-propanol. El valor obtenido en este trabajo para el 3-amino-1-propanol concuerda con el brindado por la literatura para este aminoalcohol [106]. La mínima diferencia puede atribuirse a diferencias en el rango de concentración utilizado y las diferencias resultantes en el ajuste, por mínimos cuadrados de los datos experimentales. No se han encontrado resultados en la literatura para los otros aminoalcoholes considerados en este estudio, excepto en nuestros resultados preliminares [130]. Por lo tanto, se han presentado valores comparables para el isómero 1-amino-2-propanol [50], [131].

También, se han utilizado diferentes esquemas de contribución de grupos basados en un enfoque de aditividad simple de grupos metileno, esto, con el fin de predecir las propiedades

termodinámicas a concentración infinitesimal de series homólogas, de solutos polares en soluciones acuosas. Así, las contribuciones del grupo metileno calculadas a partir de compuestos mono sustituidos con un grupo polar han demostrado que la contribución del grupo metileno es aditiva [104], [105], [132], [133]. Sin embargo, este comportamiento no se ha observado con grupos polares [104], [118], [134].

Figura 8: Volumen aparente en función de la concentración de soluciones acuosas de: A. 3-amino-1-propanol; B. (RS) 2-amino-1-propanol; C. (RS)-3-amino-1,2-propanediol; D. 1,3-diamino-2-propanol a \bullet 293,15 K; \blacksquare 298,15K; \bullet 303,15K; \blacktriangle 308,15 K, and $P = 75$ kPa.



De los datos registrados en la literatura para el volumen molar parcial a concentración infinitesimal de 1-propilamina, $74,0 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ [106] y $74,12 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ [132], , como se observa en la Tabla 8, se puede ver que la adición de un grupo hidroxilo en el isómero 3-amino-1-propanol y (RS)-2-amino-1-propanol, no provoca un aumento significativo de esta propiedad

y por tanto, la contribución volumétrica debida al grupo hidroxilo, no puede considerarse aditiva. En concordancia, resultados previos con alcoholes y polioles han demostrado que la adición de grupos OH no provoca cambios sensibles en las propiedades volumétricas [32], [135] mientras que en el caso de dioles, su contribución no presenta una clara dependencia de la posición de los grupos OH [33].

Tabla 7: Volumen molar parcial a concentración infinitesimal de aminoalcoholes en agua a temperaturas en el rango entre $T = 293,15$ y $308,15$ K a 75 kPa.

	$\bar{V}_2^\infty / \text{cm}^3\text{mol}^{-1}$			
	<i>293,15 K</i>	<i>298,15 K</i>	<i>303,15 K</i>	<i>308,15 K</i>
3-amino-1-propanol	74,71	74,81	75,03	75,31
(RS) 2-amino-1-propanol	75,01	75,20	75,37	75,49
(RS) 3-amino-1,2-propanodiol	75,03	75,30	75,62	75,93
1,3-diamino-2-propanol	79,23	79,48	79,74	79,99

\bar{V}_2^∞ obtenidos por extrapolación de V_ϕ en función de la molalidad la desviación máxima del ajustes es menor al 0,01% para todos los casos.

$$u(P) = 1 \text{ kPa}$$

$$u(T) = 0,01 \text{ K}$$

Una comparación entre 3-amino-1-propanol y 1,3-diamino-2-propanol muestra que la adición de un segundo grupo amino provoca un aumento de aproximadamente $4 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$ en el volumen molar parcial en concentración infinitesimal. Así mismo, al comparar los valores para el 1-propanol 70,86 [32], 70,88 [136], 70,63 [105] y 70,60 [137] $\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$, respecto al valor de los isómeros 3-amino-1-propanol y (RS)-2-amino-1-propanol, igualmente, el aumento en el volumen es de alrededor de $4 \text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$, lo cual muestra una diferencia respecto al tipo de grupo polar, puesto que la contribución del grupo amino al volumen es notoria a diferencia de la contribución del grupo hidroxilo. Comparando con el valor reportado para el isómero 1-amino-2-propanol, 75,20[50] y 75,30 [131] $\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, no se observa diferencia respecto a la posición del grupo polar, bien sea amino o hidroxilo.

En conformidad con este mismo análisis, al comparar el valor reportado de 1,3-diaminopropano 78,83 [106] y 78,08 $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ [138], con el 1,3-diamino-2-propanol, el incremento en el volumen es menor de 1 $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, lo que corrobora el hecho que corrobora cómo la contribución del grupo hidroxilo al volumen, resulta insignificante. Ahora, si se observa el valor reportado para el 1,2-propanodiol con el 3-amino-1,2-propanodiol, la diferencia es ligeramente menor que los 4 $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ que se habían asignado como contribución del grupo amino; este hecho podría mostrar una influencia de la presencia de los dos grupos hidroxilos sobre el volumen que aporta el grupo amino en la estructura del aminopropanol señalado.

Tabla 8: Comparación de los valores de volumen molar parcial a concentración infinitesimal para compuestos orgánicos de 3 carbonos con grupos polares amino e hidroxilo a 298,15 K.

	$\bar{V}_2^\infty / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$			
3-amino-1-propanol	74,81	75,21 [106]		
2-amino-1-propanol	75,20			
3-amino-1,2-propanodiol	75,30			
1,3-diamino-2-propanol	79,48			
1-amino-2-propanol	75,20[50]	75,30 [131]		
1-propanol	70,86 [32]	70,88 [136]	70,63 [105]	70,60 [137]
2-propanol	71,95 [136]	71,93 [105]	71,95 [137]	
1,2-Propanediol	71,79 [32]	71,22 [105]		
1,3-Propanediol	71,45 [32]	7189 [105]		
1,2,3-Propanetriol	70,70 [32]			
1-propilamina	74,00 [106]	74,02 [105]	74,12 [132]	
1,3-diaminopropano	78,83 [106]	78,08 [138]		

Para analizar el efecto de la temperatura, se calculó la expansibilidad molar parcial de los aminoalcoholes en agua usando la Ecuación (13). Los valores obtenidos se presentan en la Tabla 9.

Tabla 9: Expansibilidades molares parciales de aminoalcoholes en agua, para el rango de temperatura entre $T = 293,15$ y $308,15$ K a 75 kPa.

Amino alcohol	$\bar{E}_2^\infty \cdot 10^{-2} / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
3-amino-1-propanol	4,1
(RS) 2-amino-1-propanol	3,2
(RS) 3-amino-1,2-propanodiol	6,1
1,3-diamino-2-propanol	5,1

$u(\bar{E}_2^\infty) = 0,6 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ (max)
 $u(P) = 1$ kPa
 $u(T) = 0,01$ K

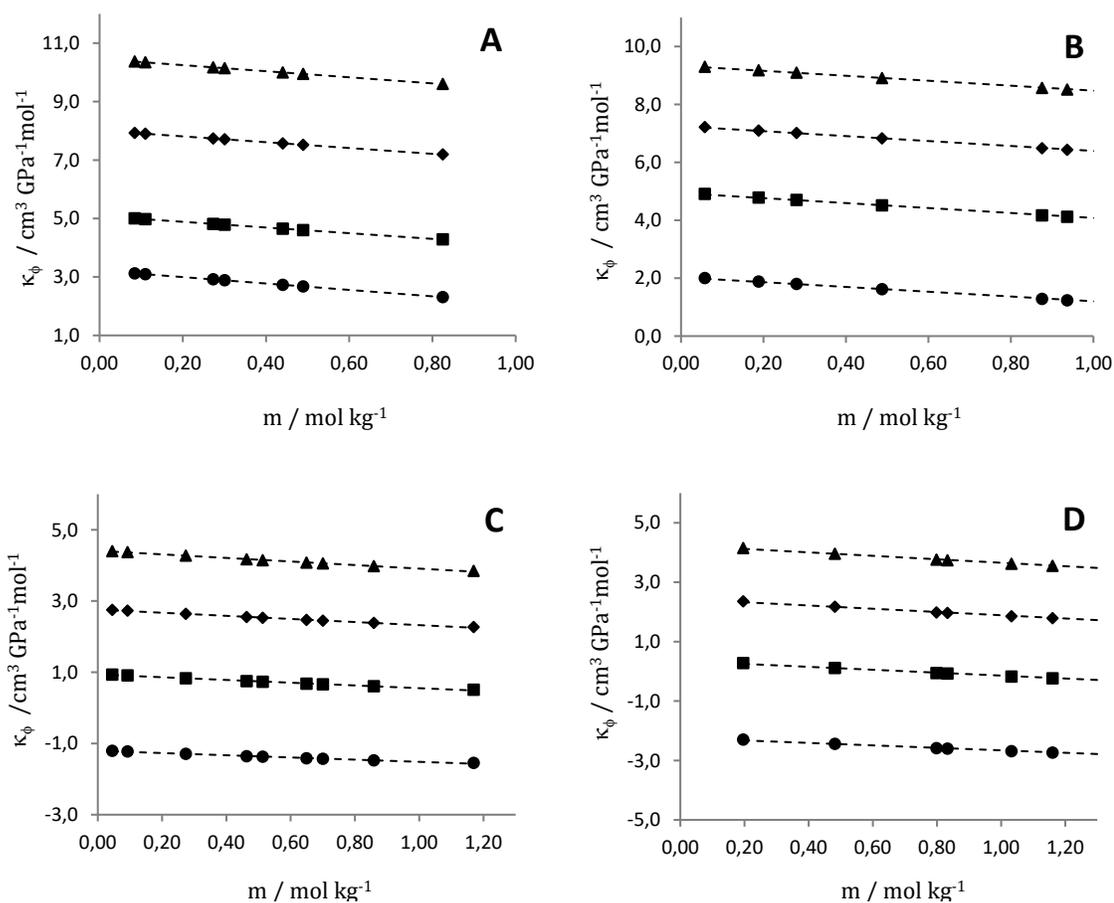
Para el caso de la dependencia en los volúmenes molares parciales de los aminoalcoholes en agua con la temperatura, se ajustó a una ecuación de primer orden, por lo que las expansibilidades molares parciales obtenidas son constantes en el rango de temperatura considerado. Así mismo, los valores son positivos, mientras que su magnitud es tan pequeña como cercana a la incertidumbre experimental. Igualmente, se puede observar que las expansibilidades dependen de la posición de los grupos polares, ya que la magnitud del (RS)-2-amino-1-propanol, es menor que la del 3-amino-1-propanol, así mismo los valores aumentan considerablemente a medida que se incrementa el número de grupos polares.

3.3.2 Compresibilidades molares parciales

Las compresibilidades molares aparentes de todos los aminoalcoholes y para las temperaturas escogidas se presentan Anexo C. A su vez, la Figura 9 presenta el comportamiento de la compresibilidad molar aparente κ_ϕ en función de concentración en las soluciones acuosas para los aminoalcoholes a las temperaturas seleccionadas. Las compresibilidades molares parciales de 3-amino-1-propanol y (RS)-2-amino-1-propanol en agua, son positivas a las temperaturas de trabajo; adicionalmente, su magnitud es similar, siendo los resultados para el (RS)-2-amino-1-propanol ligeramente menores que aquellos presentes en 3-amino-1-propanol. En todos los casos, las compresibilidades disminuyen a medida que aumenta la molalidad, mientras que a concentración constante, aumentan con la temperatura [128]. También, a medida que aumenta el número de grupos polares en el caso del 3-amino-1,2-propanodiol y el 1,3-diamino-2-propanol, las compresibilidades molares aparentes se reducen y a bajas temperaturas, los valores se vuelven negativos, siguiendo un comportamiento similar al reportado para etanolamina a bajas temperaturas [25].

En cuanto a la dependencia de las compresibilidades molares aparentes de los aminoalcoholes con la concentración, se ajustó a todas las temperaturas por mínimos cuadrados a una ecuación de primer orden; para más información, el detalle se encuentra en el Anexo C. Para 3-amino-1-propanol y (RS)-2-amino-1-propanol, las compresibilidades son positivas a todas las temperaturas. Mientras que a 298,15 K, su magnitud es menor que el valor registrado para la etanolamina [41], lo cual sugiere que es una consecuencia de una hidratación hidrófoba más extensa; esto, debido a la cadena de hidrocarburos más grande. En este mismo orden, puede observarse que la introducción de un segundo centro hidrofílico en (RS)-3-amino-1,2-propanodiol y 1,3-diamino-2-propanol en comparación con 3-amino-1-propanol y (RS)-2-amino-1-propanol provoca una disminución de las compresibilidades molares parciales a concentración infinitesimal, por lo que sigue un comportamiento similar al reportado para la etanolamina [139]

Figura 9: Compresibilidad molar aparente κ_ϕ en función de concentración de soluciones acuosas de: A. 3-amino-1-propanol; B. (RS)-2-amino-1-propanol; C. (RS)-3-amino-1,2-propanediol; D. 1,3-diamino-2-propanol a \bullet 293,15 K; \blacksquare 298,15K; \circ 303,15K; \blacktriangle 308,15 K.



Es importante señalar que se han utilizado datos de volumen y compresibilidad para determinar el número de moléculas de agua de hidratación en la mezcla. Así, la información experimental de las mediciones de densidad y velocidad de sonido, ha sido el método más utilizado para estudiar las propiedades de hidratación de diferentes tipos, para solutos en solución acuosa [115], [117].

Para determinar el número de hidratación n_h se empleó el enfoque de Pasynski [117], el cual propone la relación que se observa en la Ecuación (16), así se obtuvieron los números de hidratación n_h de los aminoalcoholes a las temperaturas seleccionadas reportados en la Tabla 10.

Tabla 10: Números de hidratación para 3-amino-1-propanol, 2-amino-1-propanol, 3-amino-1,2-propanodiol y 1,3-diamino-2-propanol en agua en el rango de temperatura de 293,15 a 308,15 K a 75 kPa.

	T / K	293,15	298,15	303,15	308,15
3-Amino-1-propanol		3,6	3,4	3,0	2,7
2-amino-1-propanol		3,7	3,4	3,1	2,8
3-amino-1,2-propanediol		3,8	3,5	3,3	3,2
1,3-Diamino-2-propanol		4,2	4,0	3,7	3,5

Se observa en general que, la magnitud de los números de hidratación es pequeña y similar a los reportados a 298,15 K para n-propanol, n-propilamina [117]; igualmente, para pequeños aminoalcoholes como etanolamina y dietanolamina [51], [117]. Así mismo, los números de hidratación para 3-amino-1-propanol y (RS)-2-amino-1-propanol tienen casi la misma magnitud, lo que sugiere que para solutos pequeños, la hidratación de ambos aminoalcoholes es independiente de la posición para los grupos polares en la cadena de hidrocarburos.

Los resultados muestran que la hidratación depende ligeramente del tamaño del soluto; así, la adición de un grupo hidroxilo o amino polar produce un pequeño aumento de la magnitud del número de hidratación. Cuando se comparan los valores de los números de hidratación obtenidos mediante el método Pasynski para alcoholes y aminas con los de aminoalcoholes,

se puede observar que la adición de un grupo polar no sigue una tendencia clara y, en muchos casos, no produce un cambio significativo en el número promedio para las moléculas de agua que interactúan con aquellas del soluto [115], [117]. Este comportamiento podría ser el resultado de los fuertes enlaces de hidrógeno entre los grupos hidroxilo y amino, así como las moléculas de agua circundantes.

Cabe destacar que la dependencia del número de hidratación con la temperatura, resulta débil en el rango considerado en este estudio. Así, los números de hidratación disminuyen a medida que aumenta la temperatura, probablemente, debido a una leve disminución de la fuerza relativa de las interacciones de los enlaces de hidrógeno entre los grupos polares de aminoalcoholes y moléculas de agua en la capa de hidratación.

4. Tensión superficial de soluciones acuosas de aminoalcoholes

La superficie de un líquido comprende todo un sistema con amplios campos de estudio, que resultan interesantes de abordar; esto, no solo porque contiene información sobre la estructura y la energía en la interfase, sino porque representa el límite entre dos fases macroscópicas, en donde se puede observar cómo ocurre el equilibrio líquido-vapor, permitiendo definir las propiedades termodinámicas que a su vez lo describen. De esta manera, cuantificar las especies que tienden a migrar a la superficie, permitirá conocer cómo es la relación de las moléculas al interior del líquido. Esto no solo es importante para describir los sistemas puros; si se extiende el análisis a soluciones, la actividad superficial de los solutos dará cuenta de lo que ocurre en el seno del líquido o fase volumétrica, encontrando entonces, que la superficie refleja los cambios de las interacciones moleculares que ocurren en el interior de una solución. El tratamiento termodinámico de estas relaciones, ha permitido el estudio y la aplicación en temas como la adsorción, la energía interfacial, la tensión interfacial, la carga superficial, además de las relaciones entre estos.

Cabe señalar que, en solución acuosa, las propiedades superficiales son de interés especial, ya que reflejan las fuertes interacciones por puente de hidrógeno presentes en el agua, al tiempo que se manifiestan en la superficie de manera importante. Es por ello que el estudio de la influencia de la composición y la temperatura sobre las propiedades superficiales de soluciones acuosas, además de ayudar a describir el sistema termodinámico, permite analizar el balance entre interacciones hidrofóbicas e hidrofílicas de solutos polares, y su efecto sobre la estructura del disolvente. A su vez, los parámetros que se evalúan son ampliamente

conocidos en el estudio de las soluciones acuosas, por lo que han permitido analizar sistemas constituidos por solutos modelo como alcoholes y aminas, además de soluciones acuosas de aminoalcoholes.

4.1 Descripción de la superficie y procesos superficiales

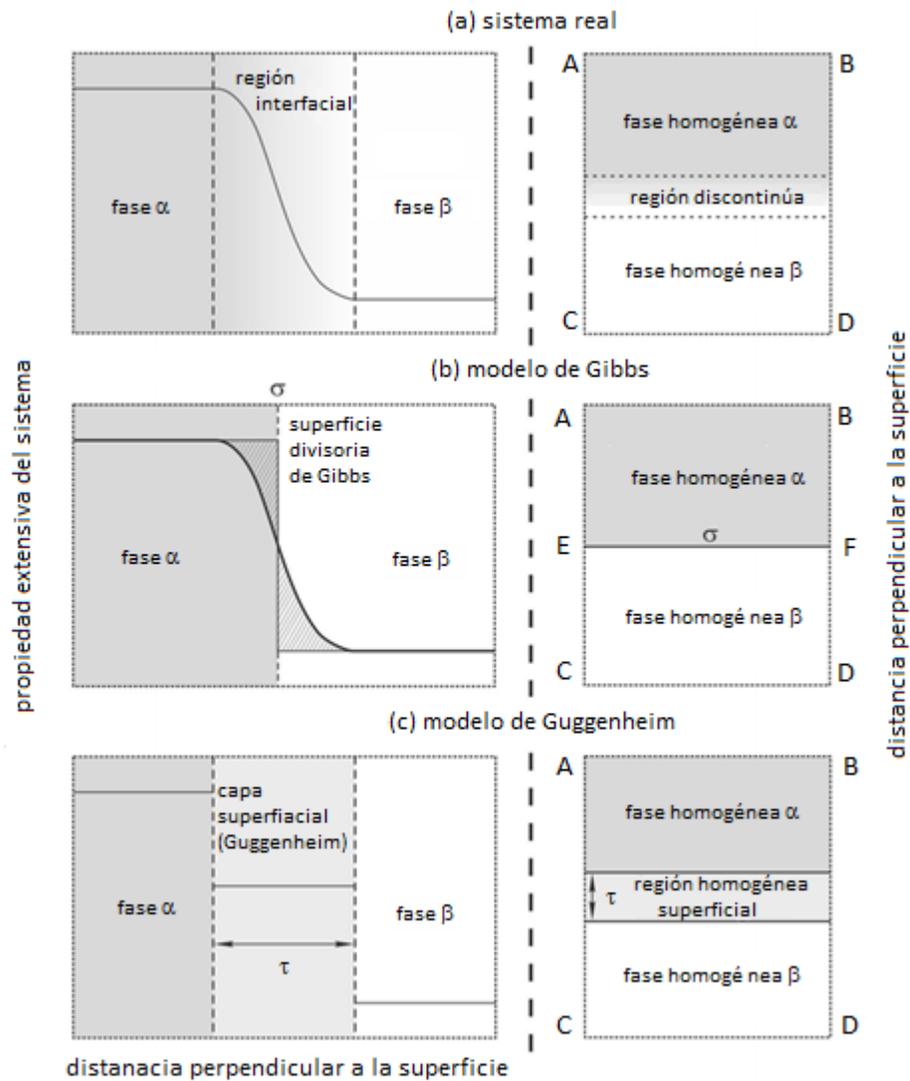
La superficie o interfase, hace referencia a una región tridimensional que existe en el límite de contacto entre dos fases, donde interactúan las moléculas provenientes de cada una de estas. Dicha región tiene un espesor de unos pocos angstroms, pero es allí donde ocurre una transición abrupta de las propiedades de las fases en contacto. A su vez, cabe resaltar que moléculas de la interfase tienen una energía promedio de interacción, distinta a la de aquellas moléculas que se encuentran al interior de cada fase; esto, debido en parte, a que las fuerzas de atracción en dicha región no son simétricas, por lo que aparece una fuerza resultante que compensa este efecto, es decir, una tensión en la superficie o interfase.

Por otra parte, para describir la superficie se han usado diversos modelos. En concordancia, a partir de un tratamiento termodinámico simple de la interfase, se pueden encontrar métodos que analizan la superficie como un plano bidimensional de separación entre ambas fases, es decir, como una región tridimensional en donde sus propiedades cambian gradualmente desde las características de una fase, hasta los rasgos de la otra o incluso, se asume como una fase en sí misma.

En adición, una interfase existe porque existen dos fases en contacto, por tal razón, esta región no se puede aislar de sus fases adyacentes; en consecuencia, para caracterizarla se debe considerar el sistema en conjunto, tanto la región interfacial como las dos contiguas. Asumiendo el radio de curvatura significativamente grande, la interfase puede considerarse

como un plano, donde los cambios en sus propiedades se expresan por la contribución debida a diversas alteraciones en el área de contacto. Como no existe un límite claro entre la región interfacial y las fases, el espesor de la interfase va a depender del modelo elegido para describirla. En la figura 1, se presenta un esquema que representa las principales formas en

Figura 10: Representación esquemática de la región interfacial. a) El sistema real, b) el modelo Gibbs de la interfaz y c) el modelo Guggenheim. (Tomado y modificado de Láng [141]).



que se interpreta la interfase, las cuales han servido para describir los diferentes tratamientos termodinámicos [140]–[142].

4.4.1 Propiedades termodinámicas de la superficie

El modelo propuesto por Gibbs representa la interfase como una capa bidimensional con volumen nulo, la cual se conoce como "superficie de discontinuidad" o "superficie divisoria" [143]. Dicha representación idealizada tiene grandes ventajas matemáticas, ya que la propiedad que se esté considerando, mantendrá un valor constante en cada fase global hasta la superficie divisoria, como se puede observar en la figura 1b. Sin embargo, la desventaja de este enfoque radica en que la ubicación de la capa divisoria puede cambiar según la propiedad en estudio. Para Guggenheim, la superficie es una región de espesor finito (τ), delimitada por dos superficies divisorias paralelas y en contacto con cada una de las fases volumétricas adyacentes, como se observa en la figura 1c. Esta imagen podría acercarse más al imaginario de la interfase real, no obstante, la desventaja radica en que la representación de esta región depende del volumen de la superficie, y los términos que dependen del volumen no se pueden determinar fácilmente [140], [142].

Al tratar la superficie como una fase adicional, la energía interna U que describe el sistema entre dos fases adyacentes α y β estará dada por:

$$U = U^\alpha + U^\beta + U^S \quad (25)$$

Donde U^S representa la energía de la interfase. Para el volumen V se tiene:

$$V = V^\alpha + V^\beta + V^S \quad (26)$$

Asumiendo la representación de Gibbs, donde $V^S = 0$, la expresión para el volumen queda

solo en términos del volumen de las fases volumétricas.

$$V = V^\alpha + V^\beta \quad (27)$$

A partir de la primera ley de la termodinámica, el cambio de energía interna para un sistema abierto de composición variable se representa como:

$$dU = TdS - PdV + \sigma dA + \sum \mu_i dn_i \quad (28)$$

Siendo μ_i y n_i el potencial químico y el número de moles del componente i . Aplicado a la ecuación de energía interna a cada una de las fases en contacto se obtiene:

$$dU^\alpha = TdS^\alpha - PdV^\alpha + \sigma dA + \sum_{i=1}^{n_c} \mu_i n_i^\alpha \quad (29)$$

$$dU^\beta = TdS^\beta - PdV^\beta + \sigma dA + \sum_{i=1}^{n_c} \mu_i n_i^\beta \quad (30)$$

Donde n_c es el número de componentes. Teniendo en cuenta que $V = 0$, la expresión para la interfase será:

$$dU^S = TdS^S + \sigma dA + \sum_{i=1}^{n_c} \mu_i n_i^S \quad (31)$$

Al integrar la expresión entre dos estados, inicial y final, se obtiene la expresión de la energía interna como:

$$U^S = TS^S + \sigma A + \sum_{i=1}^{n_c} \mu_i n_i^S \quad (32)$$

Del mismo modo, la energía libre para la interfase se representa por:

$$dG^S = V^S dP - S^S dT + \sigma dA + \sum_{i=1}^{n_c} \mu_i n_i^S \quad (33)$$

Para una mezcla líquida de dos componentes en contacto con su vapor, el componente de mayor tensión superficial tiende a permanecer en el seno de la solución, en respuesta a que sus fuerzas cohesivas son mayores; por el contrario, el componente que presenta menor tensión superficial tiende a migrar hacia la superficie, de manera que se crea una diferencia en la concentración de dicha especie en la superficie en relación a la concentración en el seno de la solución. Teniendo en cuenta lo anterior, aparece el concepto de concentración superficial Γ_i como la cantidad de soluto i en exceso sobre un plano en la superficie de área unitaria en relación a la cantidad de soluto sobre otro plano de la misma área en el seno de la solución, a su vez, posee unidades de ($\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}$) y está definida como:

$$\Gamma_i = \frac{n^S}{A} \quad (34)$$

Las variaciones de la tensión superficial se pueden expresar como la concentración superficial multiplicada por los cambios en el potencial químico como:

$$d\sigma = - \sum_{i=1}^{n_c} \Gamma_i d\mu_i \quad (35)$$

El cambio del potencial químico de uno de los componentes está relacionado con el cambio en el potencial químico de los otros componentes, lo que significa que estas variaciones de potencial químico no son independientes. De esta observación se deriva la ecuación de Gibbs-

Duhem para la superficie, que, a temperatura y presión constantes se puede simplificar como:

$$\sum_{i=2}^{n_c} \Gamma_i d\mu_i + d\sigma = 0 \quad (36)$$

Las diferencias en la tensión superficial se pueden cuantificar por medio de la presión superficial π , que representa la presión debida a la energía de las moléculas adsorbidas en la superficie, de manera que:

$$\pi = \sigma_1 - \sigma \quad (37)$$

En forma diferencial:

$$d\pi = -d\sigma \quad (38)$$

Donde σ_1 es la tensión superficial del solvente puro y σ la tensión superficial de la solución; por lo tanto, para un sistema de i componentes, el cambio en la presión superficial se puede expresar como:

$$d\pi = \sum_{i=1}^{n_c} \Gamma_i d\mu_i \quad (39)$$

Esta relación se conoce como la ecuación de adsorción de Gibbs, la cual permite modelar los cambios de presión superficial en función de aquellos del potencial químico, en condiciones de temperatura y presión constantes. A su vez, para un sistema binario puede representarse como:

$$d\pi = \Gamma_1 d\mu_1 + \Gamma_2 d\mu_2 \quad (40)$$

Teniendo en cuenta la convención de Gibbs respecto al solvente (componente 1), considerando que se analiza la concentración del soluto en la superficie, pues este es el que genera el cambio en la presión superficial, se asume $\Gamma_1 = 0$, por lo tanto, la expresión se reduce a:

$$d\pi = \Gamma_2 d\mu_2 \quad (41)$$

Donde μ_2 se refiere al potencial de soluto o componente 2, que por simplicidad en adelante se representará como μ .

Así mismo, la ecuación de adsorción de Gibbs es una relación de gran utilidad, ya que permite hacer enlaces con el potencial, ya sea en función de la actividad del soluto, $\mu(x, a)$, o de modo aproximado en función de la fracción molar. Cuando el sistema está en equilibrio, las dos fases en contacto (volumétrica y superficial) también lo están, por lo tanto, el potencial químico del componente 2 será el mismo en ambas fases y las expresiones se podrán igualar para encontrar una ecuación que permita relacionar las propiedades de la superficie con las de la solución.

Adicionalmente, la ecuación de Gibbs se usa para generar una ecuación de estado en la superficie, es decir, representar directamente la presión superficial en función de la concentración $\pi(x)$ [144]. Para esto y asumiendo comportamiento ideal, por ejemplo, el que se observa en la región diluida, el potencial químico se puede expresar como:

$$\mu = \mu^0 + RT \ln x \quad (42)$$

Cuya forma diferencial se escribe como:

$$d\mu = RT d \ln x \quad (43)$$

Al sustituir con la expresión (41), se obtiene:

$$d\pi = \Gamma RT d \ln x \quad (44)$$

Despejando la concentración de superficie:

$$\Gamma = \frac{1}{RT} \left(\frac{d\pi}{d \ln x} \right)_T \quad (45)$$

Por propiedades de logaritmos la expresión se puede expresar como:

$$\Gamma = \frac{x}{RT} \left(\frac{d\pi}{dx} \right)_T \quad (46)$$

Estas ecuaciones permiten conocer la relación de equilibrio entre la cantidad de material adsorbido y la concentración en la fase volumétrica a temperatura constante, por lo que se conocen como isoterma de adsorción [143].

En un caso ideal, la función de la variación de la presión superficial respecto de la fracción molar cambia linealmente en todo el rango de composición, este es un comportamiento

especial, con lo cual, la pendiente de la función, se puede hacer igual a la diferencia máxima de las tensiones superficiales, ya que se ha asumido un estado ideal, así:

$$\left(\frac{d\pi}{dx}\right) = \text{pendiente} = \pi_0 \quad (47)$$

Entonces, al sustituir en la ecuación de adsorción de Gibbs se tiene:

$$\Gamma = \frac{x\pi_0}{RT} \quad (48)$$

Como se mencionó, este comportamiento es un caso particular, que se puede asignar a un sistema hipotético de solución ideal – superficie ideal. Por lo tanto,

$$\Gamma = \frac{\pi}{RT} \quad (49)$$

Donde la presión superficial π es el producto $x\pi_0$. Teniendo en cuenta que el inverso de la concentración de exceso superficial es el área específica, $A = 1/\Gamma$, es decir, el área que ocupa el soluto en la superficie, por lo que al sustituir este parámetro en la expresión anterior, se obtiene:

$$\pi A = RT \quad (50)$$

Esta expresión es análoga a la ecuación de gas ideal $Pv = RT$. A su vez, se conoce como ecuación de estado ideal bidimensional, ecuación de estado de la superficie o ecuación ideal

de la superficie. También, representa el cambio de la presión superficial con respecto a x bajo un comportamiento lineal en todo el intervalo de concentración.

En la región diluida de un gran número de sistemas, se observa un comportamiento lineal de la presión superficial respecto de la fracción molar de la fase volumétrica. Este estado de idealidad se refiere a una solución diluida ideal y se cumple cuando $x \rightarrow 0$. En estas condiciones la pendiente de la variación de presión superficial con composición, m , será diferente, sin embargo, se puede plantear el mismo tratamiento descrito anteriormente y obtener la ecuación de estado bidimensional ideal en estas condiciones.

Por otra parte, al aumentar la temperatura de un sistema, la agitación de las moléculas también aumenta, así como la tendencia misma a evaporarse; el resultado es que la atracción neta hacia el interior del sistema sea menor, debilitando así, las interacciones moleculares; razón por la cual, dicha tensión superficial generalmente disminuye en la mayoría de los líquidos. Esta disminución de la tensión superficial es aproximadamente lineal en un rango amplio de temperatura [143]. Adicionalmente, a partir de la relación de energía libre de superficie, se puede evaluar el efecto de la temperatura sobre la tensión superficial del sistema, en condiciones de presión constante, por lo que la ecuación (33), se puede escribir como:

$$dG^S = \sigma dA - S^S dT + \sum \mu_i dn_i^S \quad (51)$$

Por lo tanto, para una superficie en equilibrio, la variación de la tensión superficial respecto de la temperatura, a presión constante se encuentra como:

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_P = -S^S \quad (52)$$

Teniendo en cuenta que el término de la izquierda la mayoría de las veces resulta negativo, como se mencionó previamente, es entonces cuando el lado derecho de la ecuación es positivo; por lo tanto, la entropía de superficie aumenta cuando la superficie se expande a una temperatura constante [143].

Adicionalmente, en un proceso reversible, la variación de calor es proporcional al aumento de la superficie; en consecuencia, a presión constante, este calor será la entalpía de superficie y se puede interpretar como el calor por unidad de área absorbido por el sistema durante un aumento isotérmico de la superficie, de manera que:

$$H^s = -T \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_p + \sigma \quad (53)$$

4.4.2 Proceso de adsorción

Como se ha mencionado, en una mezcla líquida de dos componentes en contacto con su vapor, el cambio en la tensión superficial obedece a que uno de los componentes tiende a migrar (o moverse) hacia la superficie, mientras que el otro permanece en el seno de la solución. A nivel microscópico, esto indica que en la región superficial habrá un movimiento o intercambio de moléculas de forma bidireccional, donde algunas presentes en el vapor chocan y se condensan en la superficie, mientras que otras adquieren suficiente energía para pasar de la superficie a la fase vapor; igualmente, este proceso sucede entre la región superficial y la capa adyacente del líquido [145]. De este flujo de moléculas en la superficie se deriva el concepto de adsorción y desorción, el cual es impulsado por las diferencias entre las fuerzas intermoleculares de los componentes de la mezcla. Para describir las moléculas que poseen en su estructura dos partes con afinidades diferentes, una parte hidrofílica, con

afinidad al disolvente (agua), y otra parte hidrofóbica, sin afinidad al disolvente, se ha definido el concepto de anfifilos o moléculas anfifílicas[146].

A partir de la ecuación de adsorción de Gibbs, se han desarrollado diversos esfuerzos por modelar los sistemas reales; la propuesta de Langmuir fue una de las más destacadas debido a su preocupación por encontrar aplicaciones prácticas, además del desarrollo de conceptos y formulaciones teóricas presentes en esta [147]. A continuación, de forma general, se describe la base de su contribución respecto al proceso de adsorción. En primer lugar, el modelo de adsorción de Langmuir contiene tres postulados:

- i. La superficie es ocupada por las moléculas de soluto formando una monocapa.
- ii. Todas las moléculas de soluto tienen la misma probabilidad de ocupar la superficie.
- iii. No hay interacción entre las moléculas adsorbidas en la superficie.

Así mismo, se define una velocidad de adsorción de las moléculas que ocupan la superficie, así como una velocidad de desorción para las moléculas que la dejan. Por su parte, la velocidad de adsorción dependerá de la fracción de espacios ocupados y de la concentración de la fase volumétrica $v_{ads} = f(\theta, x)$. En cuanto a la velocidad de desorción, esta será una función que depende de qué tan ocupada esté la superficie, es decir, que solamente obedece a la fracción de estados ocupados $v_{des} = f(\theta)$. De esta manera, se tiene que:

$$v_{ads} = k_{ads}(1 - \theta)x \quad (54)$$

Donde, k_{ads} , es la constante de proporcionalidad, θ la fracción de espacio ocupados y x , la fracción molar del soluto en la fase volumétrica. A su vez, la velocidad de desorción se representa:

$$v_{des} = k_{des}\theta \quad (55)$$

En el equilibrio, las velocidades de adsorción y desorción serán iguales; mientras unas moléculas de soluto se adsorben en la superficie, otras retornan hacia la fase volumétrica, de forma simultánea.

$$v_{ads} = v_{des} \quad (56)$$

Reemplazando las velocidades se obtiene:

$$k_{des}\theta = k_{ads}(1 - \theta)x \quad (57)$$

Las constantes de adsorción y desorción se agrupan en un solo término que representa el reparto que tiene el soluto entre la fase volumétrica y la superficie, por lo tanto:

$$\beta = \frac{k_{ads}}{k_{des}} \quad (58)$$

Sustituyendo y reorganizando términos se establece la relación que corresponde a la isoterma de adsorción de Langmuir, así:

$$\theta = \frac{\beta x}{1 + \beta x} \quad (59)$$

Como la fracción de espacios ocupados corresponde al recubrimiento con moléculas de soluto de la superficie, a la vez que esta es finita, la concentración de moléculas en dicha región tiene un límite de saturación superficial Γ_s , es decir, una concentración máxima, así:

$$\theta = \frac{\Gamma}{\Gamma_s} \quad (60)$$

Una observación importante respecto a la ecuación (59) es que en la región diluida, cuando $x \rightarrow 0$, $\theta \rightarrow \beta x$, representando un comportamiento ideal, o isoterma ideal $\theta = \beta x$.

A partir de la isoterma de adsorción de Gibbs, ecuación (46), la cual se puede dividir a ambos lados entre la concentración de saturación, y teniendo en cuenta la isoterma de adsorción de Langmuir, ecuación (59), se consigue relacionar la fracción de espacios ocupados con la variación de la presión superficial en función de la fracción molar y se obtiene:

$$\frac{x}{\Gamma_s RT} \left(\frac{\partial \pi}{\partial x} \right)_T = \theta = \frac{\beta x}{1 + \beta x} \quad (61)$$

Después de cancelar y reorganizar términos, se tiene que a temperatura constante:

$$d\pi = \frac{\Gamma_s RT \beta}{(1 + \beta x)} dx \quad (62)$$

Luego por integración se obtiene:

$$\pi = \Gamma_s RT \ln(1 + \beta x) \quad (63)$$

Esta relación se conoce como la ecuación de estado de Langmuir, la cual, permite conocer los parámetros Γ_s y β a partir de los datos experimentales de presión superficial en función de la fracción molar de la fase volumétrica.

Finalmente, a partir de los parámetros de adsorción propuestos por Langmuir, se plantea una relación para conocer la energía estándar de adsorción, la cual representa a la energía

relacionada en el proceso de adsorción por cada mol de soluto y depende de la tendencia de este, para migrar hacia la superficie.

$$-\Delta G_{ads}^0 = RT \ln(\Gamma_s RT) + RT \ln \beta \quad (64)$$

Existen otros modelos que han sido ampliamente usados para caracterizar las propiedades de soluciones de no electrolitos, dentro de los cuales se encuentra el modelo propuesto por Connors y Wright [70], que a su vez representa con buena precisión los datos experimentales de tensión superficial en función de la composición, por lo que ha sido de gran utilidad en virtud de analizar diversos tipos de sistemas, además de servir como base para el desarrollo de otros modelos [68], [71], [148]–[151]. Esta relación adopta un enfoque químico que implica la “unión” a la superficie, relacionado con la teoría de adsorción de Everett [152]. Para estos fines, la base de propuesta del modelo de Connors y Wright considera tres postulados básicos, así, en términos generales:

- i. La concentración total del soluto en la superficie es la suma de dos estados del componente: “libre” y “adsorbido”.
- ii. Asume que el número de sitios de unión para el soluto en la superficie es proporcional al número de moléculas de disolvente.
- iii. La tensión superficial de la solución, σ , se representa como un promedio de las tensiones superficiales de los componentes líquidos puros, σ_1 y σ_2 , ponderada por las concentraciones superficiales totales de estos.

La ecuación resultante tiene la forma:

$$\sigma = \sigma_1^0 - \left[1 + \frac{bx_1}{1 - ax_1} \right] x_2 (\sigma_1^0 - \sigma_2^0) \quad (65)$$

donde σ_1° , σ_2° y σ son las tensiones superficiales de los componentes puros 1 (agua), 2 (soluto) y de la solución, respectivamente; x_1 y x_2 son la fracción molar del componente 1 y 2 y a , b son parámetros ajustables. A partir del parámetro a se puede calcular la constante de unión K_2 , que representa la afinidad del componente con la superficie.

$$K_2 = \frac{a}{1 - a} \quad (66)$$

Así mismo, la propuesta plantea un comportamiento de no idealidad para la superficie, teniendo en cuenta los dos estados que presenta el soluto en esta área, por medio de la cual plantea un comportamiento "controlado estadísticamente" que es distinto del comportamiento ideal [153]. Por su parte, el modelo adopta la isoterma de adsorción de Langmuir para describir la forma de la unión a la superficie, de donde se desprende una relación en la que aparece la constante K_2 , la cual es función de la fracción de sitios ocupados por el soluto en la superficie. Aunque la constante de unión no tiene una interpretación física concreta, sí es bastante sensible a características estructurales de los componentes de las mezclas. También, se ha observado que este parámetro es sensible al tamaño del grupo hidrofóbico presente en la molécula de soluto, por lo que ha sido utilizado como medida de la hidrofobicidad relativa. Finalmente, el modelo se ha extendido para interpretar datos de tensión superficial en función de la composición y la temperatura, así como para predecir el comportamiento de la tensión superficial de soluciones, lo cual resulta muy útil cuando hay datos experimentales limitados, en especial, en función de la temperatura [71].

4.4.3 Coeficiente de actividad

En el estudio termodinámico de soluciones, una propiedad muy importante para analizar es el coeficiente de actividad de los componentes; no solo para la predicción de propiedades termodinámicas útiles en la industria, sino porque arrojan luz sobre las interacciones moleculares. Los coeficientes de actividad a concentración infinitesimal γ^∞ , brindan

información relevante sobre las interacciones soluto-solvente. A su vez, se han desarrollado diferentes técnicas experimentales para medir coeficientes de actividad a concentración infinitesimal, aun así, las fuentes de valores experimentales de coeficientes de actividad son bastante limitadas; por ejemplo, técnicas como el equilibrio líquido - vapor, solo se pueden utilizar para mezclas de componentes volátiles. Aquellas basadas en puntos de fusión o ebullición, están limitadas por las respectivas temperaturas de fusión y ebullición; mientras que otras, como las derivadas de los coeficientes osmóticos, pueden requerir de grandes cantidades de sustancia y tiempos de equilibrio bastante largos.

En 2002 Gracia-Fadrique et al.[72], presentaron un modelo para estimar el coeficiente de actividad a concentración infinitesimal γ^∞ , a partir de datos experimentales de tensión superficial para solutos no iónicos simples. El método propone describir el equilibrio de las fases volumétrica y de superficie, usando la ecuación de adsorción de Gibbs, la ecuación de estado de superficie de Volmer y bajo consideraciones de referencia, proponen una expresión para el potencial químico de superficie en términos de propiedades experimentalmente medibles. Con estos fines, en 2006 presentaron una extensión al modelo, con el fin de calcular los coeficientes de actividad a concentración infinitesimal de tensoactivos [73].

El modelo parte del comportamiento en la región diluida, donde la presión superficial es una función lineal de la composición como se mostró en la ecuación (47), comportamiento que ha sido definido como ideal, y a partir de la ecuación de adsorción de Gibbs, se plantea la diferencial de la presión superficial en relación al potencial químico en la superficie:

$$d\pi = \frac{\pi}{RT} d\mu^S \quad (67)$$

Luego por integración se obtiene,

$$\mu^S = \mu^{\rho,S} + RT \ln \frac{\pi}{\pi^0} \quad (68)$$

donde π^0 es una presión superficial de referencia relacionada con el valor del potencial químico estándar; que generalmente se expresa como 1 mN m^{-1} . Entonces, en condiciones de equilibrio, los potenciales químicos para ambas fases se hacen iguales, y la expresión para el potencial químico en el seno de la solución $\mu^b = \mu^{\rho,b} + RT \ln x$, y que se relaciona con la energía libre estándar de adsorción, representada así:

$$-\Delta G^0 = \mu^{\rho,S} - \mu^{\rho,b} = RT \ln \left(\frac{\pi}{x} \right)_{x \rightarrow 0} \quad (69)$$

Ahora, teniendo en cuenta que está cantidad es una manifestación de los procesos de movilidad que ocurren en la región diluida, desde el seno de la solución a la superficie, en términos de energía. Si en lugar del potencial químico ideal de la fase volumétrica se usa el potencial químico real, con el correspondiente coeficiente de actividad $\mu^b = \mu^{\rho,b} + RT \ln \gamma x$, y luego se toma el límite a concentración infinitesimal, se pueden calcular los coeficientes de actividad de la superficie en dicha condición límite. Adicionalmente, se aclara la importancia de elegir el mismo estado de referencia en ambas fases: $\mu^{\rho,b} = \mu^{\rho,S}$, de manera que:

$$RT \ln(\gamma x) = RT \ln \pi^* \quad (70)$$

Donde $\pi^* = \frac{\pi}{\pi_0}$ se denomina presión superficial reducida y $\pi_0 = \sigma_1^0 - \sigma_2^0$ denota la presión superficial de referencia seleccionada, alcanzada cuando $x \rightarrow 1$. Así, quedan definidos los coeficientes de actividad, como $\gamma \rightarrow \gamma^\infty$ cuando $x \rightarrow 0$ y $\gamma \rightarrow 1$ cuando $x \rightarrow 1$. También, se señala la importancia de que al tomar $\pi_0 = \pi^0$, se asume tácitamente un comportamiento lineal de la tensión superficial frente a la fracción molar en todo el rango de concentración; es decir, $\pi = \pi^0 x$, refiriéndose a las mezclas binarias que se comportan verificando la ley de Raoult en la fase superficial.

En la región de extrema dilución se reescribe la expresión como:

$$\gamma^\infty = \left(\frac{\pi^*}{x} \right)_{x \rightarrow 0} \quad (71)$$

A partir de esta expresión, se encuentra que $\gamma^\infty = 1$ cuando π es una función lineal de x en todo el dominio. Posteriormente, haciendo uso de la ecuación de estado superficial no ideal del tipo de van der Waals, la ecuación de Volmer se representa así [144]:

$$\pi(A - A_0) = RT \quad (72)$$

donde A_0 representa las interacciones moleculares que conllevan a que el comportamiento no sea un comportamiento de tipo ideal. En términos de la concentración superficial Γ , la ecuación (72) se expresa como:

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{RT}{\pi} + \frac{1}{\Gamma_0} \quad (73)$$

Entonces, la evaluación del potencial químico de la superficie, derivado de la ecuación de Volmer, lo consiguen reemplazando Γ en la ecuación de adsorción de Gibbs.

$$\int_{\mu^0}^{\mu} d\mu^S = RT \int_{\mu^0}^{\mu} (d \ln \pi) + \int_{\mu^0}^{\mu} \frac{d\pi}{\Gamma_0} \quad (74)$$

$$\mu^S = \mu^{0,S} + RT \ln \pi^* - \frac{\pi^0 - \pi}{\Gamma_0} \quad (75)$$

Así mismo, al aplicar las condiciones de equilibrio de las fases superficial y volumétrica, $\mu^s = \mu^b$. Nuevamente, se elige el mismo estado de referencia en la superficie y en el volumen; es decir, el estado en el que $x = 1$, de modo que $\mu^{0,b} = \mu^{0,s}$ y por lo tanto:

$$RT \ln(\gamma x) = RT \ln \pi^* - \frac{\pi^0 - \pi}{\Gamma_0} \quad (76)$$

Ahora, cuando $x \rightarrow 0$, $\pi \rightarrow 0$ y $\gamma \rightarrow \gamma^\infty$ que se cumple en la zona de dilución infinita o concentración infinitesimal, y como se mantiene la igualdad de potenciales químicos, en el límite se obtiene:

$$\ln \gamma^\infty = \ln \left(\frac{\pi^*}{x} \right)_{x \rightarrow 0} - \frac{\pi^0}{\Gamma_0 RT} \quad (77)$$

La cual configura una propuesta para relacionar el coeficiente de actividad a dilución infinita con términos que se puede medir experimentalmente, como π^0 ; de esta manera, los investigadores proponen conocer los parámetros $\left(\ln \frac{\pi^*}{x} \right)_{x \rightarrow 0}$ y $\Gamma_0 RT$, a partir de los cuales, se logra la construcción del potencial químico de la superficie, aplicando la ecuación de estado de superficie. Así, al combinar la ecuación de adsorción de Gibbs con la ecuación de Volmer y aplicando las condiciones de equilibrio, obtienen:

$$RT \frac{d\pi}{\pi} + \frac{d\pi}{\Gamma_0} = RT d(\ln \gamma x) \quad (78)$$

Se hace notar que en los extremos del rango de concentración γ es constante, entonces en la región diluida se tiene que:

$$RT \frac{d\pi}{\pi} + \frac{d\pi}{\Gamma_0} = RT d(\ln \gamma^\infty) + RT d(\ln x) = RT \frac{dx}{x} \quad (79)$$

Con una posterior integración se obtiene:

$$\ln\left(\frac{\pi^*}{x}\right) = \ln\left(\frac{\pi^*}{x}\right)_{x \rightarrow 0} - \frac{\pi}{\Gamma_0 RT} \quad (80)$$

De esta manera, los parámetros requeridos se observan en la gráfica de $\ln\left(\frac{\pi^*}{x}\right)$ versus π . Notando que la ecuación (80) predice un comportamiento lineal, por lo menos en la región diluida, la pendiente será el inverso del parámetro $\Gamma_0 RT$ y el intercepto al origen el valor de $\ln\left(\frac{\pi^*}{x}\right)_{x \rightarrow 0}$. Luego, se vuelve a la ecuación (77) para evaluar el coeficiente de actividad a concentración infinitesimal.

4.2 Medidas de tensión superficial

Existe una gran variedad de métodos para la determinación experimental de la tensión superficial, estos, basados en la naturaleza del líquido a ser medido, las condiciones de trabajo y la estabilidad de la superficie. Los principales métodos se pueden agrupar en: métodos de ascenso capilar, presión máxima de burbuja, desprendimiento, aquellos basados en la forma de gotas o burbujas y de tipo dinámicos [145]. Cabe resaltar que el método utilizado en la presente investigación se encuentra entre aquellos de desprendimiento y se conoce como el *método de volumen de gota pendiente (o gota colgante)*.

4.4.1 Método de volumen de gota

La tensión superficial de las soluciones, se determinó por el método de volumen de gota pendiente. La técnica se basa en la determinación exacta del volumen de una gota que se forma en el extremo de un capilar, en el cual, las gotas crecen hasta cuando su peso es menor que su fuerza de agarre sobre el capilar y en el momento en que este peso alcanza la misma magnitud de la fuerza de agarre, la gota cae y se determina el volumen que esta alcanzó. En el momento en que se forma la gota en el extremo del capilar, se presenta un

balance entre la fuerza de gravedad y la tensión superficial. Esto se expresa según la ley de Tate:

$$P = Mg = gV\Delta\rho = 2\pi r_{\text{cap}}\sigma \quad (81)$$

Donde P es el peso de la gota, r_{cap} es el radio del capilar, V el volumen de la gota formada, $\Delta\rho$ es la diferencia de densidades entre ambas fases (en este caso, entre la solución y el aire, g , es la aceleración de la gravedad y σ es la tensión superficial ($\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$). A su vez, se debe introducir un factor de corrección, f , debido a la cantidad de líquido que queda remanente en el capilar mientras que la gota se desprende. De manera que, la tensión superficial, se calcula a partir de la relación (82), como se muestra:

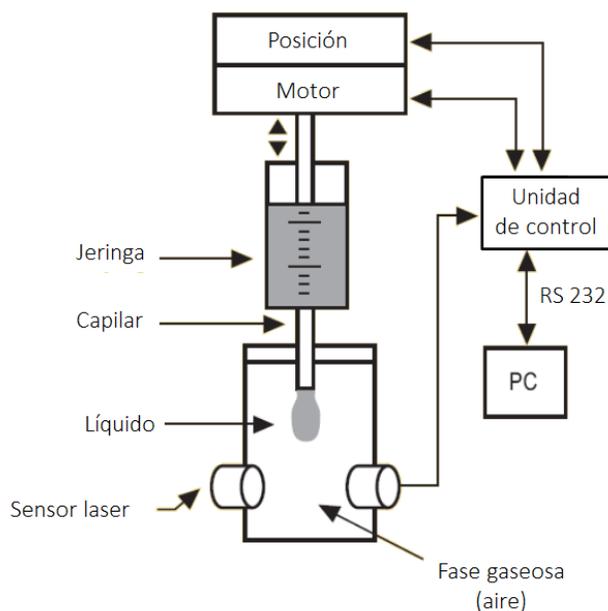
$$\sigma = \frac{gV\Delta\rho}{2\pi r_{\text{cap}}f} \quad (82)$$

4.4.2 Equipo para medición de tensión superficial

La tensión superficial de las soluciones de aminoalcoholes se determinó empleando un tensiómetro LAUDA TVT2. El equipo está compuesto por una unidad de control electrónico y una unidad mecánica. En cuanto a la muestra, esta es dosificada mediante un émbolo controlado por el microprocesador, de manera que se conoce el recorrido que hace el émbolo (en micrómetros) con una alta resolución, además de la velocidad de desplazamiento. Por medio de un sensor fotoeléctrico colocado debajo del capilar, se registra el momento exacto en el que la gota se desprende de este. A su vez, la información es transferida a una unidad

de control en la que se determina el volumen V de la gota, que junto con el área de la sección transversal del capilar y la diferencia de densidades, se traduce en la tensión superficial según la relación descrita anteriormente. En la Figura 11, se puede observar el esquema

Figura 11: Esquema general del equipo de medición empleado para determinación de la tensión superficial de soluciones (LAUDA TVT2.)



general del equipo. El control de temperatura se hace con un termostato externo LAUDA E100 acoplado al equipo que permite un control de temperatura mejor que 0,01K.

Los elementos y accesorios que hacen parte del equipo son: jeringa de vidrio, donde se introduce la muestra; capilar de acero, que se acopla a la jeringa; tornillo de ajuste del capilar a la jeringa; cubo de acrílico con tapa, en el cual se introduce la jeringa y permite la circulación de agua alrededor para el control de temperatura de la muestra; celda de vidrio; cámara de doble pared, donde se soporta la celda que está conectada con el termostato externo y permite el control de temperatura dentro de la cámara; tapa de la cámara, la cual posee un acople para conectar con el cubo que soporta la jeringa y un capilar de acero que

conecta con el exterior permitiendo que la presión dentro de la cámara sea constante; y finalmente, el sensor óptico acoplado a los laterales de la cámara, el cual determina el momento en el que se desprende la gota. Cabe anotar que la unidad mecánica se mantiene en una superficie sin vibraciones y se debe corroborar el ajuste de nivel antes del inicio de las mediciones.

Teniendo en cuenta que, en el proceso de formación de la gota y posterior desprendimiento, se ha observado que no todo el volumen de esta cae. Por ello, Harkins y Brown desarrollaron un procedimiento para encontrar un valor al factor de corrección f , basados en el estudio de desprendimiento de gotas con diferentes radios de capilar, mientras emplean agua y benceno. Ellos propusieron una ecuación empírica en la que el factor de corrección es función del radio del capilar y del volumen de la gota, por lo que se describe como: $r/V^{1/3}$ [145]. Estas relaciones se continuaron mejorando, posteriormente una propuesta de correlación hecha por Wikilson [154], expresa el factor de corrección basados en datos experimentales como:

$$\frac{r_{cap}}{a} = f\left(\frac{r_{cap}}{V^{1/3}}\right) \quad (83)$$

Expresando el factor $\frac{r_{cap}}{a}$ como un polinomio de la forma:

$$\frac{r_{cap}}{a} = z \left(A + z(B + z(C + zD)) \right) + E \quad (84)$$

Donde: $z = \frac{r_{cap}}{V^{1/3}}$; y los valores para los coeficientes A a E son: A=0.50832, B=1.5257; C=-1.2462, E=-0.0115. Con estos valores el equipo calcula y hace las correcciones con el fin de arrojar el valor de tensión directamente [155].

4.3 Materiales y métodos

4.4.1 Preparación de soluciones

Las medidas de tensión superficial se efectuaron para los mismos sistemas descritos en el capítulo de Volúmenes y Compresibilidades. Los solutos empleados fueron 3-amino-1-propanol, (RS)-2-amino-1-propanol, (RS)-3-amino-1,2-propanediol y 1,3-diamino-2-propanol. Como se mencionó, la fracción másica de pureza es reportada de acuerdo con el certificado de análisis dado por los proveedores y no se desarrollaron procesos adicionales de purificación. El contenido de agua se determinó como se indica en la sección 2.3.1. A su vez, los demás detalles sobre la preparación de las soluciones están consignados en la sección 3.4.1.

Considerando que el 3-amino-1-propanol y el 2-amino-1-propanol son solubles en agua, se optó por ampliar el rango de concentración de estos solutos respecto del usado en la determinación de propiedades calorimétricas y volumétricas; esto, con el fin de aplicar los modelos descritos anteriormente. Debido al efecto de la viscosidad a altas concentraciones, para el (RS)-3-amino-1,2-propanediol y para el 1,3-diamino-2-propanol en ambos casos, el rango de concentración fue más estrecho.

4.4.2 Protocolo experimental

Precauciones preliminares: si bien, el principio fundamental del éxito de cualquier medición experimental radica en la limpieza y el cuidado sobre el riesgo de contaminación de las muestras, cuando se determinan tensiones superficiales de soluciones, este aspecto es determinante. Así, la limpieza tanto de las diferentes partes del equipo como de los materiales que entren en contacto con las soluciones, debe hacerse de manera rigurosa. Al

mismo tiempo, el uso de detergentes para el lavado del material está completamente restringido, por lo que el material de vidrio se trata con una solución de H_2SO_4 10%, dejándolo en contacto por un tiempo de 72 horas antes de la preparación de las soluciones y efectuando al menos 5 enjuagues con agua destilada. Para la comprobación de la limpieza del material, después de las lavadas, se tomaron varios recipientes al azar y se llenaron con agua de comprobada pureza, posteriormente, esta agua se usó para determinar la tensión superficial; dicho esto, una diferencia con el valor de referencia, implica posible contaminación de los materiales.

En concordancia con lo planteado, a cada una de las temperaturas seleccionadas, la rutina experimental seguida se puede resumir en los siguientes pasos:

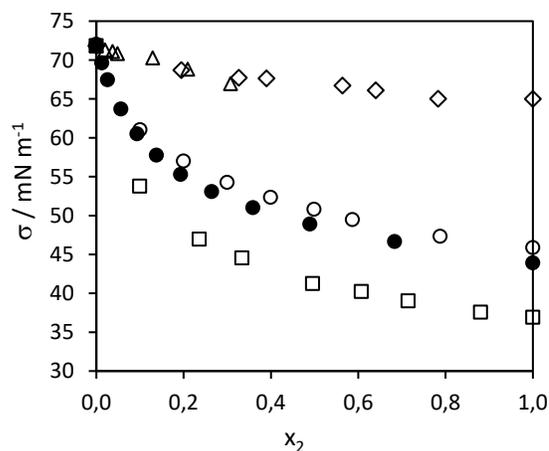
- * Acondicionamiento de reactivos.
- * Limpieza de materiales y partes del equipo (jeringa, capilar, tornillo, celda, tapa de la cámara, cubo de acrílico con su tapa), adicionalmente, lavado y secado de los mismos.
- * Desgasificación de los líquidos de medición.
- * Montaje de la muestra en el equipo, iniciando con el solvente. Se introduce la muestra en la jeringa, con cuidado de no dejar aire dentro de esta.
- * Termostatación de la muestra (solvente). Se deja un tiempo de mínimo 1 hora después que el equipo alcanza la temperatura indicada.
- * Determinación de la tensión superficial de la muestra (solvente) a cada una de las temperaturas de estudio (se comparan con los valores de referencia del solvente para cada temperatura).
- * Secado de las partes del equipo.
- * Medición de la tensión superficial de las soluciones de estudio. Se repiten los procesos con la solución a medir, para cada una de las temperaturas de interés.

4.4 Resultados y análisis

4.4.1 Tensión superficial en función de la concentración

A continuación, se presentan los resultados para las mediciones de tensión superficial en soluciones acuosas de 3-amino-1-propanol, (RS)-2-amino-1-propanol, (RS)-3-amino-1,2-propanediol, and 1,3-diamino-2-propanol; estas, previamente tomadas por el método de volumen de gota en el rango de temperatura entre 293,15 K y 308,15 K. En la Figura 12, se muestran las gráficas de tensión superficial en función de fracción molar de soluto, para cada uno de los aminoalcoholes estudiados a 298,15K. A su vez, los valores otorgados para cada sistema a las temperaturas seleccionadas, se presentan en el Anexo D.

Figura 12: Tensión superficial en función de fracción molar de soluciones acuosas de: \circ 3-amino-1-propanol; \square (RS)-2-amino-1-propanol; \diamond (RS)-3-amino-1,2-propanediol; and \triangle 1,3-diamino-2-propanol a 298,15 K. \bullet Ref. Álvarez [156].



Por lo tanto, los resultados obtenidos en este estudio bien se comparan con los datos de tensión superficial reportados en la literatura para el 3-amino-1-propanol puro, el cual es el único de los aminoalcoholes estudiados para el que se halló datos en literatura [156], [157].

Así mismo, a todas las temperaturas, la tensión superficial disminuye en la medida que aumenta la concentración de aminoalcohol. Además, la tendencia que se observa en estas gráficas corresponde al comportamiento observado para líquidos polares, en donde la variación de dicha tensión, disminuye de manera gradual y continua, con el aumento de la fracción molar. Siendo los aminoalcoholes de carácter principalmente polar, la disminución obedece a la tendencia que tienen las moléculas a concentrarse en la superficie, con lo cual, se minimiza la interacción entre la parte apolar del soluto y el agua. Para todos los sistemas estudiados, a cada concentración, la tensión superficial disminuye a medida que la temperatura aumenta. Este comportamiento es similar al presentado por otros aminoalcoholes [64]–[66], [157]–[159].

En suma, se observa que para los isómeros 3-amino-1-propanol y (RS)-2-amino-1-propanol, la disminución de la tensión superficial en función de la concentración, es más marcada que para los otros solutos, el (RS)-3-amino-1,2-propanodiol y 1,3-diaminopropanol, lo cual indica que la presencia de una mayor cantidad de grupos polares en estos últimos, modifica la tendencia que tienen estos solutos a adsorberse en la superficie.

A su vez, como ya se mencionó, para el estudio de la tensión superficial se amplió el análisis a todo el rango de concentración. El valor de la “pendiente límite” se tomó de manera similar para todos los sistemas en el rango de 0 a 0,1 en fracción molar, como una manera aproximada pero útil, ya que el signo y la magnitud de la pendiente reflejan el carácter hidrofóbico o hidrofílico de los diferentes solutos. Para todos los solutos se hizo un ajuste de primer orden, y en la Tabla 11, se presentan los valores encontrados para estos a todas las temperaturas.

La variación de la tensión superficial en función de la fracción molar en la región diluida, equivale a la “pendiente límite”; en concordancia, para todos los solutos considerados en este trabajo, las pendientes límite son negativas, como se esperaba, por tratarse de moléculas orgánicas con grupos polares. Las pendientes negativas indican que en todos los casos el exceso de superficie es positivo y la magnitud de la pendiente está relacionada con el tamaño de la cadena de alquilo expuesta al solvente.

Así mismo, se observó que el mayor valor de la pendiente $\left| \frac{d\sigma}{dx_2} \right|$ corresponde al (RS)-2-amino-1-propanol. Según estos resultados, este aminoalcohol presenta el comportamiento hidrofóbico más pronunciado debido a la influencia del grupo CH₃ con un dominio hidrofóbico mayor expuesto al solvente acuoso, confirmando los resultados obtenidos de las propiedades calorimétricas de estos sistemas. Por otra parte, existe una notable diferencia entre las moléculas que tienen dos grupos polares en relación a los que poseen tres grupos polares en su estructura. Se aprecia claramente que el valor de la pendiente es mucho menor para los aminoalcoholes con tres grupos polares. También, podría intuirse una pequeña diferencia frente a los grupos OH y NH₂, sin embargo, se requieren datos adicionales para tener resultados concluyentes.

Tabla 11: Pendiente límite de los aminoalcoholes considerados, en el rango de temperaturas 293.15 a 303.15 K.

<i>Soluto</i>	$\left(\frac{d\sigma}{dx_2} \right)_{x \rightarrow 0} / \text{mN m}^{-1}$				
	<i>T</i> [K]	293,15	298,15	303,15	308,15
3-Amino-1-propanol		-111,8	-107,9	-105,5	-101,9
(RS)-2-Amino-1-propanol		-184,4	-181,4	-178,7	-175,5
(RS)-3-amino-1,2-propanediol		-16,4	-16,0	-15,1	-13,5
1,3-Diamino-2-propanol		-20,4	-19,4	-16,4	-20,0

El efecto de la composición sobre la tensión superficial de soluciones de aminoalcoholes se analizó por medio de la ecuación propuesta por Connors y Wright, (ecuación (65) con el fin de obtener los parámetros de hidrofobicidad a , b y la constante de unión K_2 , a partir de los datos experimentales de tensión superficial en función de la composición de los aminopropanoles estudiados. No se aplicó el modelo al 1,3-diamino-2-propanol ya que el cálculo requiere de datos de tensión superficial del líquido puro y este soluto, es sólido en las condiciones de trabajo. Los datos fueron tratados por medio de un ajuste no lineal usando el programa OriginPro y los valores de los parámetros se reportan en la Tabla 12 junto con la desviación estándar del ajuste no lineal realizado.

Tabla 12: Valores de los parámetros de la ecuación de Connors y Wright

T / K	a	$\pm\delta$	b	$\pm\delta$	K_2	$\pm\delta$
<i>3-Amino-1-propanol</i>						
293,15	0,888	0,008	0,709	0,014	7,9	0,008
298,15	0,884	0,009	0,703	0,014	7,7	0,014
303,15	0,886	0,008	0,697	0,013	7,8	0,013
308,15	0,876	0,011	0,709	0,018	7,1	0,018
<i>(RS)-2-Amino-1-propanol</i>						
293,15	0,920	0,001	0,810	0,003	11,6	0,001
298,15	0,916	0,002	0,819	0,004	10,9	0,002
303,15	0,919	0,002	0,812	0,004	11,4	0,002
308,15	0,917	0,003	0,816	0,006	11,1	0,003
<i>(RS)-3-amino-1,2-propanediol</i>						
293,15	0,602	0,282	0,834	0,234	1,5	0,393
298,15	0,725	0,176	0,624	0,134	2,6	0,214

Como se mencionó, el parámetro K_2 representa una constante de unión que se refiere a la asociación del soluto con la región superficial. Dicho parámetro ha sido usado como una medida de hidrofobicidad relativa del soluto, puesto que es sensible a la presencia (tamaño y estructura) de regiones apolares presentes en las moléculas analizadas.

Como se observa en la Tabla 12 los valores de K_2 para el 3-amino-1-propanol son menores que para el (RS)-2-amino-1-propanol a las diferentes temperaturas. Como se mencionó, este parámetro se puede relacionar con la capacidad del soluto para enlazarse o interactuar con la superficie, lo que nos permite inferir que la porción hidrofóbica del (RS)-2-Amino-1-propanol, le confiere a la molécula una mayor afinidad por la superficie. Dicho de otra manera, la posición relativa de los grupos polares, influye en la tendencia de los solutos a migrar a la superficie y adsorberse, teniendo en cuenta que las posiciones 1,2 de los aminopropanoles favorece el carácter anfífilo de estos solutos respecto a la posición 1,3. Esta observación está en concordancia con el hecho que la tensión superficial del (RS)-2-amino-1-propanol puro es menor que para el 3-amino-1-propanol.

Al comparar los valores de los parámetros del modelo propuesto por Connors y Wright con los reportados en la literatura para sistemas homólogos (Tabla 13), se observa, en primer lugar, que los valores para el 3-amino-1-propanol [157] concuerdan significativamente con el valor experimental hallado.

Por otra parte, los valores para 1-amino-2-propanol [157] es ligeramente mayor que el valor del isómero 1,3, lo que también está en concordancia con los datos obtenidos, pues, aunque no es el mismo compuesto, la posición relativa de los grupos polares es similar al (RS)-2-amino-1-propanol, a su vez, permitiendo observar la influencia del grupo CH_3 . También se aprecia que, para la serie de propanoles, el aumento del número de grupos OH disminuye el

valor de la constante de enlazamiento significativamente, además de dar cuenta de la influencia de la posición del grupo polar. Finalmente, se observa que la presencia de 2 grupos amino en la cadena disminuye la constante de unión más que la presencia de 2 grupos hidroxilo, esto podría explicar el valor más bajo de la constante K_2 hallada para el (RS)-3-amino-1,2-propanediol.

Tabla 13: Comparación de los parámetros a , b y K_2 de la ecuación de Connors y Wright reportados en la literatura para algunos solutos homólogos a 298 K.

Soluto	a	b	K_2
3-Amino-1-propanol [157]	0,889	0,728	8,0
1-amino-2-propanol [157]	0,957	0,688	22,4
1-propanol [71]	0,990	1,001	99,0
2-propanol [71]	0,980	0,995	48,5
1,2-propanodiol [68]*	0,933	0,914	14,0
1,2,3-propanotriol [68]*	0,932	0,561	13,7
1,2-diaminopropano [151] *(293K)	0,740	0,952	2,9

*Calculados a partir de los datos reportados.

4.4.2 Proceso de adsorción

Si bien, los parámetros que se han discutido hasta el momento hacen referencia al proceso de adsorción de los solutos estudiados, estos se han centrado en el análisis de las variaciones de la tensión superficial y la composición de forma cualitativa para evaluar la tendencia hidrofóbica de los solutos. Con el fin de profundizar en el proceso de adsorción que exhiben estos aminoalcoholes, en la presente sección se muestra el estudio de la superficie a partir de isothermas de adsorción y cuantitativamente, se analizan algunos parámetros que tienen un sentido físico sustentado por los modelos de adsorción de Gibbs y Langmuir.

En primer lugar, con el fin de verificar el tercer postulado de la propuesta de Langmuir, respecto a que no hay interacción entre moléculas adsorbidas en la superficie, los datos experimentales se analizan graficando π en función del $\ln x$ para encontrar la región de comportamiento en la cual es posible aplicar el modelo de Langmuir, pues, se ha encontrado que cerca de la región de saturación, muchos sistemas presentan interacciones entre las moléculas de soluto adsorbidas, que se evidencia por un cambio en la pendiente de las gráficas[147], [160]. Así, tanto para el 3-amino-1-propanol como para el (RS)-2-amino-1-propanol, esta relación mostró una tendencia monótona creciente en todo el intervalo de concentración, como se puede ver en la Figura 13, lo que sugiere que en dicho intervalo no se presentan efectos atractivos entre las moléculas de soluto. Por su parte, los datos obtenidos para los solutos (RS)-3-amino-1,2-propanediol y 1,3-Diamino-2-propanol, no permitieron hacer este análisis.

Posteriormente, los datos experimentales fueron ajustados a la ecuación de estado de Langmuir, ecuación (63) para obtener los parámetros $\Gamma_s RT$ y β , mediante un ajuste no lineal usando el programa OriginPro. En la Figura 14 se muestra la gráfica de π en función de x , y el ajuste mediante la ecuación de estado de Langmuir del 3-amino-1-propanol y el (RS)-2-amino-1-propanol a 298,15K (para las demás temperaturas las tendencias fueron

similares). La Tabla 14, resume los parámetros obtenidos, $\Gamma_s RT$ y β , mediante este procedimiento para todas las temperaturas de trabajo.

Figura 13: Gráfica de π vs $\ln x$ para encontrar la región de concentración donde se puede aplicar el modelo de Langmuir. **A.** 3-amino-1-propanol; **B.** (RS)-2-amino-1-propanol. datos a 298,15K.

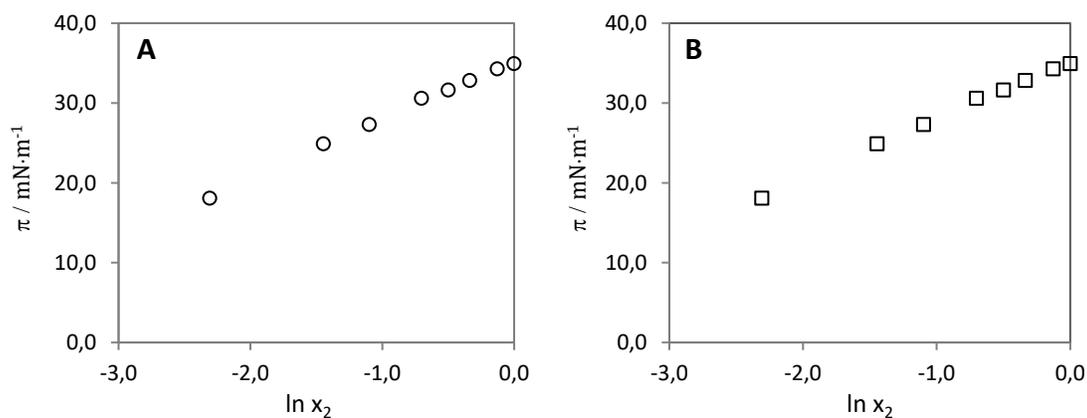


Figura 14: Datos de presión superficial π , en función de x para: \circ 3-amino-1-propanol a 298,15K; \square (RS)-2-amino-1-propanol.

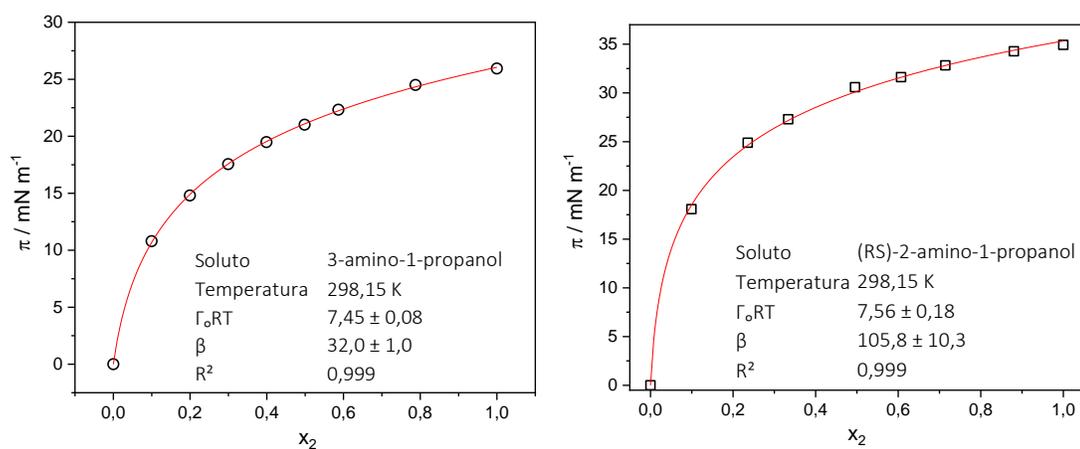


Tabla 14: Parámetros de Langmuir $\Gamma_s RT$ y β , para el 3-Amino-1-propanol y (RS)-2-amino-1-propanol en el rango de temperatura de 293,15K a 308,15K.

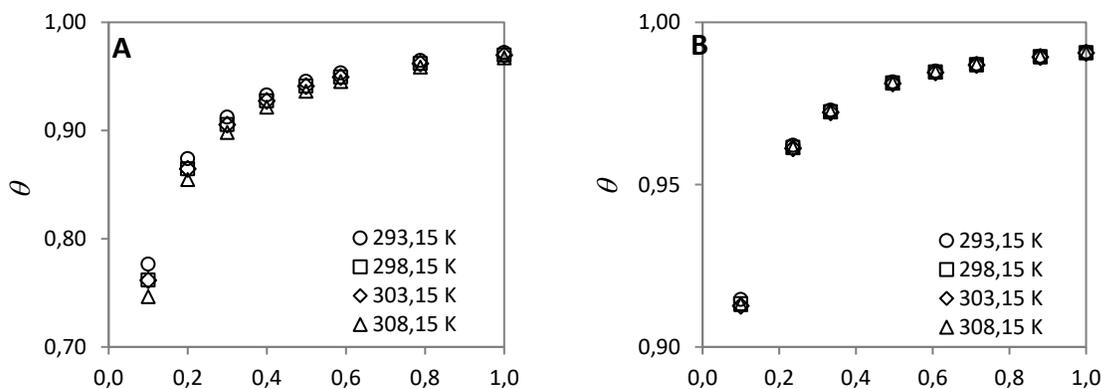
T [K]	$\Gamma_s RT$	$\pm\delta$	β	$\pm\delta$	R^2	$-\Delta G_{ads}^0$ / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Gamma_s \times 10^{10}$ / $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}$	A_{\max} / $\text{nm}^2\cdot\text{molecula}^{-1}$
<i>3-Amino-1-propanol</i>								
293,15	7,39	0,07	34,7	1,06	0,999	13,52	3,03	54,80
298,15	7,45	0,08	32,0	1,03	0,999	13,57	3,01	55,27
303,15	7,31	0,09	32,0	1,16	0,999	13,75	2,90	57,27
308,15	7,38	0,13	29,5	1,52	0,999	13,79	2,88	57,66
<i>(RS)-2-amino-1-propanol</i>								
293,15	7,64	0,19	107,7	10,9	0,999	16,36	3,14	52,98
298,15	7,56	0,18	105,8	10,3	0,999	16,57	3,05	54,44
303,15	7,47	0,17	105,0	10,0	0,999	16,80	2,96	56,03
308,15	7,36	0,17	105,6	10,2	0,999	17,05	2,87	57,81

De estos resultados se puede observar, en primer lugar, que se encontró una buena correlación de los datos con el modelo representado, por el valor de R^2 para los dos solutos y una variación entre el 3% y 5% en la desviación estándar para el valor del coeficiente β en el 3-Amino-1-propanol y del 10%, aproximadamente, para el (RS)-2-Amino-1-propanol. Así mismo, comparando el valor del coeficiente de reparto para los dos solutos, se observa que es significativamente mayor para el (RS)-2-Amino-1-propanol; esto quiere decir que al acomodarse en la fase volumétrica o la superficie, la proporción es diferente, por lo que el reparto es mayor para el (RS)-2-amino-1-propanol que para el 3-amino-1-propanol, confirmando la influencia que tienen las posiciones relativas de los grupos polares y apolares, para el comportamiento superficial. Adicionalmente, el valor de $\Gamma_s RT$ es igual para los dos

solutos, comparativamente. En concordancia, como este parámetro está relacionado con la concentración de saturación, significa que la superficie de ambos solutos tiende a la misma concentración de saturación.

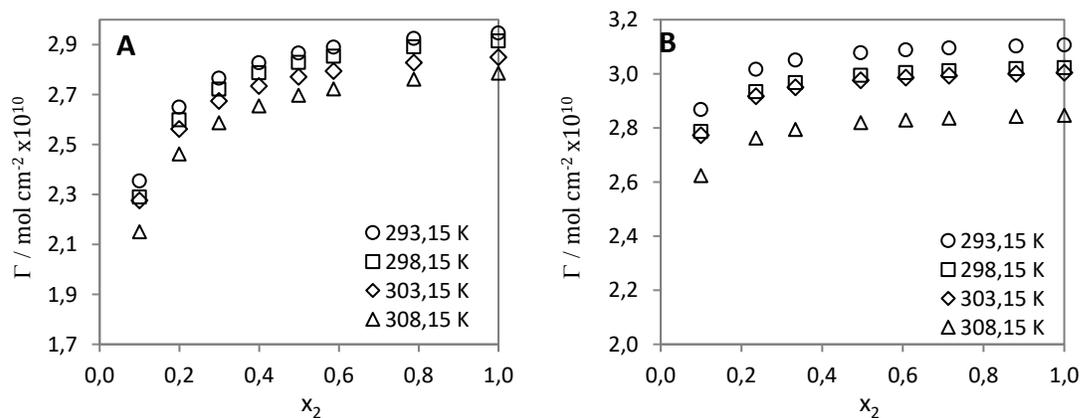
En relación a la isoterma, esta es una función que depende de la fracción de ocupación de la superficie; por lo tanto, teniendo en cuenta que se determinó el valor del coeficiente de reparto para los dos solutos, se puede construir la isoterma de adsorción de Langmuir, la cual relaciona el parámetro θ , la fracción de espacios ocupados en la superficie, con la fracción molar del soluto en la fase volumétrica. La gráfica se puede observar en la Figura 15, para ambos aminoalcoholes a todas las temperaturas. Este parámetro θ , definido por la ecuación (59), representa la concentración de soluto en la superficie, en relación con la cantidad máxima de soluto que puede depositarse en la superficie, bajo las condiciones del modelo; además, al ser una fracción, tenderá a 1 cuando la superficie este completamente saturada. Se puede observar que la ocupación en la superficie se consigue a concentraciones volumétricas menores en el caso de (RS)-2-Amino-1-propanol, es decir, se alcanza el valor de 1 con menor cantidad de soluto, confirmando una vez más su mayor tendencia a ocupar la superficie. Otro aspecto importante de notar, es que no se observa diferencia con la variación de temperatura.

Figura 15: Isotermas de adsorción de Langmuir. **A.** 3-amino-1-propanol; **B.** (RS)-2-amino-1-propanol. Datos a todas las temperaturas de estudio.



La ecuación de estado propia de la superficie, es aquella que está explícitamente dada en función de la presión superficial y la fracción molar en la fase volumétrica. La ecuación de estado hallada, al representar muy bien los datos experimentales, además de ser fácilmente derivable, permite encontrar la relación completa de la isoterma de adsorción de Gibbs. Usando los valores de los parámetros descritos y se encontró la concentración de soluto en

Figura 16: Isoterma de adsorción Gibbs para: **A.** 3-amino-1-propanol; **B.** (RS)-2-amino-1-propanol a todas las temperaturas.



la superficie para cada valor de fracción molar. A su vez, la Figura 16 muestra el resultado de esta relación para los dos solutos a todas las temperaturas.

Adicionalmente, gracias a la relación (64), determinó la energía estándar de adsorción, $-\Delta G_{ads}^0$, reportada en la Tabla 14. Con respecto a los resultados, estos indican que el proceso de adsorción se lleva a cabo de forma espontánea y de manera aún más marcada para el (RS)-2-amino-1-propanol. Así mismo, en la tabla previamente mostrada, se presentan el valor de la concentración superficial de saturación Γ_s y el área máxima A_{max} de ocupación por molécula, cuyos valores son similares para los dos solutos y notando que la superficie de saturación disminuye con el aumento de temperatura, con lo cual, el área máxima de ocupación aumenta.

4.4.3 Coeficientes de actividad

Los coeficientes de actividad a concentración infinitesimal γ_2^∞ fueron estimados a partir del modelo propuesto por Gracia-Fadrique, a partir de la ecuación (77) y teniendo en cuenta los parámetros de la ecuación (80); los resultados obtenidos son reportados en la Tabla 15, para el 3-amino-1-propanol y (RS)-2-amino-1-propanol de 293,15 a 308,15K. En la Figura 17 se presenta una muestra del comportamiento observado a 298,15 K.

Los valores de coeficientes de actividad a concentración infinitesimal, determinados a partir del modelo propuesto, son cercanos a la unidad, lo que indicaría que la solución se comporta como ideal en la región de concentración infinitesimal, por lo tanto, se podría asumir que los sistemas acuosos tanto de 3-amino-1-propanol y (RS)-2-amino-1-propanol se comportan como “solución ideal – superficie no ideal”.

Figura 17: Aplicación del modelo de Gracia-Fadrique, a los datos experimentales de tensión superficial de **A.** 3-amino-1-propanol y **B.** (RS)-2-amino-1-propanol a 298,15K.

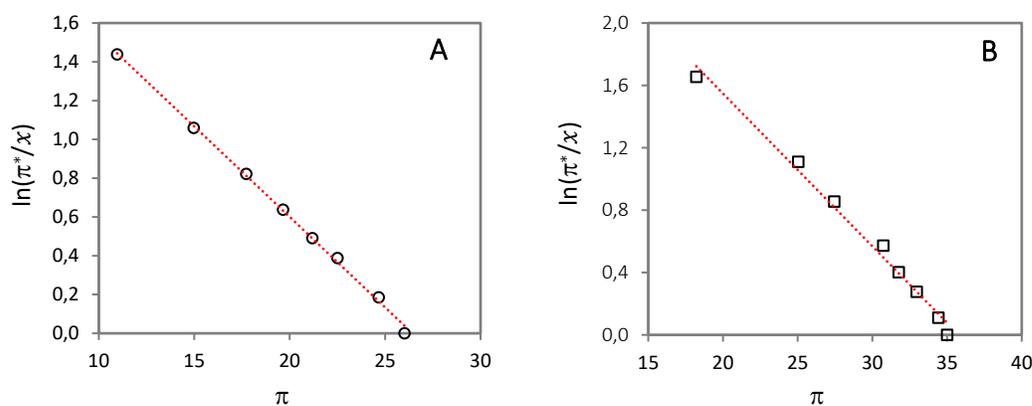


Tabla 15: Coeficientes de actividad a concentración infinitesimal γ^∞ estimados a partir de las ecuaciones (77) y (80) para el 3-amino-1-propanol y el (RS)-2-amino-1-propanol de 293,15 a 308,15K.

τ	$\frac{1}{\Gamma_0 RT}$	$\left(\ln \frac{\pi^*}{x}\right)_{x \rightarrow 0}$	π^0 / mN m ⁻¹	Γ / mol cm ⁻² x10 ³	γ_2^∞	R ²	Rango π
<i>3-amino-1-propanol</i>							
293,15	0,0937	2,4969	26,31	4,4	1,03	0,999	11,2-26,3
298,15	0,0923	2,4268	25,94	4,4	1,03	0,999	10,8-25,9
303,15	0,0945	2,4370	25,52	4,2	1,03	0,979	9,6-25,6
308,15	0,0932	2,3860	25,02	4,2	1,06	0,996	10,4-25,1
<i>(RS)-2-amino-1-propanol</i>							
293,15	0,0966	3,4904	35,52	4,2	1,06	0,990	18,3-35,5
298,15	0,0975	3,4754	34,90	4,1	1,08	0,991	18,0-34,9
303,15	0,0987	3,4675	34,45	4,0	1,07	0,991	17,8-34,4
308,15	0,0527	1,7888	33,85	7,4	1,01	0,979	17,5-33,8

No se encontraron datos en literatura de coeficientes de actividad experimentales para estos sistemas, por lo que no es posible verificar la aplicabilidad del método descrito. Sin embargo, se realizó el cálculo usando el mismo procedimiento para datos experimentales de sistemas homólogos, los cuales son reportados en la Tabla 16, observando valores comparables para el 3-amino-1-propanol [157]. La diferencia se encuentra en el rango de presión superficial evaluado.

Tabla 16: Coeficientes de actividad a concentración infinitesimal estimados a partir de las ecuaciones (23) y (26) para datos de tensión superficial de aminoalcoholes reportados en la literatura a 298,15K.

Compuesto	$\frac{1}{\Gamma_0 RT}$	$\ln\left(\frac{\pi^*}{x}\right)_{x \rightarrow 0}$	Γ			
			/ mol cm ⁻² x10 ³	γ_2^∞	R ²	Rango π
3-Amino-1-propanol [157]	0,074	2,250	5,4E-03	1,17	0,973	2,4-28,1
1-Amino-2-propanol [157]	0,095	3,340	4,2E-03	1,04	0,980	5,7-34,6
Monoetanolamina [63]	0,128	2,902	3,1E-03	0,94	0,993	3,6-23,1
Dietanolamina [62]	0,133	3,299	3,0E-03	0,99	0,986	5,3-24,8
Trietanolamina [62]	0,075	3,409	5,4E-03	4,34	0,979	6,2-26,1
2-Amino-2-methyl-1-propanol [63]	0,124	5,412	3,2E-03	1,43	0,924	12,3-40,6
N-Metildietanolamina [64]	0,136	4,847	3,0E-03	1,40	0,995	8,3-33,1
Metildietanolamina [149]	0,123	4,571	3,3E-03	1,52	0,977	12,9-33,7
Dimetiletanolamina [149]	0,133	5,747	3,0E-03	1,44	0,961	18,8-40,5

4.4.4 Efecto de la temperatura sobre las propiedades superficiales

La tensión superficial de la mayoría de los líquidos, incluidos los aminoalcoholes, es una función decreciente con el aumento de temperatura. A partir de los datos de tensión superficial de los solutos puros y las soluciones acuosas, se calculó la dependencia de dicha propiedad en función de la temperatura. Con el fin de evaluar la influencia de la temperatura sobre el valor de la tensión superficial y el rango de temperatura estudiado, así mismo, los datos experimentales se ajustaron utilizando la ecuación de Jasper [161].

$$\sigma = A_1 - A_2T \quad (1-85)$$

Donde A_1 y A_2 representan el intercepto al origen y la pendiente respectivamente de un ajuste de primer orden, T representa a la temperatura. En adición, el cálculo se aplicó tanto para los solutos y el solvente puros, como para las diferentes concentraciones. Por otro lado, los valores de los parámetros de ajuste de la ecuación de Jasper se muestran en la Tabla 17. Por otra parte, se compararon los valores obtenidos para el 3-Amino-1-propanol con los reportados en la literatura [156], [157] y se presentan en la Tabla 18. A su vez y como se puede observar, los datos experimentales están en buena concordancia con los datos de Wohlfarth *et al.* [156].

Como se expresó en la ecuación, la variación de la tensión superficial en función de la temperatura representa a la entropía de superficie por unidad de área. Esto significa que la pendiente de la recta en la ecuación (1-85) multiplicada por (-1) representa dicha variación, es decir, el parámetro A_2 .

Tabla 17: Parámetros obtenidos a partir del ajuste de primer orden empleando la ecuación de Jasper, Ecuación (1-85).

x_2	A_1		A_2		x_2	A_1		A_2		
	/mN m ⁻¹	$\pm\delta$	/mN·m ⁻¹ ·K ⁻¹	$\pm\delta$		/mN m ⁻¹	$\pm\delta$	/mN·m ⁻¹ ·K ⁻¹	$\pm\delta$	
	3-Amino-1-propanol				(RS)-2-amino-1-propanol					
0,0000	118,5	0,3	-0,157	0,001	0,0000	118,5	0,3	-0,157	0,001	
0,1000	88,6	1,2	-0,093	0,004	0,0995	83,0	0,3	-0,098	0,001	
0,1996	84,0	0,9	-0,091	0,003	0,2357	71,5	1,2	-0,083	0,004	
0,2995	81,3	1,1	-0,091	0,004	0,3337	63,7	0,6	-0,064	0,002	
0,3993	74,0	1,0	-0,073	0,003	0,4957	59,0	0,7	-0,059	0,002	
0,4988	70,3	1,2	-0,065	0,004	0,6071	57,5	0,7	-0,058	0,002	
0,5867	76,1	1,0	-0,089	0,003	0,7143	58,5	0,9	-0,065	0,003	
0,7878	70,9	4,5	-0,079	0,015	0,8804	57,0	0,3	-0,065	0,001	
1,0000	67,0	0,9	-0,071	0,003	1,0000	50,9	1,3	-0,047	0,004	

Tabla 18: Comparación con datos de literatura del 3-amino-1-propanol puro usando la ecuación de Jasper, para el ajuste de tensión superficial en función de la temperatura.

	Λ_1 [mN·m ⁻¹]	$\pm\delta$	Λ_2 [mN·K·m ⁻¹]	$\pm\delta$	R ²
Experimental	67,0	$\pm 0,9$	-0,071	$\pm 0,003$	0,9964
[156]	66,8	$\pm 0,4$	-0,074	$\pm 0,001$	0,9993
[157]	112,3	$\pm 0,2$	-0,229	$\pm 0,001$	1,0000

En la Tabla 17, se observa que el valor máximo en cuanto a la entropía de superficie, corresponde al agua pura y a medida que aumenta la concentración de soluto, los valores van disminuyendo hasta el valor del soluto puro. Esto significa que el número de configuraciones posibles para el agua es mayor que para el aminoalcohol. En relación a los solutos puros, la entropía de superficie es mayor para el 3-amino-1-propanol que para el

(RS)-2-amino-1-propanol, esto, puede relacionarse con la posición relativa de los grupos polares que al estar más cercanos entre ellos, no solo disminuyen la simetría de la molécula, sino que el efecto hidrofóbico del grupo CH_3 se manifiesta, orientando las moléculas en la superficie hacia una cierta disposición, la cual termina disminuyendo el número de configuraciones posibles que adopta la molécula en la superficie y así, la entropía superficial; para cada concentración y en el rango de temperatura evaluado.

Con respecto a la absorción de calor, la entalpía de superficie como se expresó en la ecuación (53), se puede relacionar con el coeficiente A_1 de la ecuación de Jasper. Así mismo, los valores hallados para este parámetro, representan el calor por unidad de área absorbido por el sistema durante un aumento isotérmico de la superficie. Como se observa en la Tabla 17, el valor para el agua pura es mucho mayor que para los aminoalcoholes, esto debido a que en el agua pura predominan las interacciones moleculares debidas a los puentes de hidrógeno, muy energéticas, mientras que, en los aminoalcoholes, la cadena hidrocarbonada a pesar de ser pequeña presenta interacciones de tipo van der Waals que son menos energéticas; de esta manera, el sistema absorbe mayor energía para formar la superficie en el agua, en relación con los aminoalcoholes. Al comparar los valores para los dos solutos, se observa que el 3-amino-1-propanol es mayor al (RS)-2-amino-1-propanol, indicando que los grupos polares en las posiciones extremas de la molécula facilitan la interacción por puentes de hidrógeno, aún más que cuando están cercanos o contiguos. Dicho de otra manera, se requiere de menos calor para formar la superficie cuando el dominio hidrofóbico es mayor, debido a la presencia de un grupo CH_3 en la molécula. De esta manera, al aumentar la concentración, la entalpía de superficie disminuye; para cada concentración y en el rango de temperatura evaluado.

Conclusiones y recomendaciones

1. Conclusiones

En esta investigación se presentan datos experimentales, además de novedosos referentes a las propiedades termodinámicas de mezclas de 3-amino-1-propanol, (RS)-1-amino-2-propanol ó (RS)-2-amino-1-propanol, 3-amino-1,2-propanodiol y 1,3-diamino-2-propano, en agua en función de la temperatura. A partir de los datos experimentales se determinaron entalpías de dilución a 298,15 K, volúmenes y compresibilidades molares aparentes, de soluciones acuosas en el rango de temperatura de 298,15 a 308,15K. Así mismo, se obtuvieron las tensiones superficiales de las mezclas acuosas mencionadas en todo el rango de concentración en función de la temperatura entre 298,15 y 308,15 K.

A su vez, los datos obtenidos sirvieron para hallar parámetros característicos de la región diluida como los coeficientes de interacción entálpica propios de la interacción soluto-soluto, a partir de la implementación de la teoría de McMillan-Mayer. En adición, se determinaron propiedades límites como los volúmenes y compresibilidades molares parciales a concentración infinitesimal, en las cuales se relacionan parámetros de hidratación de las moléculas de soluto. Así mismo, el estudio de las propiedades superficiales de las soluciones acuosas de aminoalcoholes, permitió determinar la concentración superficial en la constante de unión o hidrofobicidad de Connors y se calcularon los coeficientes de actividad, entre otras propiedades de superficie.

El estudio calorimétrico mostró que, para todos los sistemas estudiados, la dilución de aminoalcoholes en agua es un proceso exotérmico. Por lo tanto, las interacciones entre pares de aminoalcoholes resultaron positivas y se vieron afectadas significativamente, tanto por el número como por la posición de los grupos polares presentes en el aminoalcohol; lo anterior sugirió que, en gran medida, el comportamiento dependió de la superficie de la molécula de

soluto accesible al disolvente, así como de la capacidad para formar enlaces de hidrógeno intermoleculares.

Por su parte, el coeficiente de entálpico entre pares de moléculas de mayor valor fue para (RS)-1-amino-2-propanol, resultando significativamente más alto que el coeficiente de interacción del 3-amino-1-propanol. Esto, como resultado del dominio hidrófobo más grande del (RS)-1-amino-2-propanol. A su vez, los valores positivos de los coeficientes entálpicos disminuyeron, mientras aumentaba el número de grupos polares; es decir, a medida que se incrementaban las interacciones hidrofílicas, dada la presencia de grupos OH o NH₂ más polares, contribuyen a la interacción polar-polar gracias a los puentes de hidrógeno.

En cuanto a los coeficientes de interacción por pares entre solutos, estos fueron descritos en términos de contribuciones de grupo, de acuerdo con el modelo de aditividad de Savage-Wood SWAG. En suma y utilizando el enfoque SWAG, los coeficientes de interacción entálpica se calcularon a partir de los datos de las diferentes interacciones entre grupos. Este modelo no distingue entre isómeros, como es el caso del 3-amino-1-propanol y el (RS)-1-amino-2-propanol, para los cuales el valor calculado fue el mismo; aunque, experimentalmente, el valor difirió para las dos moléculas, se entiende que el modelo no describe la clara influencia de la posición del grupo polar.

Así mismo, el estudio de las propiedades volumétricas permitió obtener los volúmenes y compresibilidades molares parciales a concentración infinitesimal. Al mismo tiempo, a partir de los datos obtenidos se calcularon los números de hidratación de los solutos utilizando el modelo propuesto por Pasynski.

El aumento de temperatura produjo un incremento, tanto de los volúmenes molares parciales como de las compresibilidades molares parciales a concentración infinitesimal. En

conformidad, este comportamiento es consistente con la disminución observada para los números de hidratación de los aminoalcoholes.

Por otro lado, la adición de un grupo hidroxilo en los isómeros 3-amino-1-propanol y (RS)-2-amino-1-propanol no provocó un aumento significativo en el volumen molar parcial a una concentración infinitesimal; mientras que la adición de un segundo grupo amino, sí causó un incremento en esta propiedad. Así mismo, la introducción de un segundo centro hidrofílico en (RS)-3-amino-1,2-propanodiol y 1,3-diamino-2-propanol, en comparación con 3-amino-1-propanol y (RS)-2-amino-1-propanol, generó un ligero aumento de la magnitud en el número de hidratación.

Respecto a los resultados obtenidos usando el método Pasyński, se muestra que la hidratación depende ligeramente del tamaño del soluto; por su parte, la adición de un grupo hidroxilo o amino polar produjo un pequeño aumento de la magnitud del índice de hidratación.

En relación al estudio de las propiedades superficiales de las soluciones acuosas de aminoalcoholes, la tensión superficial de aquellos estudiados disminuyó con el aumento de la concentración, siguiendo un comportamiento similar al observado con otros aminoalcoholes. Las pendientes negativas indican que, en todos los casos, el exceso de superficie es positivo y la magnitud de la pendiente, está relacionada con el tamaño de la cadena de alquilo expuesta al solvente.

La disminución fue marcada para el 3-amino-1-propanol y el (RS)-2-amino-1-propanol, siendo este último el que presentó el mayor decrecimiento. A su vez, el signo y la magnitud de las “pendientes límite” de la tensión superficial en función de la concentración, estuvo relacionada con interacción predominante del soluto con el agua; en este caso, la pendiente más negativa es resultado de la mayor exposición de la región apolar del grupo CH_3 al agua. Se observó una notable diferencia entre las moléculas que tienen dos grupos polares en relación a los que poseen tres grupos en su estructura. A su vez, se apreció claramente que

la pendiente siguió siendo negativa, no obstante, la magnitud resultó mucho menor para los aminoalcoholes con tres grupos polares.

Por lo concerniente al parámetro K_2 del modelo de Connors, este representa una constante de unión que se refiere a la asociación del soluto con la región superficial. Dicho parámetro ha sido usado como una medida de hidrofobicidad relativa del soluto, puesto que es sensible a la presencia (tamaño y estructura) de regiones apolares presentes en las moléculas analizadas. En cuanto a las constantes para el 3-amino-1-propanol, estas son menores que para el (RS)-2-amino-1-propanol a las diferentes temperaturas. Esto, se debe a que la porción hidrofóbica del (RS)-2-amino-1-propanol, lo que le confiere una mayor afinidad a la molécula por la superficie. Además, la presencia de 2 grupos amino en la cadena disminuye la constante de unión más que la presencia de 2 grupos hidroxilo; esto, podría explicar el valor más bajo de la constante K_2 hallada para el (RS)-3-amino-1,2-propanediol.

En relación con los coeficientes de actividad a concentración infinitesimal γ_2^∞ , estos fueron estimados a partir del modelo propuesto por Gracia-Fadrique para el 3-amino-1-propanol y (RS)-2-amino-1-propanol de 293,15 a 308,15K. Adicionalmente, los resultados permitieron caracterizar estos dos sistemas acuosos de 3-amino-1-propanol y (RS)-2-amino-1-propanol como “solución ideal – superficie no ideal”.

En consideración a la tensión superficial de los aminoalcoholes, muestra una pequeña disminución con el aumento de temperatura. A partir del efecto de la temperatura sobre la tensión superficial se determinó la entropía superficial. Así mismo, la entropía de superficie es mayor para el 3-amino-1-propanol puro, que para (RS)-2-amino-1-propanol puro, mostrando que la posición relativa de los grupos polares influye en la orientación de las moléculas, haciendo que disminuya el número de configuraciones posibles que adopta la molécula en la superficie.

Las entalpías de dilución a 298,15 K, así como el efecto de la temperatura sobre los volúmenes y compresibilidades molares aparentes de soluciones acuosas, además de las tensiones superficiales de las mezclas acuosas de aminoalcoholes, coinciden en que la porción hidrofóbica del grupo metilo del (RS)-2-amino-1-propanol, tiene el mayor carácter hidrofóbico debido a la mayor exposición de la región apolar del grupo CH_3 al agua.

Finalmente, la combinación de enfoques obtenidos a partir de diferentes técnicas, permitieron obtener una idea amplia y complementaria sobre el comportamiento de los aminoalcoholes en solución acuosa, principalmente, en la región diluida. Todo ello contribuyó a dar respuesta a la pregunta de investigación referente a la diferencia entre las contribuciones de los grupos polares amino e hidroxilo, así como de las propiedades termodinámicas propias de los aminoalcoholes.

2. Recomendaciones

Estudiar las propiedades termodinámicas de soluciones acuosas de aminoalcoholes de mayor longitud de cadena apolar, de forma tal que se logre confirmar la contribución del grupo CH_2 a las propiedades estudiadas, además de evaluar el efecto de la ramificación sobre los valores de las propiedades mencionadas.

Extender las determinaciones experimentales de las propiedades calorimétricas, volumétricas, acústicas y superficiales, a otros aminoalcoholes de interés en la eliminación de gases para el efecto invernadero.

Ampliar el rango de concentración de los distintos sistemas estudiados, con el fin de confirmar los resultados sobre las interacciones en las soluciones de aminoalcoholes.

Dentro de las propiedades fisicoquímicas relevantes en el estudio de las soluciones de aminoalcoholes, además de las consideradas en este trabajo, es importante incluir la solubilidad, las capacidades caloríficas y propiedades de transporte, como conductividad y viscosidad.

A. Anexo: Sobre las incertidumbres de las mediciones experimentales

La determinación de las incertidumbres de los datos experimentales obtenidos, son calculadas como la incertidumbre estándar combinada, a partir de las recomendaciones realizadas por el NIST tomando la ecuación en la que las estimaciones de entrada no están correlacionadas, como se describe en la referencia [17] [90]. Este procedimiento también se conoce como la ley de propagación de la incertidumbre, el cual se basa en combinar las magnitudes de influencia que afectan al mesurando, con sus respectivos coeficientes de sensibilidad de acuerdo a la ecuación general A-1.

$$u_c(Y) = \sqrt{\sum_{i=1}^N \left[\left(\frac{\partial Y}{\partial x_i} \right) u(x_i) \right]^2} \quad (\text{A.1})$$

Donde u_c es la incertidumbre estándar del mesurando Y ; $u(x_i)$ la incertidumbre estándar de la magnitud de influencia (o entrada) x_i y $\left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)$ conocido como el coeficiente de sensibilidad (c_i) de la magnitud de entrada x_i . De esta manera $\left(\frac{\partial Y}{\partial x_i} \right) u(x_i)$ representa la contribución de la incertidumbre de x_i a la incertidumbre combinada del mesurando Y .

A partir de las ecuaciones de trabajo que relacionan los parámetros de estudio medidos experimentalmente, se calcula la incertidumbre combinada estándar para cada propiedad de estudio.

Incertidumbre en las masas molares y la molaridad

Incertidumbre en la masa molar M

Según las recomendaciones de literatura [162], la incertidumbre estándar en las masas molares se asumen como una distribución rectangular y se calculan a partir de los valores de pesos atómicos referenciados en NIST [163], reportados en la tabla A.1 con la incertidumbres estándar respectiva.

Tabla A.1. Valores de masa atómica para los elementos que forman las moléculas de estudio.

Elemento	Masa atómica	u
C	12,0107	0,0008
H	1,00794	0,00007
O	15,9994	0,0003
N	14,0067	0,0002

Incertidumbre de la molalidad:

Basados en la ecuación de trabajo para la molalidad (Ecuación A-2).

$$m = \frac{\left[\frac{(m_2 w_2) - w_h}{M_2} \right]}{\left[\frac{m_1 + w_h}{1000} \right]} \quad (\text{A.2})$$

Donde m es la molalidad de la solución; m_2 la masa del soluto; w_2 la fracción másica de pureza; w_h la fracción másica del contenido de agua; M_2 la masa molecular del soluto; y m_1 la masa del solvente. En las mediciones calorimétricas se asume como m_i . Aplicando la forma general incertidumbre estándar combinada se obtiene $u_c(m)$.

$$u_c(m) = \sqrt{\left(\left(\frac{\partial m}{\partial m_2} \right) dm_2 \right)^2 + \left(\left(\frac{\partial m}{\partial w_2} \right) dw_2 \right)^2 + \left(\left(\frac{\partial m}{\partial w_h} \right) dw_h \right)^2 + \left(\left(\frac{\partial m}{\partial M_2} \right) dM_2 \right)^2 + \left(\left(\frac{\partial m}{\partial m_1} \right) dm_1 \right)^2} \quad (\text{A.3})$$

$$\left(\frac{\partial m}{\partial m_2}\right) = \frac{10^3 w_2}{M(m_1 + w_h)} \quad (\text{A.4})$$

$$\left(\frac{\partial m}{\partial w_2}\right) = \frac{10^3 m_2}{M(m_1 + w_h)} \quad (\text{A.5})$$

$$\left(\frac{\partial m}{\partial M_2}\right) = -\frac{10^3 (m_2 w_2 - w_h)}{M_2^2 (m_1 + w_h)} \quad (\text{A.6})$$

$$\left(\frac{\partial m}{\partial m_1}\right) = -\frac{10^3 (m_2 w_2 - w_h)}{M_2 (m_1 + w_h)^2} \quad (\text{A.7})$$

$$\left(\frac{\partial m}{\partial m_1}\right) = \frac{10^3 (-m_1 - m_2 w_2)}{M_2 (m_1 + w_h)^2} \quad (\text{A.8})$$

Los valores para dm_2 ; dw_2 ; dw_h ; y dm_1 , se toman de la sensibilidad de los instrumentos de medición respectivos; dM_2 se calcula como la incertidumbre en la masa molar M .

Medidas calorimétricas

Incertidumbre de la molalidad final

Basados en la ecuación de trabajo (2-6), se obtiene $u_c(m_f)$.

$$u_c(m_f) = \sqrt{\left(\left(\frac{\partial m_f}{\partial m_i}\right) dm_i\right)^2 + \left(\left(\frac{\partial m_f}{\partial f_2}\right) df_2\right)^2 + \left(\left(\frac{\partial m_f}{\partial f_1}\right) df_1\right)^2 + \left(\left(\frac{\partial m_f}{\partial M_2}\right) dM_2\right)^2} \quad (\text{A.9})$$

$$\left(\frac{\partial m_f}{\partial m_i}\right) = \frac{f_2(f_1 + f_2)}{[f_1(Mm_i + 1) + f_2]} \quad (\text{A.10})$$

$$\left(\frac{\partial m_f}{\partial f_2}\right) = \frac{m_i f_1 (Mm_i + 1)}{[f_1(Mm_i + 1) + f_2]^2} \quad (\text{A.11})$$

$$\left(\frac{\partial m_f}{\partial f_1}\right) = -\frac{m_i f_2 (Mm_i + 1)}{[f_1(Mm_i + 1) + f_2]^2} \quad (\text{A.12})$$

$$\left(\frac{\partial m_f}{\partial M}\right) = -\frac{m_i^2 f_2 f_1}{[f_1(Mm_i + 1) + f_2]^2} \quad (\text{A.13})$$

Los valores para m_i son tomados a partir del cálculo descrito anteriormente para la molaridad; f_2 y f_1 a partir de la desviación estándar máxima producto de las diferentes repeticiones; y dM_2 se calcula como la incertidumbre en la masa molar M .

Incertidumbre de la entalpía de dilución

Basados en la ecuación de trabajo (2.5) se obtiene $u_c(\Delta H_{dil})$

$$u_c(\Delta H_{dil}) = \sqrt{\left(\left(\frac{\partial \Delta H_{dil}}{\partial P}\right) dP\right)^2 + \left(\left(\frac{\partial \Delta H_{dil}}{\partial m_i}\right) dm_i\right)^2 + \left(\left(\frac{\partial \Delta H_{dil}}{\partial M_1}\right) dM\right)^2} \quad (\text{A.14})$$

$$\left(\frac{\partial \Delta H_{dil}}{\partial P}\right) = \frac{1 + m_i M}{f_2 m_i} \quad (\text{A.15})$$

$$\left(\frac{\partial \Delta H_{dil}}{\partial m_i}\right) = \frac{P}{f_2 m_i^2} \quad (\text{A.16})$$

$$\left(\frac{\partial \Delta H_{dil}}{\partial M}\right) = \frac{P}{f_2} \quad (\text{A.17})$$

Los valores para P , se toman de la sensibilidad del instrumento.

Medidas Volumétricas

Incertidumbre del volumen molar aparente

Basados en la ecuación de trabajo se obtiene $u(V_\phi)$

$$u(V_\phi) = \sqrt{\left(\left(\frac{\partial V_\phi}{\partial \rho}\right) d\rho\right)^2 + \left(\left(\frac{\partial V_\phi}{\partial \rho_0}\right) d\rho_0\right)^2 + \left(\left(\frac{\partial V_\phi}{\partial m}\right) dm\right)^2 + \left(\left(\frac{\partial V_\phi}{\partial M_2}\right) dM_2\right)^2} \quad (\text{A.18})$$

$$\left(\frac{\partial V_\phi}{\partial \rho}\right) = -\frac{M_2}{\rho^2} + \frac{10^3}{m\rho^2} \quad (\text{A.19})$$

$$\left(\frac{\partial V_\phi}{\partial \rho_0}\right) = \frac{10^3}{\rho_0^2 m} \quad (\text{A.20})$$

$$\left(\frac{\partial V_\phi}{\partial m}\right) = -\frac{10^3(\rho_0 - \rho)}{\rho_0 \rho m^2} \quad (\text{A.21})$$

$$\left(\frac{\partial V_\phi}{\partial M_2}\right) = \frac{1}{\rho} \quad (\text{A.22})$$

Incertidumbre de la compresibilidad molar aparente

Basados en la ecuación de trabajo se obtiene $u(\kappa_\phi)$

$$u(\kappa_\phi) = \sqrt{\left(\left(\frac{\partial \kappa_\phi}{\partial \kappa_s}\right) d\kappa_s\right)^2 + \left(\left(\frac{\partial \kappa_\phi}{\partial \rho}\right) d\rho\right)^2 + \left(\left(\frac{\partial \kappa_\phi}{\partial \kappa_s^0}\right) d\kappa_s^0\right)^2 + \left(\left(\frac{\partial \kappa_\phi}{\partial \rho_0}\right) d\rho_0\right)^2 + \left(\left(\frac{\partial \kappa_\phi}{\partial m}\right) dm\right)^2 + \left(\left(\frac{\partial \kappa_\phi}{\partial M_2}\right) dM_2\right)^2} \quad (\text{A.23})$$

$$\left(\frac{\partial \kappa_\phi}{\partial \kappa_s}\right) = \frac{M_2}{\rho} + \frac{10^3 \kappa_s^0}{m \rho \rho_0} \quad (\text{A.24})$$

$$\left(\frac{\partial \kappa_\phi}{\partial \rho}\right) = -\frac{M_2 \kappa_s}{\rho^2} - \frac{10^3 \kappa_s \kappa_s^0}{m \rho_0 \rho^2} \quad (\text{A.25})$$

$$\left(\frac{\partial \kappa_\phi}{\partial \kappa_s^0}\right) = \frac{10^3(\kappa_s - \rho)}{m\rho\rho_0} \quad (\text{A.26})$$

$$\left(\frac{\partial \kappa_\phi}{\partial \rho_0}\right) = -\frac{10^3(\kappa_s \kappa_s^0 - \kappa_s^0 \rho)}{m\rho\rho^2} \quad (\text{A.27})$$

$$\left(\frac{\partial \kappa_\phi}{\partial m}\right) = -\frac{10^3(\kappa_s \kappa_s^0 - \kappa_s^0 \rho)}{\rho\rho_0 m^2} \quad (\text{A.28})$$

$$\left(\frac{\partial \kappa_\phi}{\partial M_2}\right) = \frac{\kappa_s}{\rho} \quad (\text{A.29})$$

Incertidumbre de la tensión superficial

Basados en la ecuación de trabajo se obtiene $u(\sigma)$. Cabe aclarar que para el cálculo se asumieron constantes los parámetros gravedad y radio de capilar; por otra parte, teniendo en cuenta que la diferencia de densidades, a pesar de no ser constante, tiene una incertidumbre mucho menor comparativamente a la de la tensión superficial que reporta el equipo; adicionalmente, como el equipo arroja el valor de tensión ya calculado, después de realizar el ajuste debido al factor de corrección f , el mismo equipo asigna una incertidumbre de $0,01 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ al valor de tensión medido. Sin embargo, se usó la ecuación A-1 teniendo en cuenta los valores de densidad con su incertidumbre y el volumen de gota preliminar dada por el equipo asumiendo como variación, la desviación estándar del conjunto de datos tomados para cada solución.

$$\sigma = \frac{gV\Delta\rho}{2\pi r_{\text{cap}}f} \quad (\text{A.30})$$

$$u(\sigma) = \sqrt{\left(\left(\frac{\partial \sigma}{\partial V}\right) dV\right)^2 + \left(\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \Delta \rho}\right) d\Delta \rho\right)^2} \quad (\text{A.31})$$

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial V}\right) = \Delta \rho \quad (\text{A.32})$$

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \Delta \rho}\right) = V \quad (\text{A.33})$$

B. Anexo: Entalpías de dilución

Tabla B-1. Calibración de flujos obtenidos por pesada para las entradas 1 y 2 de la bomba peristáltica Watson Marlow Pumb 401U.

	rpm	N	flujo / mg s^{-1}	
			\bar{x}	s
Lado 1	8	5	4,3325	0,0198
	10	5	5,5649	0,0221
	15	4	8,5428	0,0063
	20	10	11,6081	0,0235
Lado 2	8	2	4,2652	0,0056
	10	12	5,5407	0,0142
	15	5	8,7846	0,0155
	20	10	11,9743	0,0474

Tabla B-2. Valores obtenidos de la calibración eléctrica del equipo TAM.

Constante de calibración	1,63605
Error calculado	-137,966 nW/24 h
Ruido	-27,1278 nW

Tabla B-3. Entalpías de dilución de 3-amino-1-propanol, (RS)-1-amino-2-propanol, 3-amino-(RS)-1,2-propanediol y 1,3-diamino-2-propanol a 298,15K.

m_i / $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$	$u(m_i) \times 10^3$ / $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$	m_f / $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$	$u(m_f) \times 10^3$ / $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$	ΔH_{dil} / $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$u(\Delta H_{dil})$ / $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
3-Amino-1-propanol					
0,2761	0,3	0,0423	0,9	-27,5	0,03
0,2869	0,3	0,1442	0,9	-8,5	0,06
0,3948	0,4	0,1976	1,0	-17,8	0,10

Tabla B-3. (Continuación)

m_i / mol·kg ⁻¹	$u(m_i) \times 10^3$ / mol·kg ⁻¹	m_f / mol·kg ⁻¹	$u(m_f) \times 10^3$ / mol·kg ⁻¹	ΔH_{dil} / J·mol ⁻¹	$u(\Delta H_{dil})$ / J·mol ⁻¹
0,4962	0,5	0,2474	1,1	-28,6	0,15
0,5821	0,6	0,2894	1,2	-31,6	0,16
0,6808	0,7	0,3372	1,3	-40,1	0,19
0,7799	0,8	0,3849	1,4	-49,3	0,23
0,8782	0,9	0,4319	1,5	-58,2	0,27
0,9837	1,0	0,4820	1,7	-65,3	0,30
1,1869	1,2	0,5773	2,0	-81,3	0,37
1,5293	1,6	0,7350	2,5	-110,8	0,52
(RS)-2-amino-1-propanol					
0,1455	4,6	0,0735	10,9	-10,1	1,47
0,2688	8,5	0,1351	10,8	-33,9	2,63
0,2810	8,9	0,1412	10,8	-35,8	2,65
0,2974	9,5	0,1494	10,8	-44,7	3,13
0,3973	12,6	0,1988	10,7	-60,9	3,17
0,4022	12,8	0,2012	10,7	-66,1	3,39
0,4255	13,5	0,2127	10,7	-68,7	3,33
0,4374	13,9	0,2186	10,7	-77,9	3,67
0,5366	17,1	0,2672	10,6	-97,4	3,71
0,6812	21,7	0,3374	10,5	-128,9	3,84
(RS)-3-amino-1,2-propanediol					
0,4047	2,5	0,2018	3,7	-11,12	0,20
0,4856	3,0	0,2413	3,7	-16,30	0,24
0,5809	3,6	0,2874	3,7	-21,75	0,27
0,6937	4,3	0,3416	3,7	-28,33	0,30
0,8147	5,1	0,3991	3,7	-34,63	0,32
0,9201	5,7	0,4487	3,7	-40,23	0,34
1,0809	6,7	0,5235	3,8	-47,86	0,36
1,1902	7,4	0,5737	3,9	-53,78	0,38

Tabla B-3. (Continuación)

m_i / mol·kg ⁻¹	$u(m_i) \times 10^3$ / mol·kg ⁻¹	m_f / mol·kg ⁻¹	$u(m_f) \times 10^3$ / mol·kg ⁻¹	ΔH_{dil} / J·mol ⁻¹	$u(\Delta H_{dil})$ / J·mol ⁻¹
1,3-Diamino-2-propanol					
0,5311	1,8	0,2635	3,0	-12,9	0,02
0,6095	2,1	0,3013	3,0	-17,4	0,07
0,6813	3,0	0,3358	3,0	-21,7	0,15
0,7492	3,5	0,3682	3,0	-25,7	0,18
0,8602	3,9	0,4207	3,0	-31,6	0,20
0,8881	4,3	0,4338	3,1	-32,5	0,22
1,0511	4,9	0,5100	3,1	-44,0	0,25
1,1399	5,1	0,2131	3,1	-86,3	0,25
1,8429	6,0	0,3290	3,2	-155,7	0,30

Las incertidumbres estándar $u(T) = \pm 0,01$ K, $u(P) = \pm 1$ hPa.

Tabla B-4. Asignación de número de grupos presentes en cada molécula de soluto A y B según el modelo SWAG.

	nA CH ₂	nA CHOH	nA CHNH ₂	nB CH ₂	nB CHOH	nB CHNH ₂
3-amino-1-propanol	2	1	1	2	1	1
(RS)-2-amino-1-propanol	2	1	1	2	1	1
(RS)-3-amino-1,2-propanodiol	1	2	1	1	2	1
1,3-diamino-2-propanol	1	1	2	1	1	2
(R)-2-amino-1-propanol	2	1	1	2	1	1
(S)-2-amino-1-propanol	2	1	1	2	1	1

Tabla B-5. Factores para cada término resultado de cada interacción de los grupos de la molécula A con la molécula B según el modelo SWAG.

	CH ₂ -CH ₂	CH ₂ -CHOH	CH ₂ -CHNH ₂	CHOH-CHOH	CHOH-CHNH ₂	CHNH ₂ -CHNH ₂
3-amino-1-propanol	4	4	4	1	2	1
(RS)-2-amino-1-propanol	4	4	4	1	2	1
(RS)-3-amino-1,2-propanodiol	1	4	2	4	4	1
1,3-diamino-2-propanol	1	2	4	1	4	4
(R)-2-amino-1-propanol	4	4	4	1	2	1
(S)-2-amino-1-propanol	4	4	4	1	2	1

C. Anexo: Propiedades volumétricas

Tabla C-1: Densidades ρ , velocidad del sonido ν , volumen molar aparente V_ϕ y compresibilidad molar aparente κ_ϕ de mezclas binarias de 3-amino-1-propanol desde $T = 293,15$ a $308,15$ K a 75 kPa.

m / $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$	ρ / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	ν / $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	V_ϕ / $\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	κ_ϕ / $\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\text{GPa}^{-1}$
<i>293,15 K</i>				
0	0,99820	1482,34	-----	-----
0,08430	0,99825	1486,53	74,68	3,12
0,11000	0,99827	1487,80	74,67	3,09
0,27279	0,99838	1495,89	74,59	2,92
0,30032	0,99840	1497,25	74,58	2,88
0,44030	0,99851	1504,21	74,52	2,73
0,48912	0,99856	1506,63	74,49	2,68
0,82473	0,99892	1523,30	74,32	2,31
<i>298,15 K</i>				
0	0,99704	1496,69	-----	-----
0,08430	0,99709	1500,65	74,78	5,00
0,11000	0,99710	1501,85	74,78	4,98
0,27279	0,99720	1509,50	74,73	4,81
0,30032	0,99722	1510,79	74,72	4,79
0,44030	0,99732	1517,36	74,68	4,65
0,48912	0,99735	1519,65	74,67	4,60
0,82473	0,99764	1535,41	74,57	4,28

Tabla C-1: (Continuación)

m / mol·kg ⁻¹	ρ / g·cm ⁻³	ν / m·s ⁻¹	V_ϕ / cm ³ ·mol ⁻¹	κ_ϕ / cm ³ ·mol ⁻¹ ·GPa ⁻¹
<i>303,15 K</i>				
0	0,99565	1509,13	---	---
0,08430	0,99568	1512,71	75,01	7,93
0,11000	0,99569	1513,79	75,00	7,90
0,27279	0,99577	1520,70	74,96	7,74
0,30032	0,99579	1521,87	74,95	7,71
0,44030	0,99587	1527,80	74,91	7,57
0,48912	0,99590	1529,87	74,90	7,52
0,82473	0,99613	1544,11	74,80	7,19
<i>308,15 K</i>				
0	0,99403	1519,81	-----	-----
0,08430	0,99405	1523,06	75,29	10,37
0,11000	0,99406	1524,05	75,28	10,34
0,27279	0,99412	1530,33	75,23	10,17
0,30032	0,99413	1531,39	75,22	10,14
0,44030	0,99419	1536,79	75,18	10,00
0,48912	0,99421	1538,67	75,16	9,94
0,82473	0,99442	1551,61	75,06	9,60

$u(P) = 1$ kPa; $u(T) = 0,01$ K; $u(m) = 4 \cdot 10^{-4}$ mol·kg⁻¹; $u(\rho) = 1 \cdot 10^{-3}$ kg·m⁻³ $u(\nu) = 0,3$ m·s⁻¹; $u(V_\phi) = 7 \cdot 10^{-2}$ cm³·mol⁻¹ (max); $u(\kappa_\phi) = 0,3$ cm³·mol⁻¹·GPa⁻¹ (max).

Tabla C-2: Densidades ρ , velocidad del sonido v , volumen molar aparente V_ϕ y compresibilidad molar aparente κ_ϕ de mezclas binarias de (RS)-2-amino-1-propanol desde T = 293,15 a 308,15 K a 75kPa.

m / mol·kg ⁻¹	ρ / g·cm ⁻³	v / m·s ⁻¹	V_ϕ / cm ³ ·mol ⁻¹	κ_ϕ / cm ³ ·mol ⁻¹ ·GPa ⁻¹
<i>293,15 K</i>				
0,00000	0,998203	1482,34	-----	-----
0,05776	0,998217	1485,34	75,00	2,00
0,18796	0,998254	1492,11	74,97	1,88
0,28011	0,998285	1496,90	74,94	1,80
0,48749	0,998368	1507,68	74,89	1,62
0,87550	0,998572	1527,86	74,79	1,29
0,93634	0,998610	1531,02	74,78	1,23
1,43564	0,998981	1556,98	74,64	0,83
<i>298,15 K</i>				
0,00000	0,997043	1496,69		
0,05776	0,997051	1499,45	75,19	4,91
0,18796	0,997074	1505,66	75,16	4,79
0,28011	0,997094	1510,06	75,15	4,70
0,48749	0,997149	1519,96	75,10	4,51
0,87550	0,997294	1538,49	75,02	4,17
0,93634	0,997322	1541,39	75,01	4,12
1,43564	0,997597	1565,23	74,90	3,69
<i>303,15 K</i>				
0	0,995645	1509,13	-----	-----
0,05776	0,995649	1511,68	75,37	7,22
0,18796	0,995662	1517,44	75,35	7,10
0,28011	0,995674	1521,51	75,33	7,01
0,48749	0,995709	1530,67	75,30	6,83
0,87550	0,995805	1547,82	75,24	6,48
0,93634	0,995824	1550,51	75,23	6,43
1,43564	0,996017	1572,58	75,15	6,01
2,17114	0,996425	1605,08	75,02	5,42

Tabla C-2: (Continuación)

m / mol·kg ⁻¹	ρ / g·cm ⁻³	ν / m·s ⁻¹	V_ϕ / cm ³ ·mol ⁻¹	κ_ϕ / cm ³ ·mol ⁻¹ ·GPa ⁻¹
308,15 K				
0	0,994029	1519,81	-----	-----
0,05776	0,994033	1522,16	75,49	9,30
0,18796	0,994046	1527,47	75,47	9,18
0,28011	0,994057	1531,23	75,46	9,09
0,48749	0,994089	1539,68	75,43	8,91
0,87550	0,994178	1555,49	75,38	8,57
0,93634	0,994195	1557,97	75,37	8,51
1,43564	0,994369	1578,32	75,30	8,09
2,17114	0,994733	1608,30	75,18	7,49

$u(P) = 1$ kPa; $u(T) = 0,01$ K; $u(m) = 4 \cdot 10^{-4}$ mol·kg⁻¹; $u(\rho) = 1 \cdot 10^{-3}$ kg·m⁻³ $u(\nu) = 0,3$ m·s⁻¹; $u(V_\phi) = 7 \cdot 10^{-2}$ cm³·mol⁻¹ (max); $u(\kappa_\phi) = 0,3$ cm³·mol⁻¹·GPa⁻¹ (max).

Tabla C-3: Densidades ρ , velocidad del sonido ν , volumen molar aparente V_ϕ y compresibilidad molar aparente κ_ϕ de mezclas binarias de (RS)-3-amino-1,2-propanodiol desde $T = 293,15$ a $308,15$ K a 75 kPa.

m / $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$	ρ / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	ν / $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	V_ϕ / $\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	κ_ϕ / $\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\text{GPa}^{-1}$
<i>293,15 K</i>				
0	0,9982030	1482,34	----	----
0,04471	0,9989250	1484,37	75,02	-1,21
0,09210	0,9996850	1486,52	75,01	-1,23
0,27335	1,0025510	1494,76	74,98	-1,29
0,46304	1,0054780	1503,37	74,96	-1,36
0,51289	1,0062350	1505,64	74,95	-1,37
0,64905	1,0082760	1511,82	74,94	-1,42
0,70022	1,0090330	1514,14	74,94	-1,43
0,85842	1,0113410	1521,33	74,93	-1,47
1,16888	1,0157190	1535,43	74,92	-1,55
<i>298,15 K</i>				
0,00000	0,99704	1496,69	----	----
0,04471	0,99775	1498,59	75,30	0,93
0,09210	0,99851	1500,61	75,29	0,91
0,27335	1,00134	1508,34	75,26	0,83
0,46304	1,00423	1516,42	75,23	0,75
0,51289	1,00498	1518,54	75,22	0,73
0,64905	1,00699	1524,34	75,21	0,68
0,70022	1,00774	1526,52	75,20	0,66
0,85842	1,01002	1533,26	75,19	0,60
1,16888	1,01435	1546,49	75,18	0,51

Tabla C-3: (Continuación)

m / mol·kg ⁻¹	ρ / g·cm ⁻³	ν / m·s ⁻¹	V_ϕ / cm ³ ·mol ⁻¹	κ_ϕ / cm ³ ·mol ⁻¹ ·GPa ⁻¹
<i>303,15 K</i>				
0	0,995650	1509,13	----	----
0,04471	0,996350	1510,93	75,61	2,75
0,0921	0,997090	1512,83	75,6	2,73
0,27335	0,999880	1520,11	75,57	2,64
0,46304	1,002730	1527,72	75,54	2,55
0,51289	1,003460	1529,72	75,54	2,53
0,64905	1,005450	1535,19	75,52	2,47
0,70022	1,006190	1537,24	75,52	2,45
0,85842	1,008440	1543,6	75,5	2,38
1,16888	1,012710	1556,06	75,49	2,27
<i>308,15 K</i>				
0	0,99403	1519,81	----	----
0,04471	0,99472	1521,50	75,92	4,4
0,09210	0,99545	1523,29	75,91	4,37
0,27335	0,99821	1530,14	75,87	4,27
0,46304	1,00102	1537,31	75,84	4,17
0,51289	1,00175	1539,20	75,83	4,14
0,64905	1,00372	1544,34	75,81	4,08
0,70022	1,00445	1546,28	75,8	4,05
0,85842	1,00668	1552,26	75,78	3,98
1,16888	1,01091	1563,99	75,75	3,84

$u(P) = 1$ kPa; $u(T) = 0,01$ K; $u(m) = 4 \cdot 10^{-4}$ mol·kg⁻¹; $u(\rho) = 1 \cdot 10^{-3}$ kg·m⁻³ $u(\nu) = 0,3$ m·s⁻¹; $u(V_\phi) = 7 \cdot 10^{-2}$ cm³·mol⁻¹ (max); $u(\kappa_\phi) = 0,3$ cm³·mol⁻¹·GPa⁻¹ (max).

Tabla C-4: Densidades ρ , velocidad del sonido ν , volumen molar aparente V_ϕ y compresibilidad molar aparente κ_ϕ de mezclas binarias de 1,3-diamino-2-propanol desde T = 293,15 a 308,15 K a 75kPa.

m / mol·kg ⁻¹	ρ / g·cm ⁻³	ν / m·s ⁻¹	V_ϕ / cm ³ ·mol ⁻¹	κ_ϕ / cm ³ ·mol ⁻¹ ·GPa ⁻¹
<i>293,15 K</i>				
0,00000	0,99820	1482,34	-----	-----
0,19604	1,00034	1492,92	79,19	-2,29
0,48183	1,00336	1508,35	79,14	-2,44
0,79849	1,00658	1525,44	79,10	-2,59
0,83293	1,00692	1527,30	79,10	-2,60
1,03226	1,00886	1538,06	79,08	-2,69
1,16037	1,01009	1544,97	79,07	-2,74
1,59563	1,01408	1568,47	79,04	-2,89
1,64587	1,01452	1571,18	79,04	-2,91
<i>298,15 K</i>				
0	0,99704	1496,69		
0,19604	0,99914	1506,59	79,45	0,28
0,48183	1,00211	1521,02	79,41	0,11
0,79849	1,00527	1537,01	79,38	-0,06
0,83293	1,00560	1538,75	79,37	-0,08
1,03226	1,00751	1548,81	79,36	-0,17
1,16037	1,00871	1555,28	79,35	-0,23
1,59563	1,01261	1577,26	79,34	-0,42
1,64587	1,01305	1579,80	79,34	-0,44
0	0,99704	1496,69		
<i>303,15 K</i>				
0	0,99565	1509,13	-----	-----
0,19604	0,99771	1518,46	79,71	2,36
0,48183	1,00064	1532,05	79,67	2,17
0,79849	1,00374	1547,11	79,64	1,98
0,83293	1,00407	1548,75	79,64	1,97
1,03226	1,00595	1558,23	79,62	1,86
1,16037	1,00713	1564,33	79,61	1,79
1,59563	1,01097	1585,03	79,61	1,58
1,64587	1,01140	1587,42	79,61	1,55

Tabla C-6: Valores de ajuste de la ecuación lineal para la compresibilidad molar aparente en función de la concentración $\kappa_\phi = \beta_1 m + \beta_0$; donde $\beta_0 = \kappa_\phi^\infty$

	3-Amino-1-propanol				(RS) 2-amino-1-propanol			
T / K	293,15	298,15	303,15	308,15	293,15	298,15	303,15	308,15
β_1	-1,0975	-0,9726	-0,9982	-1,0412	-0,8251	-0,8558	-0,8523	-0,8551
β_0	3,21	5,08	8,01	10,46	2,03	4,94	7,25	9,33
R ²	1,000	0,999	0,999	1,000	0,999	0,9992	0,9993	0,9994
	(RS)-3-amino-1,2-propanediol				1,3-Diamino-2-propanol			
T / K	293,15	298,15	303,15	308,15	293,15	298,15	303,15	308,15
β_1	-0,3085	-0,3842	-0,4355	-0,5003	0,4157	-0,4909	-0,5456	-0,5814
β_0	-1,21	0,94	2,76	4,41	-2,24	0,35	2,44	4,24
R ²	0,991	0,994	0,996	0,997	0,993	0,995	0,996	0,997

D. Anexo: Tensión superficial

Tabla D-1: Tensión superficial y presión superficial de 3-amino-1-propanol a temperatura de 298,15 a 308,15 K

x_1	x_2	σ / mN m^{-1}	π / mN m^{-1}	σ / mN m^{-1}	π / mN m^{-1}
		293,15		298,15	
1,0000	0,0000	72,58	0,0	71,81	0,0
0,9000	0,1000	61,41	11,2	61,02	10,8
0,8004	0,1996	57,42	15,2	57,01	14,8
0,7005	0,2995	54,64	17,9	54,26	17,5
0,6007	0,3993	52,64	19,9	52,33	19,5
0,5012	0,4988	51,07	21,5	50,79	21,0
0,4133	0,5867	49,94	22,6	49,48	22,3
0,2122	0,7878	47,72	24,9	47,31	24,5
0,0000	1,0000	46,27	26,3	45,87	25,9
		303,15		308,15	
1,0000	0,0000	71,04	0,00	70,23	0,00
0,9000	0,1000	60,49	10,5	60,04	10,2
0,8004	0,1996	56,49	14,5	56,08	14,1
0,7005	0,2995	53,74	17,3	53,30	16,9
0,6007	0,3993	51,97	19,1	51,55	18,7
0,5012	0,4988	50,48	20,6	50,08	20,1
0,4133	0,5867	48,99	22,0	48,62	21,6
0,2122	0,7878	47,16	23,9	46,45	23,8
0,0000	1,0000	45,51	25,5	45,21	25,0

$u(P) = 1 \text{ kPa}$; $u(T) = 0,01 \text{ K}$; $u(x) = 1 \cdot 10^{-4}$; $u(\sigma) = 6 \cdot 10^{-2} \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ $u(\pi) = 6 \cdot 10^{-2} \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$

Tabla D-2: Tensión superficial y presión superficial de (RS)-2-amino-1-propanol a temperatura de 298,15 a 308,15 K

x_1	x_2	σ / mN m ⁻¹	π / mN m ⁻¹	σ / mN m ⁻¹	π / mN m ⁻¹
		<i>293,15</i>		<i>298,15</i>	
1,0000	0,0000	72,58	0,0	71,84	0,0
0,9005	0,0995	54,24	18,3	53,76	18,1
0,7643	0,2357	47,29	25,3	46,95	24,9
0,6663	0,3337	44,82	27,8	44,54	27,3
0,5043	0,4957	41,53	31,1	41,25	30,6
0,3929	0,6071	40,47	32,1	40,22	31,6
0,2857	0,7143	39,40	33,2	39,01	32,8
0,1196	0,8804	37,92	34,7	37,57	34,3
0,0000	1,0000	37,06	35,5	36,91	34,9
		<i>303,15</i>		<i>308,15</i>	
1,0000	0,0000	71,07	0,00	70,35	0,00
0,9005	0,0995	53,26	17,8	52,77	17,6
0,7643	0,2357	46,52	24,5	46,06	24,3
0,6663	0,3337	44,18	26,9	43,87	26,5
0,5043	0,4957	40,91	30,2	40,65	29,7
0,3929	0,6071	39,88	31,2	39,61	30,7
0,2857	0,7143	38,73	32,3	38,41	31,9
0,1196	0,8804	37,26	33,8	36,94	33,4
0,0000	1,0000	36,59	34,5	36,38	34,0

$$u(P) = 1 \text{ kPa}; u(T) = 0,01 \text{ K}; u(x) = 1 \cdot 10^{-4}; u(\sigma) = 6 \cdot 10^{-2} \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1} u(\pi) = 6 \cdot 10^{-2} \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$$

Tabla D-3: Tensión superficial y presión superficial de (RS)-1,3-diamino-2-propanol
a temperatura de 298,15 a 308,15 K

x_1	x_2	σ / mN m^{-1}	π / mN m^{-1}	σ / mN m^{-1}	π / mN m^{-1}
		<i>293,15</i>		<i>298,15</i>	
1,0000	0,0000	72,58	0,00	71,84	0,00
0,8055	0,1945	69,40	3,19	68,70	3,14
0,6736	0,3264	68,28	4,30	67,72	4,12
0,6104	0,3896	68,46	4,12	67,64	4,20
0,4364	0,5636	67,34	5,24	66,72	5,11
0,3601	0,6399	67,00	5,58	66,10	5,74
0,2172	0,7828	65,59	6,99	65,02	6,82
0,0000	1,0000	66,07	6,51	65,01	6,83
		<i>303,15</i>		<i>308,15</i>	
1,0000	0,0000	71,19	0,00	70,41	0,00
0,8055	0,1945	68,10	3,09	67,61	2,80
0,6736	0,3264	67,12	4,07	66,61	3,80
0,6104	0,3896	66,91	4,28	65,88	4,53
0,3601	0,6399	65,86	5,33	65,08	5,33
0,4364	0,5636	65,08	6,11	64,19	6,22
0,2172	0,7828	64,68	6,51	64,23	6,18

$$u(P) = 1 \text{ kPa}; u(T) = 0,01 \text{ K}; u(x) = 1 \cdot 10^{-4}; u(\sigma) = 6 \cdot 10^{-2} \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1} u(\pi) = 6 \cdot 10^{-2} \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$$

Bibliografía

- [1] P. Ball, “Water is an active matrix of life for cell and molecular biology,” *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 114, no. 51, p. 201703781, 2017.
- [2] M. F. Chaplin, “A proposal for the structuring of water,” *Biophys. Chem.*, vol. 83, no. 3, pp. 211–221, 2000.
- [3] F. Franks, *A Matrix of life*, 2nd ed. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2000.
- [4] F. Franks, *Water in Crystalline Hydrates Aqueous Solutions of Simple Nonelectrolytes*, Vol 2. New York: Plenum Press, 1973.
- [5] B. Bagchi, *Water in Biological and Chemical Processes From Structure and Dynamics to Function*. Cambridge, United Kingdom: Cambridge University Press, 2013.
- [6] J. L. Finney, “Water? What’s so special about it?,” *Philos. Trans. R. Soc. B Biol. Sci.*, vol. 359, no. 1448, pp. 1145–1165, 2004.
- [7] D. Eisenberg and W. Kauzmann, *The Structure and Properties of Water*. New York: Oxford University Press, 2006.
- [8] F. Franks, *Water: A Comprehensive Treatise” The Physics and Physical Chemistry of Water*, Vol 1. New York: Plenum Press, 1972.
- [9] A. Ben-Naim, *Molecular Theory of Water and Aqueous Solutions*. Singapore: World Scientific Publishing Co., 2009.

-
- [10] A. Ben-Naim, *Solvation Thermodynamics*. New York: Springer Science+ Business Media, 1987.
- [11] N. A. Chumaeviskii and M. N. Rodnikova, "Some peculiarities of liquid water structure," *J. Mol. Liq.*, vol. 106, no. 2–3, pp. 167–177, 2003.
- [12] J. M. Prausnitz, R. N. Linchtenthaler, and G. D. A. A, "Termodinámica Molecular De Los Equilibrios De Fases." p. 728, 2000.
- [13] W. G. McMillan and J. E. Mayer, "The statistical thermodynamics of multicomponent systems," *J. Chem. Phys.*, vol. 13, no. 7, pp. 276–305, 1945.
- [14] J. J. Savage and 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. Solution Chem.*, vol. 5, no. 10, pp. 733–750, 1976.
- [15] R. H. Wood, B. Y. Okamoto, and P. T. Thompson, "Freezing Points of Aqueous Alcohols. Free Energy of Interaction of the CHOH, CH₂, CONH and C=C Functional Groups in Dilute Aqueous Solutions," *J. Chem. Soc. Faraday I*, vol. 74, pp. 1990–2007, 1978.
- [16] R. H. Wood and L. H. Hiltzik, "Enthalpies of dilution of aqueous solutions of formamide, acetamide, propionamide, and N,N-dimethylformamide," *J. Solution Chem.*, vol. 9, no. 1, pp. 45–57, 1980.
- [17] I. R. Tasker and R. H. Wood, "Enthalpies of dilution of aqueous systems containing hexamethylenetetramine and other nonelectrolytes," *J. Solution Chem.*, vol. 11, no. 10, pp. 729–747, 1982.
- [18] I. R. Tasker and R. H. Wood, "Enthalpies of dilution of aqueous solutions of

- cyclohexanol, inositol, and mannitol,” *J. Phys. Chem.*, vol. 86, no. 20, pp. 4040–4045, 1982.
- [19] I. R. Tasker and R. H. Wood, “Enthalpy of dilution of aqueous systems containing S-trioxane and some amides. Analysis of the interaction of saccharides with amides in aqueous media,” *J. Solution Chem.*, vol. 11, no. 7, pp. 481–493, 1982.
- [20] S. Andini, G. Castronuovo, V. Elia, and L. Fasano, “Hydrophobic Interactions in the Aqueous Solutions of Alkan-1,2-diols,” *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, vol. 86, no. 21, pp. 3567–3571, 1990.
- [21] C. Cascella, G. Castronuovo, V. Elia, R. Sartorio, and S. Wurzbürger, “Hydrophobic Interactions of Alkanols,” *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, vol. 86, no. 1, pp. 85–88, 1990.
- [22] A. V. Plyasunov and E. L. Shock, “Group contribution values of the infinite dilution thermodynamic functions of hydration for aliphatic noncyclic hydrocarbons, alcohols, and ketones at 298.15 K and 0.1 MPa,” *J. Chem. Eng. Data*, vol. 46, no. 5, pp. 1016–1019, 2001.
- [23] M. Bloemendal and G. Somsen, “Solute-Solute Interactions in Non-aqueous Solvents. Enthalpic Interaction Coefficients of Substituted Acetamides Dissolved in N,N-Dimethylformamide,” *J. Solution Chem.*, vol. 12, no. 2, pp. 83–99, 1983.
- [24] M. Bloemendal and G. Somsen, “Enthalpic interaction coefficients of amides dissolved in N,N-dimethylformamide,” *J. Solution Chem.*, vol. 13, no. 4, pp. 281–295, 1984.
- [25] P. J. Cheek and T. H. Lilley, “The enthalpies of interaction of some amides with urea in water at 25°C,” *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, vol. 84, no. 6, pp. 1927–1940, 1988.

-
- [26] G. Barone and G. Castronuovo, "Excess enthalpies of ternary aqueous solutions of amides and ureas at 298.15 K," *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, vol. 84, no. 6, pp. 1919–1925, 1988.
- [27] T. H. Lilley and R. H. 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 the Dilute Aqueous Solutions," *J. Chem. Soc. Faraday I*, vol. 76, pp. 901–905, 1980.
- [28] W. Marczak, A. Heintz, and J. K. Lehmann, "Calorimetric investigations of hydrogen bonding in binary mixtures containing pyridine and its methyl-substituted derivatives. II. The dilute solutions of methanol and 2-methyl-2-propanol," *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 36, no. 7, pp. 575–582, 2004.
- [29] D. J. Hofmann, J. H. Butler, and P. P. Tans, "A new look at atmospheric carbon dioxide," *Atmos. Environ.*, vol. 43, no. 12, pp. 2084–2086, 2009.
- [30] M. L. Kijevčanin, V. D. Spasojević, S. P. Šerbanović, and B. D. Djordjević, "Densities, viscosities, and refractive indices of aqueous alkanolamine solutions as potential carbon dioxide removal reagents," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 58, no. 1, pp. 84–92, 2013.
- [31] H. Hoiland, "Partial Molar volumes, Expansibilities, and Compressibilities for Aqueous Alcohol Solution Between 5 °C and 40 °C." pp. 857–866, 1980.
- [32] C. M. Romero, M. S. Páez, and D. Pérez, "A comparative study of the volumetric properties of dilute aqueous solutions of 1-propanol, 1,2-propanediol, 1,3-propanediol, and 1,2,3-propanetriol at various temperatures," *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 40, no. 12, pp. 1645–1653, 2008.
- [33] C. M. Romero, M. S. Páez, J. C. Arteaga, M. A. Romero, and F. Negrete, "Effect of

- temperature on the volumetric properties of dilute aqueous solutions of 1,2-hexanediol, 1,5-hexanediol, 1,6-hexanediol, and 2,5-hexanediol,” *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 39, no. 8, pp. 1101–1109, 2007.
- [34] M. Fujisawa, M. Maeda, S. Takagi, and T. Kimura, “Enthalpies of Dilution of Mono-, Di- and Poly-Alcohols in Dilute Aqueous Solutions At 298.15 K,” *J. Therm. Anal.*, vol. 69, pp. 841–848, 2002.
- [35] F. Franks, M. Pedley, and D. Reid, “Solute Interactions in Dilute Aqueous Solutions,” *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, vol. 72, pp. 359–367, 1976.
- [36] C. M. Romero, M. S. Páez, and 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*, vol. 437, no. 1–2, pp. 26–29, 2005.
- [37] M. V. Kaulgud and K. J. Patil, “Volumetric and isentropic compressibility behavior of aqueous amine solutions. I,” *J. Phys. Chem.*, vol. 78, no. 7, pp. 714–717, 1974.
- [38] M. V. Kaulgud and K. J. Patil, “Volumetric and isentropic compressibility behavior of aqueous amine solutions. II,” *J. Phys. Chem.*, vol. 80, no. 2, pp. 138–143, 1976.
- [39] B. Hawrylak, K. Gracie, R. Palepu, K. Grade, and R. Palepu, “Thermodynamic properties of binary mixtures of butanediols with water,” *J. Solution Chem.*, vol. 27, no. 1, pp. 17–31, 1998.
- [40] S. K. Mehta, G. Ram, V. Kumar, and K. K. Bhasin, “Structural and interactional studies of homologous series of α,ω -alkanediols in N,N-dimethylformamide,” *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 39, no. 5, pp. 781–790, 2007.
- [41] M. Pagé, J.-Y. Huot, and C. Jolicoeur, “A comprehensive thermodynamic investigation of water–ethanolamine mixtures at 10, 25, and 40 °C,” *Can. J. Chem.*, vol. 71, no. 7, pp. 1064–1072, 1993.

-
- [42] H. Touhara, S. Okazaki, F. Okino, H. Tanaka, K. Ikari, and K. Nakanishi, "Thermodynamic properties of aqueous mixtures of hydrophilic compounds 2. Aminoethanol and its methyl derivatives," *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 14, no. 2, pp. 145–156, 1982.
- [43] Y. Maham, T. T. Teng, L. G. Hepler, and A. E. Mather, "Volumetric properties of aqueous solutions of monoethanolamine, mono- and dimethylethanolamines at temperatures from 5 to 80 °C I," *Thermochim. Acta*, vol. 386, no. 2, pp. 111–118, 2002.
- [44] X. Wang, K. Kang, W. Wang, and Y. Tian, "Volumetric properties of binary mixtures of 3-(methylamino)propylamine with water, N -methyldiethanolamine, N, N -dimethylethanolamine, and N, N -diethylethanolamine from (283.15 to 363.15) K," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 58, no. 12, pp. 3430–3439, 2013.
- [45] F. I. Chowdhury, S. Akhtar, M. A. Saleh, M. U. Khandaker, Y. M. Amin, and A. K. Arof, "Volumetric and viscometric properties of aqueous solutions of some monoalkanolamines," *J. Mol. Liq.*, vol. 223, pp. 299–314, 2016.
- [46] Y. Maham, T. T. Teng, L. G. Hepler, and A. E. Mather, "Densities, excess molar volumes, and partial molar volumes for binary mixtures of water with monoethanolamine, diethanolamine, and triethanolamine from 25 to 80°C," *J. Solution Chem.*, vol. 23, no. 2, pp. 195–205, 1994.
- [47] F.-Q. Zhang, H.-P. Li, M. Dai, and J.-P. Zhao, "Volumetric properties of binary mixtures of water with ethanolamine alkyl derivatives," *Thermochim. Acta*, vol. 254, pp. 347–357, 1995.
- [48] Y. Maham, T. T. Teng, A. E. Mather, and L. G. Hepler, "Volumetric properties of (water + diethanolamine) systems," *Can. J. Chem.*, vol. 73, pp. 1514–1519, 1995.

-
- [49] Z. Idris and D. A. Eimer, "Density Measurements of Unloaded and CO₂-Loaded 3-Amino-1-propanol Solutions at Temperatures (293.15 to 353.15) K," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 61, no. 1, pp. 173–181, 2016.
- [50] A. Henni, A. V. Rayer, S. Kadiwala, and K. Narayanaswamy, "Volumetric Properties, Viscosities, and Refractive Indices for Aqueous 1-Amino-2-Propanol (Monoisopropanolamine (MIPA)) Solutions from (298.15 to 343.15) K," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 55, no. 12, pp. 5562–5568, 2010.
- [51] S. E. Burke, B. Hawrylak, and R. Palepu, "Thermodynamic transfer functions at infinite dilution and clathrate formation of ethanolamines in water," *Thermochim. Acta*, vol. 345, no. 2, pp. 101–107, 2000.
- [52] A. E. Mather, C. Chan, Y. Maham, and C. Mathonat, "Densities and volumetric properties of the aqueous solutions of 2-amino-2-methyl-1-propanol, n-butyl-diethanolamine and n-propylethanolamine at temperatures from 298.15 to 353.15 K," *Fluid Phase Equilib.*, vol. 198, no. 2, pp. 239–250, 2002.
- [53] S. Chen, L. Zhang, Y. Zhang, S. Chen, and J. Chen, "Density and viscosity of monoethylethanolamine + H₂O and monoethylethanolamine + diethylethanolamine solutions for CO₂ capture," *Thermochim. Acta*, vol. 642, pp. 52–58, 2016.
- [54] S. Cabani and V. Mollica, "Volume Changes in the Proton Ionization of Amines in Water. 2. Amino Alcohols, Amino Ethers, and Diamines," *J. Ph.*, vol. 81, no. 10, pp. 987–993, 1977.
- [55] Y. Maham, A. E. Mather, and L. G. Hepler, "Excess molar enthalpies of (Water + Alkanolamine) systems and some thermodynamic calculations," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 42, no. 5, pp. 988–992, 1997.
- [56] C. Mathonat, Y. Maham, A. E. Mather, and L. G. Hepler, "Excess Molar

- Enthalpies of (Water + Monoalkanolamine) Mixtures at 298.15 K and 308.15 K,” *J. Chem. Eng. Data*, vol. 42, no. 5, pp. 993–995, 1997.
- [57] Y. Maham, A. E. Mather, and C. Mathonat, “Excess properties of (alkyldiethanolamine+ H₂O) mixtures at temperatures from (298.15 to 338.15) K,” *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 32, no. 2, pp. 229–236, 2000.
- [58] M. Mundhwa and A. Henni, “Molar excess enthalpy (H_{mE}) for various {alkanolamine (1) + water (2)} systems at T = (298.15, 313.15, and 323.15) K,” *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 39, no. 11, pp. 1439–1451, 2007.
- [59] G. Castronuovo, V. Elia, M. R. Tranchino, and F. Velleca, “The role of preferential interactions between similar domains in determining the behavior of aqueous solutions of aminoalkanols. A microcalorimetric study,” *Thermochim. Acta*, vol. 313, no. 2, pp. 125–130, 1998.
- [60] H. Liang, X. Hu, G. Fang, S. Shao, A. Guo, and Z. Guo, “Pairwise Interaction Enthalpies of Enantiomers of b-Amino Alcohols in DMSO+H₂O Mixtures at 298.15K,” *Chirality*, vol. 24, pp. 374–385, 2012.
- [61] E. B. Rinker, D. W. Oelschlager, A. T. Colussi, K. R. Henry, and O. C. Sandall, “Viscosity, Density, and Surface Tension of Binary Mixtures of Water and N-Methyldiethanolamine and Water and Diethanolamine and Tertiary Mixtures of These Amines with Water over the Temperature Range 20–100°C,” *J. Chem. Eng. Data*, vol. 39, no. 2, pp. 392–395, 1994.
- [62] G. Vázquez, E. Alvarez, R. Rendo, E. Romero, and J. M. Navaza, “Surface tension of aqueous solutions of diethanolamine and triethanolamine from 25°C to 50°C,” *J. Chem. Eng. Data*, vol. 41, no. 4, pp. 806–808, 1996.
- [63] G. Vázquez, E. Alvarez, J. M. Navaza, R. Rendo, and E. Romero, “Surface tension

- of binary mixtures of water + monoethanolamine and water + 2-amino-2-methyl-1-propanol and tertiary mixtures of these amines with water from 25 °C to 50 °C,” *J. Chem. Eng. Data*, vol. 42, no. 1, pp. 57–59, 1997.
- [64] E. Alvarez, R. Rendo, B. Sanjurjo, M. Sánchez-Vilas, and J. M. Navaza, “Surface Tension of Binary Mixtures of Water + N -Methyldiethanolamine and Ternary Mixtures of This Amine and Water with Monoethanolamine, Diethanolamine, and 2-Amino-2-methyl-1-propanol from 25 to 50 °C,” *J. Chem. Eng. Data*, vol. 43, no. 1, pp. 1027–1029, 1998.
- [65] J. Aguila-Hernández, A. Trejo, and J. Gracia-Fadrique, “Surface tension of aqueous solutions of alkanolamines: Single amines, blended amines and systems with nonionic surfactants,” *Fluid Phase Equilib.*, vol. 185, no. 1–2, pp. 165–175, 2001.
- [66] A. Muhammad, M. I. A. Mutalib, C. D. Wilfred, T. Murugesan, and A. Shafeeq, “Viscosity, refractive index, surface tension, and thermal decomposition of aqueous N-methyldiethanolamine solutions from (298.15 to 338.15) K,” *J. Chem. Eng. Data*, vol. 53, no. 9, pp. 2226–2229, 2008.
- [67] A. Blanco, A. García-Abuín, D. Gómez-Díaz, and J. M. Navaza, “Density, Speed of Sound, Viscosity and Surface Tension of 3-Dimethylamino-1-propylamine + Water, 3-Amino-1-propanol + 3-Dimethylamino-1-propanol, and (3-Amino-1-propanol + 3-Dimethylamino-1-propanol) + Water from T = (293.15 to 323.15) K,” *J. Chem. Eng. Data*, vol. 62, pp. 2272–2279, 2017.
- [68] C. M. Romero and M. S. Paéz, “Surface tension of aqueous solutions of alcohol and polyols at 298.15 K,” *Phys. Chem. Liq.*, vol. 44, no. 1, pp. 61–65, 2006.
- [69] G. Vazquez, E. Alvarez, and J. M. Navaza, “Surface Tension of Alcohol + Water from 20 to 50 °C,” *J. Chem. Eng. Data*, vol. 40, no. 3, pp. 611–614, 1995.

-
- [70] K. A. Connors and J. L. Wright, "Dependence of Surface Tension on Composition of Binary Aqueous-Organic Solutions," *Anal. Chem.*, vol. 61, no. 3, pp. 194–198, 1989.
- [71] N. Shardt and J. A. W. Elliott, "Model for the Surface Tension of Dilute and Concentrated Binary Aqueous Mixtures as a Function of Composition and Temperature," *Langmuir*, vol. 33, no. 41, pp. 11077–11085, 2017.
- [72] J. Gracia-Fadrique, P. Brocos, A. Piñero, and A. Amigo, "Activity coefficients at infinite dilution from surface tension data," *Langmuir*, vol. 18, no. 9, pp. 3604–3608, 2002.
- [73] J. Gracia-Fadrique, J. Viades-Trejo, and A. Amigo, "Activity coefficients at infinite dilution for surfactants," *Fluid Phase Equilib.*, vol. 250, no. 1–2, pp. 158–164, 2006.
- [74] J. Gracia-Fadrique, P. Brocos, Á. Piñero, and A. Amigo, "A proposal for the estimation of binary mixture activity coefficients from surface tension measurements throughout the entire concentration range," *Fluid Phase Equilib.*, vol. 260, no. 2, pp. 343–353, 2007.
- [75] J. Viades-Trejo and J. Gracia-Fadrique, "A new surface equation of state. Hydrophobic-hydrophilic contributions to the activity coefficient," *Fluid Phase Equilib.*, vol. 264, no. 1–2, pp. 12–17, 2008.
- [76] P. Atkins and J. De Paula, *Physical Chemistry*, Ninth Edit. New York: Oxford University Press, 2010.
- [77] S. Goldman, "The effect of three-body dispersion forces in liquids on solubilities and related functions," *J. Chem. Phys.*, vol. 69, no. 8, pp. 3775–3781, 1978.
- [78] A. Kreglewski, K. N. Marsh, and K. R. Hall, "A simple relation for the excess

- functions of nonrandom mixtures,” *Fluid Phase Equilib.*, vol. 21, no. 1–2, pp. 25–37, 1985.
- [79] C.-A. Hwang, J. C. Holste, K. R. Hall, and G. A. Mansoori, “A simple relation to predict or to correlate the excess functions of multicomponent mixtures,” *Fluid Phase Equilib.*, vol. 62, no. 3, pp. 173–189, Jan. 1991.
- [80] Y. Lu, X. Wang, G. Su, and J. Lu, “Calorimetric and volumetric studies of the interactions of formamide with alkan-1-ol in water at 298.15 K,” *Thermochim. Acta*, vol. 406, no. 1–2, pp. 233–239, 2003.
- [81] Y. Lu, Y. Han, M. Liu, Q. Cheng, X. Lou, and J. Lu, “Enthalpic and volumetric studies of the interactions of propionamide in aqueous carboxylic acid solutions at 298.15 K,” *Thermochim. Acta*, vol. 416, no. 1–2, pp. 65–70, 2004.
- [82] J. E. Desnoyers, G. Perron, L. Von Av, and J. Morel, “Enthalpies of the Urea-tert-Butanol-Water System at 25°C,” vol. 5, no. 9, pp. 631–632, 1976.
- [83] C. M. Romero, M. S. Páez, and 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*, vol. 437, no. 1–2, pp. 26–29, 2005.
- [84] L. Giraldo, J. C. Moreno, and A. Gómez, “Desarrollos Instrumentales en Microcalorimetría de conducción de Calor,” *Rev. Colomb. Química*, vol. 24, no. I, pp. 57–68, 1995.
- [85] I. Wadsö, “Trends in isothermal microcalorimetry,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 26, no. 3, p. 79, 1997.
- [86] I. Wadsö, “Isothermal microcalorimetry near ambient temperature: An overview and discussion,” *Thermochim. Acta*, vol. 294, no. 1, pp. 1–11, 1997.

-
- [87] I. Wadsö, "Needs for standards in isothermal microcalorimetry," *Thermochim. Acta*, vol. 347, no. 1–2, pp. 73–77, 2000.
- [88] L. D. Hansen, "Toward a standard nomenclature for calorimetry," *Thermochim. Acta*, vol. 371, no. 1–2, pp. 19–22, 2001.
- [89] L. D. Hansen and R. M. Hart, "The art of calorimetry," *Thermochim. Acta*, vol. 417, no. 2, pp. 257–273, 2004.
- [90] B. N. Taylor and C. E. Kuyatt, "Guidelines for Evaluating and Expressing the Uncertainty of NIST Measurement Results," *NIST Technical Note*. U.S. Government Printing Office, Washington, p. 20, 1994.
- [91] C. M. Romero, Y. P. Cruz, and S. Perez-Casas, "Enthalpies of dilution of amino alcohols in aqueous solutions at 298.15 K," *Thermochim. Acta*, vol. 684, no. February 2019, p. 178490, 2020.
- [92] G. Borghesani, R. Pedriali, F. Pulidori, and I. Scaroni, "Solute-solute-solvent interactions in dilute aqueous solutions. Microcalorimetric study of isomeric butanediols," *J. Solution Chem.*, vol. 15, no. 5, pp. 397–408, 1986.
- [93] W. Dimmling and E. Lange, "Verdunnungs- und Lösungswarmen von n-Propylalkohol und iso-Propylalkohol in Wasser bei 25 °C," *Zeitschrift für Elektrochemie*, vol. 55, no. 4, pp. 322–327, 1951.
- [94] H. Liang, X. Hu, G. Fang, S. Shao, A. Guo, and Z. Guo, "Pairwise interaction enthalpies of enantiomers of β -amino alcohols in DMSO + H₂O mixtures at 298.15 K," *Chirality*, vol. 24, no. 5, pp. 374–385, 2012.
- [95] I. R. Tasker and R. H. Wood, "Enthalpies of Dilution of Aqueous Solutions of Cyclohexanol, Inositol, and Mannitol," *J. Phys. Chem.*, vol. 86, pp. 4040–4045,

- 1982.
- [96] G. Borghesani, R. Pedriali, and F. Pulidori, "Solute-solute-solvent interactions in dilute aqueous solutions of aliphatic diols. Excess enthalpies and gibbs free energies," *J. Solution Chem.*, vol. 18, no. 3, pp. 289–300, 1989.
- [97] M. Fujisawa, M. Maeda, S. Takagi, and T. Kimura, "Enthalpies of dilution of mono-, di- and poly-alcohols in dilute aqueous solutions at 298.15 K," *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 69, no. 3, pp. 841–848, 2002.
- [98] G. Perron and J. E. Desnoyers, "Heat capacities and volumes of interaction between mixtures of alcohols in water at 298. 5 K," *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 13, pp. 1105–1121, 1981.
- [99] F. Franks and M. Pedley, "Solute Interactions in Dilute Aqueous Solutions," *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, vol. 79, pp. 2249–2260, 1983.
- [100] W. Dimmling and E. Lange, "Heats of dilution and solution of n-propyl alcohol and isopropyl alcohol in water at 25°C," *Z. Elektrochem*, vol. 55, p. 322, 1951.
- [101] R. B. Cassel and R. H. Wood, "Heat of mixing aqueous nonelectrolytes at constant molality. Sucrose, urea, and glycine," *J. Phys. Chem.*, vol. 78, no. 24, pp. 2465–2469, 1974.
- [102] L. G. Soldi, Y. Marcus, M. J. Blandamer, and P. M. Cullis, "Titration calorimetric determination of the pairwise interaction parameters of glycerol, D-threitol, mannitol, and D-glucitol in dilute aqueous solutions," *J. Solution Chem.*, vol. 24, no. 3, pp. 201–209, 1995.
- [103] E. Lange and K. Möhring, "Integrale Verdünnungswärmen einiger Nichteletkrolyte in Wasser und Octamethyltetrasiloxan bei kleinen Konzentrationen," *Z. Elektrochem*, vol. 57, no. 8, pp. 660–662, 1953.

-
- [104] J. Sedlbauer and P. Jakubu, "Application of group additivity approach to polar and polyfunctional aqueous solutes," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 47, no. 15, pp. 5048–5062, 2008.
- [105] S. Cabani, P. Gianni, V. Mollica, and L. Lepori, "Group Contributions to the Thermodynamic Properties of Non-Ionic Organic Solutes in Dilute Aqueous Solution," *J. Solution Chem.*, vol. 10, no. 8, pp. 563–595, 1981.
- [106] S. Cabani, V. Mollica, L. Lepori, and S. T. Lobo, "Volume changes in the proton ionization of amines in water. 2. Amino alcohols, amino ethers, and diamines," *J. Phys. Chem.*, vol. 81, no. 10, pp. 987–993, 1977.
- [107] H. Wood, Robert and L. H. Hiltzik, "Enthalpies of dilution of aqueous solutions of formamide, acetamide, propionamide, and N,N-dimethylformamide," *J. Solution Chem.*, vol. 9, no. 1, pp. 45–57, 1980.
- [108] C. M. Romero, I. Lamprecht, and M. E. Gonzalez, "Enthalpy of dilution of aliphatic amides in aqueous solutions at temperatures between 293.15K and 308.15K," *Thermochim. Acta*, vol. 488, pp. 49–53, 2009.
- [109] I. M. Klotz, *Chemical Thermodynamics - Basic Theory and Methods*. New York: W. A. Benjamin Inc., 1964.
- [110] K. S. Pitzer, *Thermodynamics*, 3rd ed. Singapore: MacGraw Hill International Editions, 1995.
- [111] J. M. Prausnitz, R. N. Lichtenthaler, and E. G. de Azevedo, "The Gibbs-Duhem Equation," *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*. 1998.
- [112] S. Cabani, G. Conti, and E. Matteoli, "Partial molal expansibilities of organic compounds in aqueous solution. I. Alcohols and ethers," *J. Solution Chem.*, vol. 5,

- no. 11, pp. 751–763, 1976.
- [113] H. Høiland, “Partial molal volumes, expansibilities, and compressibilities for aqueous alcohol solutions between 5°C and 40°C,” *J. Solution Chem.*, vol. 9, no. 11, pp. 857–866, 1980.
- [114] J. W. P. Malcolm, *Ultrasonic Techniques for Fluids Characterization*, Department. Leeds, United Kingdom: Academic Press, 1997.
- [115] A. Burakowski and J. Gliński, “Hydration numbers of non-electrolytes - Application of the acoustic method of Pasynski,” *Chem. Phys.*, vol. 332, no. 2–3, pp. 336–340, 2007.
- [116] J. Gliński and A. Burakowski, “New interpretation of the concentration dependence of the compressibility of aqueous solutions of nonelectrolytes,” *Int. J. Thermophys.*, vol. 32, no. 4, pp. 786–794, 2011.
- [117] J. Gliński and A. Burakowski, “Hydration numbers of nonelectrolytes from acoustic methods,” *Chem. Rev.*, vol. 112, no. 4, pp. 2059–2081, 2012.
- [118] A. Burakowski and J. Gliński, “Additivity of adiabatic compressibility with the size and geometry of the solute molecule,” *J. Mol. Liq.*, vol. 137, no. 1–3, pp. 25–30, 2008.
- [119] Y. Kano, M. Hasumoto, Y. Kayukawa, and K. Watanabe, “Rapid measurements of thermodynamic properties for alternative refrigerants with vibrating-tube densimeter,” *Int. J. Thermophys.*, vol. 26, no. 1, pp. 63–81, 2005.
- [120] S. Cabani, V. Mollica, L. Lepori, and S. T. Lobo, “Volume Changes in the Proton Ionization of Amines in Water. 2. Amino Alcohols, Amino Ethers, and Diamines,” *J. Phys. Chem.*, vol. 81, no. 10, pp. 987–993, 1977.

-
- [121] A. Henni, J. J. Hromek, P. Tontiwachwuthikul, and A. Chakma, "Volumetric Properties and Viscosities for Aqueous AMP Solutions from 25 °C to 70 °C," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 48, no. 3, pp. 551–556, 2003.
- [122] A. Henni, J. J. Hromek, P. Tontiwachwuthikul, and A. Chakma, "Volumetric properties and viscosities for aqueous diisopropanolamine solutions from 25 °C to 70 °C," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 48, no. 4, pp. 1062–1067, 2003.
- [123] A. Muhammad, M. I. A. Mutalib, T. Murugesan, and A. Shafeeq, "Density and Excess Properties of Aqueous N-Methyldiethanolamine Solutions from (298.15 to 338.15) K," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 53, no. 9, pp. 2217–2221, 2008.
- [124] E. Álvarez, F. Cerdeira, D. Gómez-Díaz, and J. M. Navaza, "Density, Speed of Sound, Isentropic Compressibility, and Excess Volume of Binary Mixtures of 1-Amino-2-propanol or 3-Amino-1-propanol with 2-Amino-2-methyl-1-propanol, Diethanolamine, or Triethanolamine from (293.15 to 323.15) K," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 55, pp. 2567–2575, 2010.
- [125] F. Kermanpour and H. Z. Niakan, "Experimental excess molar properties of binary mixtures of (3-amino-1-propanol + isobutanol, 2-propanol) at T = (293.15 to 333.15) K and modelling the excess molar volume by Prigogine-Flory-Patterson theory," *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 54, pp. 10–19, 2012.
- [126] D. Gómez-Díaz, M. D. La Rubia, A. B. López, J. M. Navaza, R. Pacheco, and S. Sánchez, "Density, speed of sound, refractive index, and viscosity of 1-amino-2-propanol {or Bis(2-hydroxypropyl)amine} + triethanolamine + water from T = (288.15 to 333.15) K," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 57, no. 4, pp. 1104–1111, 2012.
- [127] V. D. Spasojevic, B. D. Djordjevic, S. P. Šerbanovic, I. R. Radovic, and M. Lj Kijevčanin, "Densities, refractive indices, viscosities, and spectroscopic study of 1-

- amino-2-propanol + 1-butanol and + 2-butanol solutions at (288.15 to 333.15) K,” *J. Chem. Eng. Data*, vol. 59, no. 6, pp. 1817–1829, 2014.
- [128] Y. P. Cruz, M. A. Estesó, and C. M. Romero, “Effect of temperature on the partial molar volumes and the partial molar compressibilities of amino alcohols in aqueous solution,” *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 160, p. 106521, 2021.
- [129] E. Bulemela and P. R. Tremaine, “Standard Partial Molar Volumes of Some Aqueous Alkanolamines and Alkoxyamines at Temperatures up to 325 °C: Functional Group Additivity in Polar Organic Solutes under Hydrothermal Conditions,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 112, no. 18, pp. 5626–5645, 2008.
- [130] C. M. Romero and Y. P. Cruz, “Volumen Molar Parcial de Algunas Alcanolaminas en agua a 298,15 K,” *Rev. Colomb. Química*, vol. 40, no. 3, pp. 381–390, 2011.
- [131] S. Mokraoui, A. Valtz, C. Coquelet, and D. Richon, “Volumetric properties of the isopropanolamine-water mixture at atmospheric pressure from 283.15 to 353.15 K,” *Thermochim. Acta*, vol. 440, no. 2, pp. 122–128, 2006.
- [132] S. Cabani, G. Conti, and L. Lepori, “Volumetric properties of aqueous solutions of organic compounds. III. Aliphatic secondary alcohols, cyclic alcohols, primary, secondary, and tertiary amines,” *J. Phys. Chem.*, vol. 78, no. 10, pp. 1030–1034, 1974.
- [133] L. Lepori and P. Gianni, “Partial Molar Volumes of Ionic and Nonionic Organic Solutes in Water: A Simple Additivity Scheme Based on the Intrinsic Volume Approach,” *J. Solution Chem.*, vol. 29, no. 5, pp. 405–447, 2000.
- [134] J. Gliński and A. Burakowski, “Is the hydration number of a non-electrolyte additive with length and constituents of the solute molecule?,” *Eur. Phys. J. Spec. Top.*, vol. 154, no. 1, pp. 275–279, 2008.

-
- [135] C. M. Romero and M. S. Páez, "Volumetric properties of aqueous binary mixtures of 1-butanol, butanediols, 1,2,4-butanetriol and butanetetrol at 298.15 K," *J. Solution Chem.*, vol. 36, no. 2, pp. 237–245, 2007.
- [136] P. Hynčica, L. Hnědkovský, and I. Cibulka, "Partial molar volumes of organic solutes in water. XII. Methanol(aq), ethanol(aq), 1-propanol(aq), and 2-propanol(aq) at T= (298 to 573) K and at pressures up to 30 MPa," *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 36, no. 12, pp. 1095–1103, 2004.
- [137] J. T. Edward, P. G. Farrell, and F. G. Shahidi, "Partial Molar Volumes of Organic Compounds in Water Part 1. Ethers, Ketones, Esters and Alcohols," *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases*, vol. 73, pp. 705–714, 1977.
- [138] F. G. Shahidi, P. G. Farrell, and J. T. Edward, "Partial Molar Volumes of Organic Compounds in Water Part 2. Amines and Amides," *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases*, vol. 73, pp. 715–721, 1977.
- [139] S. Cabani, E. Matteoli, and M. R. Tinè, "Compressibility Changes in the Reaction of Proton Addition to some Organic Aliphatic Nitrogen Compounds in Aqueous Solution," *Z. Phys. Chem. Neue Folge*, vol. 137, pp. 23–30, 1983.
- [140] A. Dałbrowski, "Adsorption - From theory to practice," *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 93, no. 1–3, pp. 135–224, 2001.
- [141] H. J. Butt, K. Graf, and M. Kappl, *The Physics and Chemistry of Interfaces*, vol. 53, no. 9. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co., 2003.
- [142] G. G. Láng, "Basic interfacial thermodynamics and related mathematical background," *ChemTexts*, vol. 1, no. 4, pp. 1–17, 2015.
- [143] H. Y. Erbil, *Surface Chemistry of Solid and Liquid Interfaces*. Oxford: Blackwell

- Publishing, 2006.
- [144] M. A. Alanis-García and J. Gracia-Fadrique, “Ecuación de estado superficial de Volmer líquidos simples y tensoactivos,” *Educ. Química*, vol. 29, no. 2, p. 36, 2018.
- [145] A. W. Adamson and A. P. Gast, *Physical Chemistry of Surfaces*, 6th ed. New York: John Wiley & Sons, 1997.
- [146] H. Y. Erbil, *Surface Chemistry Of Solid and Liquid Interfaces*, vol. 9, no. 4. Oxford: Blackwell Publishing Ltd, 2006.
- [147] F. D. Sandoval-Ibarra, J. L. López-Cervantes, and J. Gracia-Fadrique, “Ecuación de Langmuir en líquidos simples y tensoactivos,” *Educ. Quim.*, vol. 26, no. 4, pp. 307–313, 2015.
- [148] B. Hawrylak, S. Andrecyk, C.-E. Gabriel, K. Gracie, and R. Palepu, “Viscosity, Surface Tension, and Refractive Index Measurements of Mixtures of Isomeric Butanediols with Water,” *J. Solut. Chem.*, vol. 27, no. 9, pp. 827–841, 1998.
- [149] Y. Maham and A. E. Mather, “Surface thermodynamics of aqueous solutions of alkylethanolamines,” *Fluid Phase Equilib.*, vol. 182, no. 1–2, pp. 325–336, 2001.
- [150] C. M. Romero, M. S. Páez, J. A. Miranda, D. J. Hernández, and 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.*, vol. 258, no. 1, pp. 67–72, 2007.
- [151] A. Blanco, A. García-Abuín, D. Gómez-Díaz, and J. M. Navaza, “Surface tension and refractive index of benzylamine and 1,2-diaminopropane aqueous solutions from $T = (283.15 \text{ to } 323.15) \text{ K}$,” *J. Chem. Eng. Data*, vol. 57, no. 9, pp. 2437–2441, 2012.

-
- [152] H. Everett, D. “The Thermodynamics of Adsorption. Part II. Thermodynamics of Monolayers on Solids,” *Trans. Faraday Soc.*, vol. 46, pp. 453–957, 1950.
- [153] D. Khossravi and K. A. Connors, “Solvent effects on chemical processes. 3. Surface tension of binary aqueous organic solvents,” *J. Solution Chem.*, vol. 22, no. 4, pp. 321–330, 1993.
- [154] M. C. Wilkinson, “Extended use of, and Comments on, the Drop-Weight (drop-volume) Technique for the Determination of Surface and Interfacial Tensions,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 40, no. 1, pp. 14–26, 1972.
- [155] LAUDA, “Drop Volume Tensiometer TVT1.” Dr Wobser Gmbh and Co., Königshofen, Germany, 1993.
- [156] C. Wohlfarth and B. Wohlfarth, *Surface tension of pure liquids and binary liquid mixtures. In Landolt-Börnstein Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*, vol. 16, no. IV. Osnabrück, Germany: Springer, 1997.
- [157] E. Álvarez, Á. Cancela, R. Maceiras, J. M. Navaza, and R. Táboas, “Surface tension of aqueous binary mixtures of 1-amino-2-propanol and 3-amino-1-propanol, and aqueous ternary mixtures of these amines with diethanolamine, triethanolamine, and 2-amino-2-methyl-1-propanol from (298.15 to 323.15) K,” *J. Chem. Eng. Data*, vol. 48, no. 1, pp. 32–35, 2003.
- [158] J. Aguila-Hernández, R. Gómez-Quintana, F. Murrieta-Guevara, A. Romero-Martínez, and A. Trejo, “Liquid density of aqueous blended alkanolamines and N-methylpyrrolidone as a function of concentration and temperature,” *J. Chem. Eng. Data*, vol. 46, no. 4, pp. 861–867, 2001.
- [159] E. Alvarez, D. Gómez-Díaz, M. Dolores La Rubia, and J. M. Navaza, “Surface tension of binary mixtures of N-methyldiethanolamine and triethanolamine with

- ethanol,” *J. Chem. Eng. Data*, vol. 53, no. 3, pp. 874–876, 2008.
- [160] C. Bermúdez-Salguero, A. Amigo, and J. Gracia-Fadrique, “Activity coefficients from Gibbs adsorption equation,” *Fluid Phase Equilib.*, vol. 330, pp. 17–23, 2012.
- [161] J. J. Jasper, “The Surface Tension of Pure Liquid Compounds,” *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 1, no. 4, pp. 841–1010, 1972.
- [162] D. C. Harris, *Quantitative Chemical Analysis*, 8th ed. New York: W. H. Freeman and Company, 2010.
- [163] National Institute of Standards and Technology, “NIST.” [Online]. Available: https://physics.nist.gov/cgi-bin/Compositions/stand_alone.pl?ele=H&all=all. [Accessed: 10-Mar-2014].