



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**ACTIVIDAD SUPERFICIAL DE L-AMINOÁCIDOS EN
MEDIO ACUOSO**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICO FARMACÉUTICO BIÓLOGO**

PRESENTA

MARIO ALBERTO ALANIS GARCÍA

Ciudad de México,

Mayo, 2018





Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

PROFESORES

PRESIDENTE: DR. JESÚS GRACIA FADRIQUE
VOCAL: DR. CARLOS MAURICIO CASTRO ACUÑA
SECRETARIO: DR. LUIS MIGUEL TREJO CANDELAS
1er. SUPLENTE: MTRA. MA. GUADALUPE LEMUS BARAJAS
2° SUPLENTE: DR. JOSÉ LUIS LÓPEZ CERVANTES

SITIOS DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

LABORATORIO DE SUPERFICIES 310, FACULTAD DE QUÍMICA, UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

LABORATORIO DE PROPIEDADES TERMOFÍSICAS Y SUPERFICIALES DE FLUÍDOS, FACULTAD DE FÍSICA, UNIVERSIDAD DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

ASESOR DEL TEMA

DR. JESÚS GRACIA FADRIQUE

SUSTENTANTE

MARIO ALBERTO ALANIS GARCÍA

AGRADECIMIENTOS

INVESTIGACIÓN REALIZADA GRACIAS AL PROGRAMA UNAM-PAPIIT 1N114015 Y IN113918.

AGRADEZCO AL DR. JESÚS GRACIA FADRIQUE POR EL APOYO A TRAVÉS DEL RECURSO IE3292.

Índice general

Índice de figuras	2
Índice de cuadros	5
1. Termodinámica clásica	13
1.1. Sistemas termodinámicos	13
1.2. Postulados de la termodinámica clásica	14
1.2.1. Primer postulado	14
1.2.2. Segundo postulado	14
1.2.3. Tercer postulado	14
1.2.4. Cuarto postulado	15
1.3. Energía interna y entropía	15
1.4. Termodinámica química	16
1.4.1. Fugacidad	17
1.4.2. Actividad	20
1.4.3. Coeficiente de actividad	21
1.4.4. Reacción química	22
1.4.5. Electrolitos fuertes y débiles	24
2. Fisicoquímica de interfases	27
2.1. Energía de superficie y tensión superficial	27
2.2. Ecuación de adsorción de Gibbs	28
2.3. Ecuación de gas ideal bidimensional	32
2.4. Potencial químico de superficie ideal	33
2.5. Energía estándar de adsorción	33
2.6. Ecuación de estado de Volmer	34
2.7. Equilibrio disolución-superficie	36
3. Proteínas y L-aminoácidos	39
3.1. L-aminoácidos	39

3.1.1. Generalidades físicas, químicas y biológicas de L-aminoácidos	42
3.1.2. Propiedades en solución acuosa de L-aminoácidos	46
3.1.3. Serie de Hofmeister	48
3.2. Cadenas aminoacídicas y proteínas	49
3.2.1. Hipótesis de Anfinsen	50
4. Materiales y métodos	57
4.1. Materiales	58
4.2. Tensión superficial	58
4.3. pH	61
4.4. Velocidad del sonido y densidad	62
5. Resultados y análisis	65
5.1. Solubilidad y pH de L-aminoácidos en agua a 298,15 K	65
5.1.1. Efecto de la temperatura sobre la solubilidad de α -aminoácidos	70
5.1.2. pH de disoluciones acuosas de L-leucina y L-histidina	70
5.2. Propiedades volumétricas de disoluciones acuosas de L-aminoácidos	74
5.3. Propiedades superficiales de disoluciones acuosas de L-aminoácidos	79
5.4. Equilibrio disolución-superficie en los L-aminoácidos en medio acuoso	87
5.5. Equilibrio disolución-superficie en los L-leucina en HCl 0,5 M	93
6. Conclusiones	99
3.1	

Índice de figuras

3.1. Estructura de un α -aminoácido	39
3.2. Los veinte L-aminoácidos presentes en las proteínas. Adapta- ción de [50]	40
3.3. Síntesis clásica de Strecker	43
3.4. Cristal de L-alanina [27]	44
3.5. Cristal de L-leucina (arriba) y DL-leucina (abajo) [27]	44
3.6. Cristal de L-isoleucina (izquierda) y DL-isoleucina (derecha) [27]	45
3.7. Reacción de formación del zwitterion	46
3.8. Reacciones ácido-base de L-aminoácidos	46
3.9. Serie de Hofmeister (adaptación de [42])	49
3.10. Enlace peptídico entre dos L-aminoácidos	50
5.1. Estructura de los L-aminoácidos estudiados	65
5.2. Equilibrio disolución-superficie para la L-leucina	66
5.3. Logaritmo de la solubilidad S de L-leucina en agua en función del pH 5.3 y predominio de especies frente al pH . ¹ [63]	67
5.4. Logaritmo de la solubilidad S de L-isoleucina en agua en fun- ción del pH 5.3 y predominio de especies frente al pH . ¹ [63] []	68
5.5. Logaritmo de la solubilidad S de L-glicina en agua en función del pH 5.3 y predominio de especies frente al pH . ¹ [63]	68
5.6. Logaritmo de la solubilidad S de L-alanina en agua en función del pH 5.3 y predominio de especies frente al pH . ¹ [63]	69
5.7. Logaritmo de la solubilidad S de L-histidina en agua en fun- ción del pH 5.3 y predominio de especies frente al pH . ¹ [63] []	69
5.8. Efecto de la temperatura sobre la solubilidad de α aminoácido [56]	71
5.9. Efecto de la temperatura sobre la solubilidad de α aminoácido [56]	71

5.10. pH de disoluciones acuosas de L-leucina 5.10	72
5.11. pH de disoluciones acuosas de L-histidina 5.10	73
5.12. Carga en función del pH 28	73
5.13. Concentración de las especies de L-leucina en agua a $298,15 \pm 0,5$ K	74
5.14. Densidad en función de la fracción mol x_2^b de L-aminoácidos en agua a $298,15 \pm 0,1$ K. AP4500. Datos del ajuste lineal en la tabla 5.2	76
5.15. Densidad en función de la fracción mol x_2^b de L-aminoácidos en agua a $298,15 \pm 0,1$ K. AP4500. Datos del ajuste lineal en la tabla 5.2	76
5.16. Densidad en función de la fracción mol x_2^b de L-aminoácidos en agua a $298,15 \pm 0,1$ K. DSA5000. Datos del ajuste lineal en la tabla 5.2	77
5.17. Volumen molar de L-aminoácidos en agua a $298,15 \pm 0,1$ K en función de la fracción mol x_2^b . Datos del ajuste lineal en 5.3	78
5.18. Volumen molar de L-aminoácidos en agua a $298,15 \pm 0,1$ K en función de la fracción mol x_2^b . Datos del ajuste lineal en 5.3	78
5.19. Velocidad del sonido de L-aminoácidos en agua a $298,15 \pm 0,1$ K en función de la fracción mol x_2^b . AP5000	79
5.20. Compresibilidad isoentrópica de L-aminoácidos en agua a $298,15 \pm 0,1$ K en función de la fracción mol x_2^b . AP5000	80
5.21. Equilibrio disolución superficie del zwitterion	81
5.22. Tensión superficial de L-aminoácidos en agua a $298,15 \pm 0,5$ K en función de la fracción mol x_2^b . Método del anillo	82
5.23. Tensión superficial de L-aminoácidos en agua a $298,15 \pm 0,5$ K en función de la fracción mol x_2^b . Método del anillo	82
5.24. Tensión superficial de L-aminoácidos en agua a $298,15 \pm 0,1$ K en función de la fracción mol x_2^b . Método de volumen de gota	83
5.25. Representación presión superficial-logaritmo de la composición para L-aminoácidos.	83
5.26. Representación Volmer según la expr. (2.51) para los L-aminoácidos a $298,15 \pm 0,5$ K.	87
5.27. Coeficiente de actividad a dilución infinita en función del número de carbonos 9. El ajuste fue pendiente igual a $1,128 \pm 0,127$ y ordenada al origen $-1,311 \pm 0,349$ con $R^2 = 0,9874$	91
5.28. Modelo de Volmer para datos de la L-alanina y glicia en agua a $298,15 \pm 0,5$ K	92
5.29. Curva tensión superficial en función de la fracción mol x_2^b L-leucina $0,5$ M acuoso.	94
5.30. Reacción de protonación de la L-leucina zwitterion en HCl $0,5$ M.	95

5.31. Curva de densidad en función de la fracción mol x_2^b L-leucina	
0.5 M acuoso.	95
5.32. pH de mezcla L-leucina 0.5 M acuoso en función de la molaridad $[M]$	95
5.33. Curva presión superficial en función de la fracción mol x_2^b L-leucina 0,5 M acuoso.	96
5.34. Modelo de Volmer para la L-leucina HCl 0,5 M expr.(2.42)). Del ajuste lineal resulta una pendiente de $-0,1087 \pm 0.0033$, una ordenada al origen de $5,398 \pm 0,019$ y $R^2=0,9963$	96

Índice de cuadros

3.1. Nombre sistemático de los principales L-aminoácidos encontrados en proteínas	41
3.2. Algunas aplicaciones farmacéuticas, industriales, y alimenticias de los L-aminoácidos (Jhamb <i>et al</i>)	42
3.3. Propiedades físicas y químicas de los principales L-aminoácidos. Temperatura de fusión T_f/C [3]. Masa molecular MW/gmol ⁻¹ [33]. Momento dipolar μ/D . pK_i [33]. Solubilidad S/g 100mL ⁻¹ agua [27]. Densidad ρ/gcm^{-3} [3]. pI [27]. * Reportados a temperatura diferente de 298,15 K. P frecuencia en proteínas [44]. H hidropatía [44].	45
5.1. Algunos valores de p y q de la expr.(5.11) donde la concentración se mide en fracción masa [51]	75
5.2. Valores de p y q de la expr.(5.11) donde la concentración se mide en fracción mol (FQ) y en molaridad (FF) de este trabajo.	77
5.3. Valores de p y q de la expr.(5.11) donde la concentración se mide en fracción mol.	77
5.4. Parámetros del ajuste lineal de la curva tensión superficial-composición de los L-aminoácidos a 298, 15± 0,5 K. expr.(5.15). u_m la incertidumbre de m y u_b la incertidumbre de b . En fracción mol. En escala de molaridades ^{**}	84
5.5. Parámetros termodinámicos superficiales de sistemas acuosos de L-aminoácidos a 298,15 ± 0,5 K. $[-\Delta G_{ads}^{00}] = kJmol^{-1}$, $[\pi^{sat}] = [\Gamma_s RT] = \frac{erg}{cm^2}$, NA: no aplica.	86
5.6. Coeficientes de actividad a dilución infinita obtenidos a través de expr.(5.31). (1) Con datos obtenidos a través del método del anillo. (2) Con datos obtenidos a través del método de volumen de gota.	89

5.7. Coeficientes de actividad a dilución inifnita de los ácidos carboxílicos en agua a 298,15 K obtenidos por tensión superficial [9]	89
5.8. Coeficientes de actividad a dilución inifnita del benceno y fenol a 298,15 K. TS: tensión superficial, L-L: líquido-líquido, S-L: sólido-líquido y L-V:líquido vapor. *Extrapolación del comportamiento lineal con datos de [2]	90
5.9. Coeficientes de actividad a dilución inifnita de los L-aminoácidos obtenidos por dos métodos diferentes. TS: tensión superficial.	90
5.10. Datos obtenidos a partir del ajuste del modelo de Volmer a datos experimentales de glicina y L-alanina en agua a 298,15 \pm 0,5 K. $[\Gamma_0 RT] = mN/m$	93
5.11. Datos obtenidos a partir del ajuste del modelo de Volmer a datos experimentales de glicina y L-alanina en agua a 298,15 \pm 0,5 K. $[\Delta G_{ads}^{00}] = J/mol$; $[A_0] = A^{o2}/mol$	93

Resumen

Las propiedades de los L-aminoácidos en disolución acuosa son de gran interés industrial y biológico. Estas moléculas son los monómeros que forman a los heteropolímeros llamados proteínas. Algunos de los L-aminoácidos al ser anfífilos poseen propiedades superficiales que se exploran en este trabajo a través de la termodinámica clásica. El efecto hidrofóbico cuantificado a través de la actividad superficial a $298,15 \pm 0.5$ K y presión constante en disoluciones acuosas de L-aminoácidos es estudiado. Se discute el papel de las interacciones intermoleculares de estos compuestos en la interfase líquido-vapor en las disoluciones, también se presentan modelos para caracterizar el equilibrio disolución-superficie en estos sistemas empleando los coeficientes de actividad como cuantificadores de las fuerzas intermoleculares soluto-disolvente.

Introducción

Los L-aminoácidos o α -aminoácidos son moléculas orgánicas presentes en organismos vivos, son monómeros que forman heteropolímeros biológicamente activos como hormonas, inmunomoduladores, neurotransmisores, enzimas, antibióticos, venenos, etc. Se reconoce que 20 de estos compuestos originan gran parte de esta gama química de biomoléculas, aunque se sabe que no son los únicos. Estos compuestos son ampliamente usados en la industria cosmética, alimenticia, medio ambiental y farmacéutica. La versatilidad de sus aplicaciones radica en su especificidad química; cada L-aminoácidos pose un grupo funcional característico. En disolución acuosa, cada grupo químico le confiere propiedades particulares debido a la interacción de dichos grupos funcionales con el medio, -agua- o consigo mismos. A temperatura y presión constantes la solubilidad acuosa, compresibilidad isoentrópica así como densidad y los cambios en el potencial de Gibbs, entalpía y entropía en el proceso de disolución son los parámetros termodinámicos clásicos que se emplean para caracterizarlos. Uno de los fenómenos importantes en el estudio de estos sistemas es el *efecto hidrofóbico*, responsable de procesos como la auto agregación de tensoactivos y el plegamiento de proteínas. La tensión superficial es una propiedad macroscópica de los líquidos debido a la anisotropía en las fuerzas moleculares en la interfase líquido-líquido o líquido-vapor. Algunos de los L-aminoácidos modifican la tensión superficial del agua en disolución a consecuencia del efecto hidrofóbico y llevándolos a adsorberse en la superficie con conformaciones específicas que minimizan su energía. Esta región es particularmente sensible a las fuerzas intermoleculares de las moléculas presentes en ella. En este trabajo se cuantifica el efecto hidrofóbico a través de la actividad superficial de algunos L-aminoácidos empleando mediciones de tensión superficial en condiciones isotérmicas, también se caracteriza a la fase volumétrica con mediciones de densidad, velocidad del sonido y pH. Se discute el papel de los coeficientes de actividad de estos compuestos en disolución acuosa, la serie de Hofmeister y efectos específicos de moléculas cargadas y doblemente cargadas en el equilibrio disolución-superficie así como las diferencias estructurales y su relación con el efecto hidrofóbico.

Capítulo 1

Termodinámica clásica

Existen sistemas en nuestro entorno donde ocurren fenómenos en los cuales participan un gran número de elementos¹ y además, puede haber interacción entre ellos, *e.g.*: procesos económicos, organización política de un país, procesos celulares, reacciones químicas, plegamiento de proteínas, etc. En algunos de estos sistemas se definen parámetros que lo caracterizan como un todo y, al ocurrir un fenómeno determinado, siempre se observa que responden a ciertos hechos. A estos parámetros definidos se les llaman *macroscópicos* y a los hechos siempre observados se llaman *leyes*. En los sistemas donde sea posible definir a la energía interna y entropía como parámetros macroscópicos y se verifiquen las leyes que las impliquen, se les llamarán *sistemas termodinámicos* y es la termodinámica clásica la disciplina que estudia las consecuencias de estas leyes de manera general. Como las leyes de la termodinámica son hechos observados empíricamente para algunos sistemas y después se postula su veracidad para todos, se dice que la termodinámica es una *ciencia fenomenológica*.

1.1. Sistemas termodinámicos

Los sistemas termodinámicos son regiones finitas del universo en los cuales son válidos los postulados de la termodinámica clásica. Poseen fronteras bien definidas a través de las cuales interactúan con el resto del universo (los alrededores) o con otros sistemas; hay fronteras que aíslan totalmente a un sistema (al menos, idealmente) llamadas *adiabáticas* [13]. Los sistemas termodinámicos más sencillos que se estudian en termodinámica clásica se denominan *sistemas simples*. Estos sistemas son sistemas homogéneos, isótropos,

¹Formalmente, puede omitirse esta hipótesis atomista; las consecuencias serían igualmente generales y las mismas

inertes químicamente, donde puedan despreciarse los efectos de superficie y no sometidos a campos físicos. Cada conjunto de valores compatibles en los parámetros macroscópicos definen a un *estado termodinámico* del sistema. Los sistemas simples pueden juntarse para formar sistemas compuestos. Los parámetros macroscópicas de los sistemas termodinámicos deben ser escalares, tener segundas derivadas continuas (Clase C^2) y su diferencial debe ser exacta. Los parámetros de un sistema compuesto cuyos valores son la suma de los correspondientes parámetros de los sistema que lo forman, se denominan *extensivos* [19]. Son llamados *intensivos* los parámetros que adquieren el mismo valor en todos los subsistemas y en el sistema compuesto. Las ligaduras son restricciones que se imponen sobre el sistema a través del control de los parámetros termodinámicos. Al eliminar alguna ligadura se induce un cambio que lleva al sistema a otro estado termodinámico. El objetivo de la termodinámica es establecer cuál es el nuevo estado termodinámico [19].

1.2. Postulados de la termodinámica clásica

1.2.1. Primer postulado

Existen estados particulares (denominados estados de equilibrio) de los sistemas simples que, desde un punto de macroscópico, están caracterizados completamente por la energía interna U , el volumen V y los números de moles N_1, N_2, \dots, N_r de los componentes químicos [19].

1.2.2. Segundo postulado

Existe una función (denominada entropía S) de los parámetros extensivos de cualquier sistema compuesto definida para todos los estados de equilibrio y que tiene la propiedad siguiente: los valores que toman los parámetros extensivos, en ausencia de ligaduras internas, son que maximizan la entropía respecto al conjunto de los estados de equilibrio ligados [19].

1.2.3. Tercer postulado

La entropía de un sistema compuesto es aditiva respecto a la de los subsistemas constituyentes. La entropía es continua, diferenciable y una función monótona creciente de la energía [19].

1.2.4. Cuarto postulado

La entropía de cualquier sistema se anula en el estado para el cual [\[19\]](#)

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{P, N_1, \dots, N_r} = 0$$

1.3. Energía interna y entropía

Del primer postulado de la termodinámica clásica se sigue que un sistema de un sólo componente químico, aislado, estará caracterizado por U, N, V y S . Del segundo postulado se tiene que existe S tal que

$$S = S(U, V, N) \quad (1.1)$$

Del tercer postulado, la expr. [\(1.1\)](#) es una función monótona creciente de la energía, diferenciable y continua se sabe que existe una transformación unívoca de S a U

$$U = U(S, V, N) \quad (1.2)$$

las expr. [\(1.1\)](#) y [\(1.2\)](#) son funciones que contienen la misma información termodinámica y son denominadas como *relaciones fundamentales*; U y S quedan determinadas numéricamente por el valor de los parámetros que las definen, por ello, se les conocen como *funciones de estado termodinámico*. Desde el punto de vista matemático S y U son dos hipersuperficies: $U, S \subseteq \mathfrak{R}^4$. La termodinámica clásica no presenta un esquema general para obtenerlas, cada sistema termodinámico es particular y, actualmente, no se dispone de una relación universal, es decir, de una hipersuperficie S o U válida para todos los sistemas termodinámicos [\[13\]](#). Para obtener S o U se recurre a observaciones empíricas o modelos microscópicos particulares [\[68\]](#). Se define a un *proceso cuasiestático* como un proceso infinitamente lento que conecta dos estados de equilibrio del sistema a través de sucesivos estados de equilibrio [\[13, 19, 68\]](#). Por cuestiones técnicas se prefiere emplear a la energía interna sobre la entropía, en especial por la mensurabilidad, ya que de mecánica clásica se tiene una definición operacional de la energía (en termodinámica clásica se generalizan estos conceptos y se formaliza la idea empírica de *calor*).

Para un proceso cuasiestático la diferencial de U se escribe como

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, N} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, N} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S, V} dN \quad (1.3)$$

las derivadas parciales en la expr. [\(1.3\)](#) tienen símbolos y nombres especiales: son denominados parámetros intensivos [\[19\]](#) y se denominan como

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, N}; P = - \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, N}; \mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S, V} \quad (1.4)$$

Al primer parámetro se le llama *temperatura*, al segundo *presión* y al tercero *potencial químico*. Con esta notación, la expr. (1.3) se escribe como

$$dU = TdS - PdV + \mu dN \quad (1.5)$$

la expr. (1.5) es la relación termodinámica fundamental en forma diferencial para un sistema simple.

A partir de U, S, N, T, P y V pueden establecerse varias relaciones entre estas variables, pero son las ecuaciones fundamentales $U = U(S, V, N)$ y $S = S(U, V, N)$ las que contienen toda la información termodinámica. De las definiciones de temperatura, presión y potencial químico se desprende las *ecuaciones de estado* $T = T(S, V, N)$, $P = P(S, V, N)$ y $\mu = \mu(S, V, N)$ que son ecuaciones homogéneas de orden cero.² Además, es posible establecer a $V = V(T, P, N)$ o bien $P = P(T, V, N)$ que se conoce como *ecuación de estado térmica*. A la relación $U = U(T, V, N)$ se le denomina *ecuación de estado calórica* [13, 19, 34, 40, 68].

Cuando una cantidad *e.g.* el volumen V o la entropía S se divide por el número de moles N o cantidad de masa m , se denominan propiedades molares o específicas, respectivamente y se representan por su correspondiente letra minúscula.

1.4. Termodinámica química

En un sistema termodinámico, una *fase*, es una región homogénea donde todas las propiedades intensivas son las mismas punto a punto. Sea un sistema termodinámico formado por k fases y ν componentes químicos, entonces la diferencial de la energía interna total se escribe como

$$dU = \sum_{i=1}^k dU^i = T \sum_{i=1}^k dS^i - P \sum_{i=1}^k dV^i + \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^{\nu} \mu_j^i dN_j^i \quad (1.6)$$

es decir, la expr. (1.6) corresponde a la energía interna de un sistema abierto *i.e.* se permite el intercambio de materia. El problema central de la termodinámica del equilibrio de fases es encontrar la composición ν componentes en las k fases, dado un sistema termodinámico y para ello se apoya de los principios de la termodinámica clásica.

² Es decir, $T(\lambda S, \lambda V, \lambda N) = T$

Medida de concentración química

Molaridad

Se define a la concentración molar de una especie química ν como

$$M_\nu = [\nu] = \frac{N_\nu}{V} \quad (1.7)$$

donde N_ν es el número de moles de ν y V el volumen total donde se encuentran distribuidos homogéneamente esa cantidad de moles.

Molalidad

Se define a la concentración molal de una especie química ν como

$$m_\nu = \frac{N_\nu}{w} \quad (1.8)$$

donde N_ν es el número de moles de ν y w es un kilogramo de disolvente.

Fracción mol

Se define a la fracción mol de una especie química ν como

$$x_\nu = \frac{N_\nu}{N_T} \quad (1.9)$$

donde N_ν es el número de moles de ν y N_T es la cantidad de moles totales en la fase o sistema.

1.4.1. Fugacidad

Los potenciales termodinámicos para una fase volumétrica (ver Anexo I **6**) v con m componentes son

$$dU^v = TdS^v - PdV^v + \sum_{i=1}^m \mu_i dN_i^v \quad (1.10)$$

$$dF^v = -PdV^v - S^v dT + \sum_{i=1}^m \mu_i dN_i^v \quad (1.11)$$

$$dH^v = TdS^v - V^v dP + \sum_{i=1}^m \mu_i dN_i^v \quad (1.12)$$

$$dG^v = -S^v dT + V^v dP + \sum_{i=1}^m \mu_i dN_i^v \quad (1.13)$$

Muchos procesos termodinámicos en el laboratorio se llevan en condiciones isotérmicas-isobáricas, por ello se selecciona el potencial de Gibbs como la función termodinámica de trabajo. El potencial químico μ_i del i -ésimo componente es entonces

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{P,T,N_k, k \neq i} \quad (1.14)$$

en condiciones isotérmicas, el potencial químico de un mol en la fase volumétrica v de gas ideal está dado por [6.44](#), que se reduce a

$$\mu^v - \mu^{v,0} = RT \int \frac{dP_i^v}{P_i^v} = RT \ln \left(\frac{P_i^v}{P_{i,ref}^v} \right) \quad (1.15)$$

donde P_i^v es la presión del gas i en la fase v . Al establecer un valor de $P_{i,ref}^v$ también queda determinado el potencial químico de referencia es $\mu^{v,0}$. Para *gases reales* [1.15](#) no es válida, sin embargo para conservar la estructura matemática del potencial químico en sistemas reales, G. N. Lewis definió [57](#) la fugacidad f_i^v como una función que

$$\mu^v - \mu^{v,0} = RT \int d \ln f_i^v \quad (1.16)$$

tal que

$$\lim_{P_i^v \rightarrow 0} \frac{f_i^v}{P_i^v} = 1 \quad (1.17)$$

en general

$$f_i^v = \Phi P_i^v \quad (1.18)$$

donde Φ es una cantidad adimensional llamada coeficiente de fugacidad; un parámetro que mide el grado de desviación respecto la idealidad dependiente de la temperatura, presión y composición del sistema. Para un gas ideal, Φ es 1 y $f_i^v = P_i^v$. La igualdad de potenciales químicos como característica del equilibrio material entre fases no se ve alterado al introducir la función fugacidad y es de hecho, equivalente: sean α y β dos fases en equilibrio con el componente i en ambas, entonces

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^{\alpha,0} + RT \ln \frac{f_i^\alpha}{f_i^{\alpha,0}} \quad (1.19)$$

y

$$\mu_i^\beta = \mu_i^{\beta,0} + RT \ln \frac{f_i^\beta}{f_i^{\beta,0}} \quad (1.20)$$

como

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \quad (1.21)$$

entonces

$$\mu_i^{\alpha,0} + RT \ln \frac{f_i^\alpha}{f_i^{\alpha,0}} = \mu_i^{\beta,0} + RT \ln \frac{f_i^\beta}{f_i^{\beta,0}} \quad (1.22)$$

si se selecciona $f_i^{\alpha,0} = f_i^{\beta,0}$, entonces $\mu_i^{\alpha,0} = \mu_i^{\beta,0}$ y se tiene que

$$f_i^\alpha = f_i^\beta \quad (1.23)$$

la implicación partiendo de la expr. (1.23) a (1.21) es igualmente válida considerando la igualdad de las fugacidades de referencia *i.e.* la expr. (1.23) y (1.21) son equivalentes en la caracterización del equilibrio material.

Ley de Dalton

La ley de Dalton de presiones parciales es la expresión más básica en el estudio de equilibrio de fases con m componentes establece que mezclar l gases ideales a temperatura constante, la presión total del sistema, P , es la suma de las presiones parciales

$$P = \sum_{i=1}^l P_i = \sum_{i=1}^l P x_i \quad (1.24)$$

donde x_i es la fracción mol de la especie i -ésima. De esta manera se puede escribir la fugacidad del componente i en la fase v como

$$f_i^v = \Phi P x_i^v \quad (1.25)$$

Ley de Amagat

Cuando se mezclan j gases en condiciones isotérmicas-isobáricas, $V = V(N_i, \dots, N_j)$, entonces la ecuación de Euler establece que

$$V = \sum_{i=1}^j \bar{v}_i N_i \quad (1.26)$$

si a cualquier presión, el mezclado de gases se lleva en condiciones isométricas, *i.e.* no hay cambio en el volumen

$$\bar{v}_i = v_i \quad (1.27)$$

entonces

$$V = \sum_{i=1}^j v_i N_i \quad (1.28)$$

(1.28) se conoce como ley de Amagat. Esta ley propone establecer las propiedades del i -ésimo componente en una *mezcla a partir* de las propiedades del mismo componente *puro*.

1.4.2. Actividad

A temperatura y presión constantes, en una mezcla líquida de m componentes en equilibrio con su vapor, se define la actividad [57] del componente i como

$$a_i = \frac{f_i^l(T, P, x_i^l)}{f_i^0(T, P^0, x_i^{0,l})} \quad (1.29)$$

donde f_i^l es la fugacidad en la mezcla líquida del componente i , P^0 y $x_i^{0,l}$ son presiones y composiciones de referencia, respectivamente que definen una fugacidad de referencia f_i^0 . El potencial químico de este componente se escribe como

$$\mu_i^l = \mu_i^{l,0} + RT \ln a_i \quad (1.30)$$

Ley de Raoult

La fugacidad *ideal* en la fase líquida se escribe, empleando la ley de fugacidades de Lewis, resultado de considerar la ley de Amagat como

$$f_i^l(T, P, x_i^l) = f_i^{0,l}(T, P)x_i^l \quad (1.31)$$

la $f_i^{0,l}$ a bajas presiones se aproxima a la presión de vapor del componente i de modo que

$$f_i^l(T, P, x_i^l) = f_i^{vap,sat} x_i^l = P_i^{sat} x_i^l \quad (1.32)$$

la expr. (1.23) aplicada al equilibrio líquido-vapor, empleando [1.25] y [1.32] establece que

$$\Phi P x_i^v = P_i^{sat} x_i^l \quad (1.33)$$

supongamos un comportamiento ideal en la fase vapor, *i.e.* $\Phi = 1$, entonces [1.33] se escribe como

$$P x_i^v = P_i^{sat} x_i^l \quad (1.34)$$

la expr. (1.34) es conocida como la ley de Raoult. La ley de Raoult es una buena aproximación a concentraciones en vecindades de la concentración unitaria de soluto en la disolución.

Ley de Henry

En condiciones isotérmicas la expresión más simple para estimar la solubilidad de un gas i altamente diluido en un determinado líquido se conoce como ley de Henry y establece que

$$P_i = P x_i^v = H_i x_i^l \quad (1.35)$$

la expr. (1.35) asume la idealidad de la fase vapor, la constante H_i solo depende de la temperatura y es conocida como la constante de Henry. Nótese que en estas circunstancias

$$f_i^l(T, P, x_i^l) = f_i^{0,l}(T)x_i^l = H_i x_i^l \quad (1.36)$$

La ley de Henry es una buena aproximación a bajas presiones y bajas concentraciones de soluto.

1.4.3. Coeficiente de actividad

El coeficiente de actividad del componente i , γ_i se define como

$$\gamma_i = \frac{a_i}{x_i^l} = \frac{f_i}{f_i^{ideal}} \quad (1.37)$$

γ_i al igual que Φ , es una cantidad adimensional que mide las desviaciones respecto a la idealidad. La fugacidad ideal, f_i^{ideal} se escribe en términos de la ley de Raoult o de la ley de Henry. Empelando la ley de Raoult en la expr. (??) y asumiendo idealidad en la fase vapor

$$\gamma_i = \frac{P x_i^v}{P_i^{vap} x_i^l} = \frac{P_i}{P_i^{vap} x_i^l} \quad (1.38)$$

o bien, en términos de la ley de Henry, se denota por γ_i^*

$$\gamma_i^* = \frac{P x_i^v}{H_i x_i^l} = \frac{P_i}{H_i x_i^l} \quad (1.39)$$

Normalización de los coeficientes de actividad

Para mezclas binarias, en condiciones isotérmicas-isobáricas, existen dos condiciones extremas y opuestas en una disolución, en función de la concentración de soluto: a dilución infinita denotada por $x_i \rightarrow 0$ y a saturación denotada por $x_i \rightarrow x_{i,sat}$. Los coeficientes de actividad adquieren valores específicos en estas condiciones.

De acuerdo a la ley de Raoult, cuando $x_i \rightarrow 1$, $\gamma_i \rightarrow 1$ y cuando $x_i \rightarrow 0$, $\gamma_i \rightarrow \gamma^\infty$. Esta convención es llamada *simétrica*.

Mientras que para la ley de Henry, cuando el disolvente $x_1 \rightarrow 1$, $\gamma_1^* \rightarrow 1$ y para el soluto $x_2 \rightarrow 0$, $\gamma_2^* \rightarrow 1$. Esta convención es llamada *asimétrica*.

De las expr. (refsim) y (1.39) se tiene que

$$\gamma_i^* = \gamma_i \frac{P_i^{vap}}{H_i} \quad (1.40)$$

cuando $x_i \rightarrow 0$, $\gamma_i^* \rightarrow 1$ y $\gamma_i \rightarrow \gamma_i^\infty$ entonces

$$\gamma_i^\infty = \frac{H_i}{P_i^{vap}} \quad (1.41)$$

de la expr. (1.40) y (1.41) se tiene que

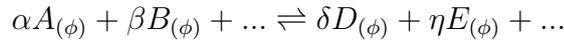
$$\gamma_i^* = \frac{\gamma_i}{\gamma_i^\infty} \quad (1.42)$$

El coeficiente de actividad a dilución infinita provee de información de la interacción soluto-disolvente. Para una *disolución ideal* en el sentido de la ley de Raoult, es aquella donde el coeficiente de actividad del soluto es la unidad, en tal caso, la actividad del componente i se expresa como

$$\mu^l = \mu^{l,0} + RT \ln a_i = \mu^{l,0} + RT \ln x_i^l \quad (1.43)$$

1.4.4. Reacción química

Considérese una reacción química a temperatura $T = 298,15K$ y $P=1$ barr como



donde A, B... son los reactivos, α, β, \dots son sus coeficientes estequiométricos, C, D, ... son los productos y δ, η, \dots son sus coeficientes estequiométricos, (ϕ) indica la fase en que se encuentran; líquida, (lq), acuosa (l), gaseos, (g), sólida, (s) etc. Cuando se alcanza el equilibrio químico, las concentraciones de cada especie ya no varían con el tiempo y lo que se tiene es una mezcla de productos y reactivos, en estas condiciones el potencial químico de cada especie se escribe en términos de sus fugacidades como (1.16), eligiendo como fugacidades de referencia a los compuestos puros y una presión de 1 bar en caso de gases

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \frac{f_i}{f^0} \quad (1.44)$$

En estas condiciones, se tiene que los n componentes en la mezcla en la fase ϕ

$$dG^\phi = \sum_{i=1}^n \mu_i dN_i^\phi \quad (1.45)$$

El grado de avance de una reacción en la fase ϕ ξ^ϕ , en el componente i se define como

$$\xi^\phi = \frac{N_i^\phi - N_{i,0}^\phi}{\nu_i^\phi} \quad (1.46)$$

donde $N_{i,0}^\phi$ es la cantidad inicial de moles del compuesto i en la fase ϕ , y ν es el coeficiente estequiométrico; positivo para productos, negativo para reactivos. ξ es una cantidad adimensional, donde

$$\frac{dN_1^\phi}{\nu_1} = \frac{dN_2^\phi}{\nu_2} = \dots = \frac{dN_i^\phi}{\nu_i} = d\xi^\phi \quad (1.47)$$

de modo que

$$dN_i^\phi = \nu_i^\phi d\xi^\phi \quad (1.48)$$

introduciendo la expr. (1.48) en (1.45)

$$dG^\phi = \sum_{i=1}^n \mu_i \nu_i^\phi d\xi^\phi \quad (1.49)$$

de acuerdo a la expr. (1.49) se tiene que

$$\left(\frac{\partial G^\phi}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \sum_{i=1}^n \mu_i \nu_i^\phi \quad (1.50)$$

donde la afinidad química \mathbf{A} se define [24] como

$$\mathbf{A} = - \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} \quad (1.51)$$

en el equilibrio $dG^\phi = 0$, entonces se requiere que

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \sum_{i=1}^n \mu_i \nu_i^\phi = 0 \quad (1.52)$$

que se traduce en

$$\delta\mu_D^0 + \eta\mu_D^0 + \dots - \alpha\mu_A^0 - \beta\mu_B^0 - \dots = -RT \ln \left(\frac{\left(\frac{f_D}{f_D^0} \right)^\delta \left(\frac{f_E}{f_E^0} \right)^\eta \dots}{\left(\frac{f_A}{f_A^0} \right)^\alpha \left(\frac{f_B}{f_B^0} \right)^\beta \dots} \right) \quad (1.53)$$

la cantidad a la derecha de la expr. (1.53) representa un cambio en los potenciales que definen los estados estándar en la fugacidad de referencia de cada componente, por ello se denomina el cambio estándar de reacción ΔG_r^0 , mientras que de lado derecho se tiene una relación que en condiciones isotérmicas-isobáricas es constante. A la cantidad

$$\frac{\left(\frac{f_D}{f_D^0} \right)^\delta \left(\frac{f_E}{f_E^0} \right)^\eta \dots}{\left(\frac{f_A}{f_A^0} \right)^\alpha \left(\frac{f_B}{f_B^0} \right)^\beta \dots} \quad (1.54)$$

se le conoce como la constante aparente de equilibrio K_{eq} o ley de acción de masas [40], de modo que la expr. (1.53) se escribe como

$$\Delta G_r^0 = -RT \ln K_{eq} \quad (1.55)$$

1.4.5. Electrolitos fuertes y débiles

A temperatura y presión constantes, una disolución electrolítica de un compuesto $X_{\nu^+}Y_{\nu^-}$ está caracterizada por el siguiente equilibrio



donde $z+$ es la carga positiva, $z-$, la carga negativa, ν_i , los coeficientes estequiométricos, que en disolución siguen el principio de electroneutralidad

$$\nu^+ z_+ + \nu^- z_- = 0 \quad (1.57)$$

En estas condiciones G de la disolución se escribe como

$$G = n_1\mu_1 + n_2\mu_2 = n_1\mu_1 + n_u\mu_u + n_+\mu_+ + n_-\mu_- \quad (1.58)$$

donde el subíndice $+$ indica la especie cargada positivamente (catión) en disolución, X^{z+} , $-$ corresponde a la especie cargada negativamente (anión) en disolución, Y^{z-} , y u la especie que permanece sin disociarse en disolución, $X_{\nu^+}Y_{\nu^-}$. La composición en equilibrio de las especies en disolución es

$$n_u = (1 - \alpha)n_2 \quad (1.59)$$

$$n_+ = \alpha\nu^+n_2 \quad (1.60)$$

$$n_- = \alpha\nu^-n_2 \quad (1.61)$$

donde α indica el *grado de disociación*, y n_i es el número de moles de la especie i . Si $\alpha = 0$, no existe disociación; se denomina no electrolito, cuando $\alpha = 1$ la disociación es total, en tal caso se denominan electrolitos fuertes y si α es cercano a cero, se denomina electrolito débil. Para electrolitos fuertes, debido a que no es posible determinar con facilidad las contribuciones específicas de cada especie, se define al potencial químico medio μ_{\pm}^l como

$$\nu\mu_{\pm}^{(ac)} = \mu_2^l = \nu_+\mu_+^l + \nu_-\mu_-^l \quad (1.62)$$

con $\nu = \nu_+ + \nu_-$. El potencial químico de cada componente empleando la escala de molaridades se escribe como

$$\mu_+^l = \mu_+^{*,0} + RT \ln a_+ = \mu_+^{*,0} + RT \ln \frac{[M_+]}{[M_{0,+}]} + RT \ln \gamma_+ \quad (1.63)$$

y

$$\mu_-^l = \mu_-^{*,0} + RT \ln a_- = \mu_-^{*,0} + RT \ln \frac{[M_-]}{[M_{0,-}]} + RT \ln \gamma_- \quad (1.64)$$

donde $\mu_i^{*,0}$ es el potencial químico de referencia del componente i definido en un valor dado de $M_{0,i}$, típicamente se habla de una *disolución hipotética* 1 molar, aunque en la realidad, $\gamma_i \rightarrow 1$ cuando $[M_i] \rightarrow 0$ [57]. La expr. (1.62) se escribe como

$$\mu_2^l = \nu\mu_{\pm}^l = \nu_+(\mu_+^{*,0} + RT \ln[M_+] + RT \ln \gamma_+^*) + \nu_-(\mu_-^{*,0} + RT \ln[M_-] + RT \ln \gamma_-^*) \quad (1.65)$$

así definiendo a

$$\mu^0 = \nu\mu_{\pm}^0 = \nu_+\mu_+^0 + \nu_-\mu_-^0 \quad (1.66)$$

también a [3]

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu}} \quad (1.67)$$

como $[M_+] = \nu_+[M]$ y $[M_-] = \nu_-[M]$, con $[M]$, la molalidad de la mezcla se tiene que

$$[M]_{\pm} = [M] (\nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu}} \quad (1.68)$$

de modo [1.65] se tiene que

$$\mu_2^l = \mu_2^{0,l} + RT \ln a_2^l = \mu^0 + \nu RT \ln[M]_{\pm} \gamma_{\pm} \quad (1.69)$$

Para electrolitos fuertes en agua a 298,15 K, el modelo de Debye-Hückel (Anexo) señala que

$$\ln \gamma_{\pm} = -0,510 |z_+ z_-| \sqrt{I} \quad (1.70)$$

con I la fuerza iónica.

Equilibrio de solubilidad y ácido-base

En la teoría ácido-base de Bronsted-Lowry [21, 33] un ácido es aquella especie química que en disolución acuosa se disocia total o parcialmente para formar iones hidronios, mientras una base es aquella que posee pares de electrones disponibles para aceptar un protón según la siguiente reacción química



donde K_a es conocida como la constante de acidez, dada por

$$K_a = \frac{a_{H^+} a_{A^-}}{a_{HA}} \quad (1.72)$$

³Realmente, γ_{\pm} es el coeficiente de actividad asimétrico, para pasar de la escala de molalidades al de fracción mol para un soluto no disociado en agua se emplea $\gamma_2^* = \gamma_2(\rho + 0,001[M_2])(18 - MW_2)\rho_{agua}$.

donde a_i indica la actividad de cada especie en disolución. Se suele expresar las actividades de cada especie en la escala de molaridades con el estado de referencia de una disolución hipotética ideal 1 M. De modo que en expr. (1.72) se tiene que

$$K_a = \frac{[H^+][A^-] \gamma_{H^+} \gamma_{A^-}}{[HA] \gamma_{HA}} \quad (1.73)$$

para ácidos débiles, se escribe la expr. (1.73)

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \quad (1.74)$$

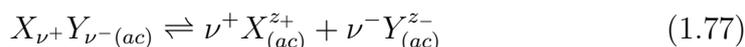
El agua reacciona entre sí para generar hidronios e hidroxilos, a esta reacción ácido-base se denomina autoprotólisis y está caracterizada por K_w que se suele expresar como

$$K_w = [H^+][OH^-] \quad (1.75)$$

la constante de basicidad K_b se define en sentido análogo a K_a cumpliendo que

$$K_a K_b = K_w \quad (1.76)$$

Existe una cantidad límite de soluto que puede ser disuelta en determinado volumen de cierto disolvente a temperatura y presión constantes, esta cantidad se le denomina solubilidad, S . La disolución que contiene esta concentración S se denomina *saturada* y en el caso más general es representado por el siguiente equilibrio de un compuesto $X_{\nu^+} Y_{\nu^-}$ en medio acuoso



donde el subíndice s indica que se encuentra en forma sólida. La constante de equilibrio K_s es

$$K_s = \frac{a_{Y_{z^-}}^{\nu^-} a_{X_{z^+}}^{\nu^+}}{a_{X_{\nu^+} Y_{\nu^-}}} \quad (1.78)$$

la actividad de un compuesto puro es constante e igual a la unidad [34]. Al igual que para el equilibrio ácido-base se emplea la escala de molaridades y un estado de referencia 1 M, de modo que

$$K_{ps} = [Y_{z^-}]_{Y_{z^-}}^{\nu^-} [X_{z^+}]_{X_{z^+}}^{\nu^+} (\gamma_{Y_{z^-}})^{\nu^-} (\gamma_{X_{z^+}})^{\nu^+} \quad (1.79)$$

Capítulo 2

Fisicoquímica de interfases

2.1. Energía de superficie y tensión superficial

A temperatura y presión constantes en sistemas físicos que estén formados de al menos dos fases *e.g.* un líquido puro que coexiste con su vapor o en dos líquidos poco miscibles, existe un espacio donde ambas fases están en contacto entre sí, a esta zona se le denomina *interfase* o *superficie*. Macroscópicamente, los efectos de esta región sólo son apreciables cuando el área de contacto entre fases incrementa considerablemente, como en el caso de las emulsiones, los sistemas capilares, burbujas de jabón, en procesos de mojado etc. de otra manera, son los efectos volumétricos los que rigen^[1]. La energía de superficie (cuyas unidades son $\frac{[E]}{[A]}$) es una cantidad energética asociada a la región interfacial debida a la anisotropía de fuerzas intermoleculares entre las moléculas que se encuentran en esta región es decir, es un exceso de energía de las moléculas respecto a la que poseen en la fase volumétrica o bulto (del inglés *bulk*). Esta energía se manifiesta macroscópicamente como una membrana tensa, tangencial a la superficie de los líquidos [5].

Para la descripción termodinámica de las interfases se postula que esta región es una fase adicional del sistema, de modo que las variables termodinámicas extensivas quedan bien definidas. Sin embargo aparece un término adicional para el trabajo, adicional a pdV , que representa la energía necesaria

¹Un ejemplo sencillo ilustra este fenómeno: considérese una esfera de volumen $1 \text{ L} = 1000 \text{ cm}^3$ la relación A/V es 0,48 mientras que si se fracciona en n gotas con $0,001 \text{ cm}$ cada una (orden de magnitud de los sistemas dispersos como las emulsiones) la relación A/V será de 3000, ya que para una esfera $A/V = \frac{3}{r}$, lo que indica que el área contribuye $\frac{3}{r}$ más que el volumen al disminuir r .

para extender la superficie una unidad de área a determinada temperatura [5]

$$dW = \sigma da \quad (2.1)$$

en la expr. (2.1), σ es la tensión superficial y para líquidos es equivalente a su energía de superficie.

La *adsorción* es un fenómeno característico de esta región, su estudio tiene implicaciones directas en áreas como la bioquímica, ciencias ambientales y procesos extractivos e industriales [2].

2.2. Ecuación de adsorción de Gibbs

En un sistema termodinámico formado m componentes, dos fases volumétricas, α y β , existe una interfase s . Al considerar a la interfase como una fase adicional, la diferencial de la energía interna del sistema es

$$dU = dU^\alpha + dU^\beta + dU^s \quad (2.2)$$

que a su vez se escriben como

$$dU = Td(S^\alpha + S^\beta + S^s) - Pd(V^\alpha + V^\beta + V^s) + \sigma da + \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^m \mu_j dN_j^i \quad (2.3)$$

agrupando términos, se tiene que diferencial de la energía interna de la superficie es [22]

$$dU^s = TdS^s - pdV^s + \sigma da + \sum_{i=1}^m \mu_i dN_i^s \quad (2.4)$$

$U^s = U^s(S^s, V^s, N^s, a)$ es una ecuación diferencial homogénea de orden cero, cuya ecuación de Euler es

$$U^s = TS^s - PV^s + \sigma a + \sum_{i=1}^m \mu_i N_i^s \quad (2.5)$$

diferenciando dicha ecuación y comparando con la expr. (2.4) se llega a la ecuación de Gibbs-Duhem para esta región (ver anexo I [6])

$$S^s dT - V^s dP + ad\sigma + \sum_{i=1}^m N_i^s d\mu_i = 0 \quad (2.6)$$

²La adsorción es el proceso de acumulación de material en alguna superficie.

reacomodando y dividiendo por a , se tiene que

$$d\sigma = -S^{*,s}dT + V^{*,s}dP - \sum_{i=1}^m \Gamma_i d\mu_i \quad (2.7)$$

donde

$$-S^{*,s} = \frac{S^s}{a}; V^{*,s} = \frac{V^s}{a}; -\Gamma_i = \frac{N_i^s}{a} \quad (2.8)$$

mostrando que $\sigma = \sigma(T, P, N_1^s, \dots, N_m^s)$, entonces

$$-\bar{S}^s = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_{P, \mu_i}; \bar{V}^s = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial P} \right)_{T, \mu_i}; -\Gamma_i = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \mu_i} \right)_{T, P, \mu_i, i \neq j} \quad (2.9)$$

en condiciones isotérmicas y usando la aproximación de Gibbs que la interfase es un plano de separación, $V^s = 0$ en la expr. (2.7) se llega a

$$d\sigma = - \sum_{i=1}^m \Gamma_i d\mu_i \quad (2.10)$$

al recíproco de Γ_i se define como el área específica A_i . La expr. (2.10) es la forma más general de la ecuación de adsorción de Gibbs (EAG)

Sistemas binarios

En un sistema a temperatura y presión constante formado por una mezcla de dos componentes soluto x_2^b -disolvente $(1 - x_2^b)$, la EAG correspondiente es

$$-d\sigma = \Gamma_1 d\mu_1 + \Gamma_2 d\mu_2 \quad (2.11)$$

de la ecuación Gibbs-Duhem volumétrica expr. (6.5) para dos componentes en las mismas condiciones se tiene que

$$x_1^b d\mu_1 + x_2^b d\mu_2 = 0 \quad (2.12)$$

escribiendo la expr. (2.11) en términos del potencial químico del soluto

$$-d\sigma = \left(\Gamma_2 - \Gamma_1 \frac{x_2^b}{1 - x_2^b} \right) d\mu_2 \quad (2.13)$$

a dilución infinita, $x_2^b \rightarrow 0$ la ecuación anterior se aproxima a

$$-d\sigma = \Gamma_2 d\mu_2 \quad (2.14)$$

con el fin de escribir la concentración de superficie del soluto en términos de variables experimentales, se selecciona el potencial químico del segundo componente en la disolución

$$\mu_2^v = \mu_2^{0,b} + RT \ln a_2^b \quad (2.15)$$

bajo la convención simétrica para los coeficientes de actividad y a dilución infinita se tiene que $a_2^b \approx \gamma_2^\infty x_2^b$, de modo que la expr. (2.14) es

$$\Gamma_2 = -\frac{1}{RT} \left(\frac{d\sigma}{d \ln x_2^b} \right)_T = -\frac{x_2^b}{RT} \left(\frac{d\sigma}{dx_2^b} \right)_T \quad (2.16)$$

empleando datos de la curva tensión superficial-composición en la región diluída, se halla la concentración de superficie Γ_2 . Sin embargo, en regiones más allá de la zona diluída, la expr. (2.16) no es válida para el cálculo de Γ_2 . Para resolver este problema se define a la concentración de exceso como

$$\Gamma_2^{exc} = \Gamma_2 - \Gamma_1 \frac{x_2^b}{1 - x_2^b} \quad (2.17)$$

entonces

$$-d\sigma = \Gamma_2^{exc} d\mu_2 \quad (2.18)$$

de modo que al introducir la expr. (5.18) en (2.13) se tiene que

$$\Gamma_2^{exc} = -\frac{1}{RT} \left(\frac{d\sigma}{d \ln x_2^b} \right)_T = -\frac{x_2^b}{RT} \left(\frac{d\sigma}{dx_2^b} \right)_T \quad (2.19)$$

Presión superficial

En 1890 Agnes Pockels descubrió que una película de una disolución acuosa jabonosa confinada en un rectángulo con una barrera móvil en algún extremo, tiene un comportamiento análogo a un gas confinado en un cilindro con un pistón móvil: a través de una barra de longitud l se ejerce una presión π bidimensional³, la cual se balancea con una fuerza externa [23]. Para hallar indirectamente el valor de la presión superficial en estos sistemas se emplea la tensión superficial. Supongamos que una película acuosa jabonosa ejerce una presión π sobre una barrera móvil l , al incrementar una cantidad dx ,

³ La existencia de la presión superficial subyace a la idea que las moléculas de jabón adsorbidas en la superficie del agua se pueden modelar como un sistema bidimensional, susceptible a manipulaciones del área y como respuesta, modificaciones en una magnitud análoga a la presión tridimensional, tal como ocurre en un gas al modificar su volumen. En estricto sentido, la presión superficial π no corresponde a la presión volumétrica reducida una dimensión.

perpendicular a l , se ha realizado un trabajo πda (análogo al PdV en tres dimensiones) de modo que

$$dW = \pi da = \pi l dx \quad (2.20)$$

El trabajo de la expr. (2.20) está acoplado al trabajo requerido para incrementar el área superficial. El trabajo de superficie está dado por la expr. (2.1) e indica el trabajo a efectuar contra las interacciones cohesivas en la superficie del líquido para aumentar una unidad de área la superficie, esta cantidad se puede escribir como

$$dW = \sigma da = \sigma l dx \quad (2.21)$$

al crear $l dx$ unidades de área superficial ocurren dos sucesos: la superficie recién formada se obtuvo a costa de efectuar trabajo en contra de la tensión superficial del líquido puro σ^0 , la misma cantidad de superficie es «contaminada» por las moléculas que se adsorben en la superficie recién creada, de modo que se ha invertido

$$dW = (\sigma^0 - \sigma) l dx \quad (2.22)$$

unidades de energía, con σ es la tensión superficial del líquido con soluto adsorbido. Comparando la expr. (2.20) con (2.22) se tiene que

$$\pi = \sigma^0 - \sigma \quad (2.23)$$

o en forma diferencial

$$d\pi = -d\sigma \quad (2.24)$$

el signo negativo que precede a la diferencial de la tensión superficial indica que el efecto cohesivo que cuantifica σ es opuesto al efecto de la presión superficial π , es decir, al efecto expansivo.

Concentración máxima de superficie

Introduciendo la expr. (2.24) en (2.19) se tiene que

$$\Gamma_2^{exc} = \frac{1}{RT} \frac{d\pi}{d \ln x_2^b} = \frac{x_2^b}{RT} \frac{d\pi}{dx_2^b} \quad (2.25)$$

Para la mayoría de los sistemas soluto x_2^b -disolvente x_1^b donde el soluto disminuye la tensión superficial del disolvente, la curva de presión superficial-logaritmo natural de la composición es una función monótona creciente en

todo el intervalo de composición hasta la concentración de saturación volumétrica x_{sat}^b entonces, la *derivada máxima* se encuentra en el extremo derecho, de modo que de la EAG se sigue que

$$\left(\frac{d\pi}{d \ln x_2^b} \right)_m = cte = RT\Gamma_m(x_{2,sat}^b) \quad (2.26)$$

la expr.(??) indica que existe una concentración máxima en la superficie, propia de cada sistema y corresponde al área de soluto de mayor empaquetamiento en la interfase. Empleando Γ_m se define a la *cobertura superficial de Gibbs*, θ como una función normalizada y adimensional de la concentración superficial

$$\theta_G = \frac{\Gamma}{\Gamma_m} \quad (2.27)$$

cuando se fija la temperatura y se escribe a θ en función de variables volumétricas para contabilizar el reparto entre ambas fases (superficial y volumétrica), se llama *isoterma de adsorción*.

2.3. Ecuación de gas ideal bidimensional

A través de datos experimentales se sabe que en la región diluída, la presión superficial aumenta linealmente con la composición

$$\pi = ax_2^b, \quad x_2^b \rightarrow 0 \quad (2.28)$$

la pendiente de la recta a propio de cada sistema, lo caracteriza en este régimen y conocida como la constante de Henry en dos dimensiones. Empleando la EAG se tiene

$$\Gamma(x_2^b) = \frac{1}{RT}ax_2^b = \frac{\pi}{RT} \quad (2.29)$$

que en términos del área específica es

$$\pi A = RT \quad (2.30)$$

la expr. (2.30) es análoga a $PV = RT$, denominada ecuación de estado de *gas ideal bidimensional*. A bajas concentraciones de soluto adsorbido la distancia entre moléculas es muy grande, por ello se espera que no interactúen además se considera que las partículas son puntuales [23, 24, 26].

La isoterma de adsorción de Gibbs correspondiente es

$$\theta_G = \frac{ax_2^b}{\Gamma_m RT} = \beta x_2^b \quad (2.31)$$

donde β se define como

$$\beta = \frac{a}{\Gamma_m RT} \quad (2.32)$$

la expr. (2.32) es la *isoterma ideal*; la constante β se llama parámetro hidrofóbico ya que en general, $\beta > 1$ y por tanto, $\theta > x_2^b$ indicando que la fase superficial se enriquece de material.

2.4. Potencial químico de superficie ideal

Empleando la expr. (2.18) en términos del exceso de soluto, se determina el potencial químico para la superficie como

$$d\mu^s = \frac{d\pi}{\Gamma^{exc}} \quad (2.33)$$

para integrar la expr. (2.33) se requiere que Γ^{exc} en términos de la presión superficial π . En el caso de la ecuación de gas ideal bidimensional, esta relación es $\Gamma^{exc} = \frac{\pi}{RT}$ de modo que

$$d\mu^s = \frac{d\pi}{\pi} RT \quad (2.34)$$

al integrar la expr. (2.34) se requiere un estado de referencia para la presión superficial acorde con la presión

$$\int_{\mu^{s,0}}^{\mu^s} d\mu^s = RT \int_{\pi_{ref}}^{\pi} \frac{d\pi}{\pi} \quad (2.35)$$

para un estado arbitrario de referencia se tiene que

$$\mu^s = \mu^{s,0} + RT \ln \frac{\pi}{\pi_{ref}} \quad (2.36)$$

la expr. (2.36) es válida para la región diluída o en sistemas donde se cumpla la EEGIB en todo el intervalo de composición. Los estados de referencia comunes para la presión superficial son: 1 mNm^{-1} y 0.338 mNm^{-1} , este último corresponde a la presión superficial a 273.15 K de un gas bidimensional donde la distancia promedio entre moléculas es la misma que en un mol de gas ideal en condiciones normales de temperatura y presión [23].

2.5. Energía estándar de adsorción

El equilibrio de fases indica que

$$\mu_2^b = \mu_2^s \quad (2.37)$$

el potencial químico del soluto en la disolución se escribe como la expr. (1.30). Para la fase superficial se emplea expr. (2.36) siempre que sea válida la EEGIB para describir al sistema y además, se selecciona a $\pi_{ref} = 1 \text{ dinacm}^{-1}$, de modo que

$$\mu_2^{0,b} + RT \ln a_2 = \mu^{s,0} + RT \ln \pi \quad (2.38)$$

o bien

$$\mu^{s,0} - \mu_2^{0,b} = -RT \ln \left(\frac{\pi}{a_2} \right) \quad (2.39)$$

la diferencia de lado izquierdo de la expr. (2.39) es distinta de cero si se seleccionan estados de referencia distintos, cuando esto ocurre a la expr. (2.39) se le conoce como *energía estándar de adsorción* (ΔG_{ads}^0 o $\Delta \mu_{ads}^0$) y corresponde al trabajo necesario para transferir un mol de soluto de un estado de referencia en la superficie y otro en la disolución [55]. Si se seleccionan los coeficientes de actividad bajo la convención simétrica en la expr. (2.39) se escribe como

$$\Delta \mu_{ads}^0 = -RT \ln \frac{\pi}{x_2^b} + RT \ln \gamma_2^b \quad (2.40)$$

en el régimen a dilución infinita se suelen desprestigiar los coeficientes de actividad, de modo que la energía estándar de adsorción se expresa como

$$\Delta \mu_{ads}^{00} = -RT \ln \left(\frac{\pi}{x_2^b} \right)_{x_2^b \rightarrow 0} \quad (2.41)$$

donde el argumento del logaritmo en la expr. (2.41) es la pendiente a dilución infinita, obtenida a través de la curva presión superficial-composición [30]. La energía estándar de adsorción es una medida energética de la actividad superficial de un sistema determinado.

2.6. Ecuación de estado de Volmer

La ecuación de Volmer [65] pertenece a las ecuaciones de estado tipo vdW en dos dimensiones; es una modificación al área específica en la ecuación de gas ideal bidimensional

$$\pi(A - A_0) = RT \quad (2.42)$$

nótese que en el régimen diluido, la concentración de superficie tiende a cero y por tanto, el área específica se hace muy grande, en ese caso $A - A_0 \sim A$ es decir, la ecuación de Volmer se aproxima al comportamiento ideal en estas condiciones.

Significado de A_0

Al término A_0 , frecuentemente se le interpreta como el área límite, que ocuparían moléculas de soluto en la interfase cuando la temperatura disminuye ($T \rightarrow 0$) es decir, el área *propia* de estas moléculas en un líquido subenfriado. En una interpretación no tan rigurosa, la ecuación de Volmer es la ecuación de vdW que carece del término asociado a interacciones por pares. Otra interpretación proviene de la ecuación de estado virial⁴ en tres dimensiones; una ecuación que expresa al factor de compresibilidad Z en función de una serie de potencias inversas del volumen específico

$$Z = \frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B(T)}{v} + \frac{C(T)}{v^2} + \dots \quad (2.43)$$

en la expr. (2.43), $B(T)$, $C(T)$, ... son el segundo, tercero etc. coeficientes viriales, que para sustancias puras sólo son función de la temperatura. El segundo coeficiente cuantifica las colisiones que ocurren entre dos moléculas, el tercer coeficiente depende de las colisiones ternarias, y así sucesivamente [36]. En el caso de dos dimensiones, la expr. (2.43) se escribe. Para la ecuación de Volmer se tiene que

$$\frac{\pi A}{RT} = \frac{1}{1 - \frac{A_0}{A}} \quad (2.44)$$

el lado derecho de la expr. (2.44) se puede expresar como una serie de Maclaurin $\frac{A_0}{A}$ como

$$\frac{1}{1 - \frac{A_0}{A}} = 1 + \frac{A_0}{A} + \frac{A_0^2}{A^2} + \dots \quad (2.45)$$

suponiendo que la ecuación de Volmer sea válida a presiones moderadas-bajas se tiene que

$$B_2^s = A_0 \quad (2.46)$$

mostrando que A_0 es el segundo coeficiente virial, que se puede obtener a través de datos experimentales [6].

Potencial químico de la ecuación de Volmer

De la ecuación de Volmer se tiene que [30]

$$\frac{1}{\Gamma^{exc}} = \frac{RT}{\pi} + \frac{1}{\Gamma_0} \quad (2.47)$$

⁴Virial del latín *viris*; fuerza. Ecuación de estado propuesta por Kamerlingh Onnes

empleando la expr. (2.33) y (2.47) se tiene que

$$d\mu^s = \frac{d\pi}{\Gamma^{exc}} = RT d \ln \pi + \frac{d\pi}{\Gamma_0} \quad (2.48)$$

integrando la expr. (2.48) para un estado cualquiera de referencia se tiene que

$$\int_{\mu^{s,0}}^{\mu^s} d\mu^s = \int_{\pi_{ref}}^{\pi} RT d \ln \pi + \int_{\pi_{ref}}^{\pi} \frac{d\pi}{\Gamma_0} \quad (2.49)$$

llegando a

$$\mu^s = \mu^{s,0} + RT \ln \frac{\pi}{\pi_{ref}} + \frac{\pi - \pi_{ref}}{\Gamma_0} \quad (2.50)$$

la expr. (2.50) es válida siempre y cuando se cumpla la expr. (2.42).

2.7. Equilibrio disolución-superficie

El equilibrio del soluto en la disolución y en la superficie expresado a través de los potenciales químicos de cada fase a dilución infinita llevó a la energía estándar de adsorción. Fuera de la región a dilución infinita es posible obtener propiedades de la superficie y de la disolución empleando datos de tensión superficial y composición en un amplio intervalo de concentraciones, basta con ocupar ecuaciones de estado superficiales adecuadas para modelar el comportamiento superficial, acoplándolas a la EAG y recurriendo a la igualdad de potenciales químicos. En el caso de la ecuación de Volmer se tiene que

$$\mu^{b,o} + RT \ln a_2 = \mu^{s,0} + RT \ln \frac{\pi}{\pi_{ref}} + \frac{\pi - \pi_{ref}}{\Gamma_0} \quad (2.51)$$

la selección de un mismo estado de referencia ($\mu^{i,0}$) para el soluto en cada fase en la expr. (2.51) ha permitido linealizarla y, a partir de datos de presión superficial y composición, estimar satisfactoriamente los coeficientes de actividad de solutos, generalmente no electrolitos en sistemas líquido-líquido, tensoactivo-agua y sólido-líquido bajo la convención simétrica para los coeficientes de actividad, empleando el modelo de Margules de dos o tres sufijos para la expresión de la energía molar parcial de exceso de soluto [11, 12, 16, 30, 54, 64].

Seleccionando a la concentración de saturación como referencia en los potenciales químicos de soluto en la superficie y en el bulto, es decir $x \rightarrow x_2^b y \pi \rightarrow \pi_s$. Considerando lo anterior, en la expr. (2.51) se tiene que

$$\mu^{b,o} + RT \ln \frac{x_2^b}{x_{2sat}^b} + RT \ln \frac{\gamma_2}{\gamma_{sat}} = \mu^{s,o} + RT \ln \frac{\pi}{\pi_{sat}} + \frac{\pi - \pi_s}{\Gamma_0} \quad (2.52)$$

en (2.52), al seleccionar un estado común de referencia, a saturación; $\mu^{b,o} = \mu^{s,o}$. Para líquidos, que sean miscibles en todas proporciones $x_s = 1$ y $\gamma_s = 1$, según la convención simétrica. Definiendo a la presión superficial reducida como una cantidad normalizada de la presión superficial

$$\pi^* = \frac{\pi}{\pi_{sat}} \quad (2.53)$$

Considerando lo anterior y reorganizando términos en (2.52) se llega a

$$\ln \left(\frac{\pi^*}{x_2^b} \right) = z_0(1 - \pi^*) + \ln \gamma_2 \quad (2.54)$$

En la expr. (2.54) z_0 definido como

$$z_0 = \frac{\pi_s A_0}{RT} \quad (2.55)$$

en la expr. (2.54) cuando $x_2^b \rightarrow 0$, $\pi^* \rightarrow 0$ y $\gamma \rightarrow \gamma^\infty$ entonces

$$\ln \gamma^\infty = \lim_{x_2^b \rightarrow 0} \ln \left(\frac{\pi^*}{x_2^b} \right) - z_0 \quad (2.56)$$

la expr. (2.56) es fundamental en el equilibrio disolución-superficie [30] y relaciona la actividad superficial media como

$$\ln \left(\frac{\pi^*}{x_2^b} \right)_{x_2^b \rightarrow 0} \quad (2.57)$$

con las interacciones soluto-disolvente medias con el

$$\ln \gamma^\infty \quad (2.58)$$

y con las interacciones intermoleculares soluto-soluto en la interfase medidas a través de

$$z_0 \quad (2.59)$$

al contener al término A_0 .

Capítulo 3

Proteínas y L-aminoácidos

3.1. L-aminoácidos

Un L-aminoácido es una molécula orgánica anfifílica formada por un grupo ácido carboxílico, una amina y un grupo funcional R, enlazados a un átomo de carbono central con disposición espacial *S* denominado carbono- α (ver Fig. 3.1) [67]. La principal razón de estudio de estas moléculas es que veinte de ellas (ver Cuadro 3.1) forman a los heteopolímeros, que de acuerdo a la longitud de su cadena, son denominados oligopéptidos, péptidos, polipeptidos o proteínas. Todos estos compuestos, junto con los ácidos nucleicos, son macromoléculas esenciales en el origen y evolución de la vida en la Tierra [50]. Sin embargo, cada uno de los L-aminoácidos es versátil, con derivados mayoritariamente inocuos y con gran variedad de aplicaciones (ver cuadro 3.2) [37].

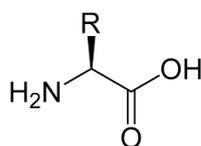


Figura 3.1: Estructura de un α -aminoácido

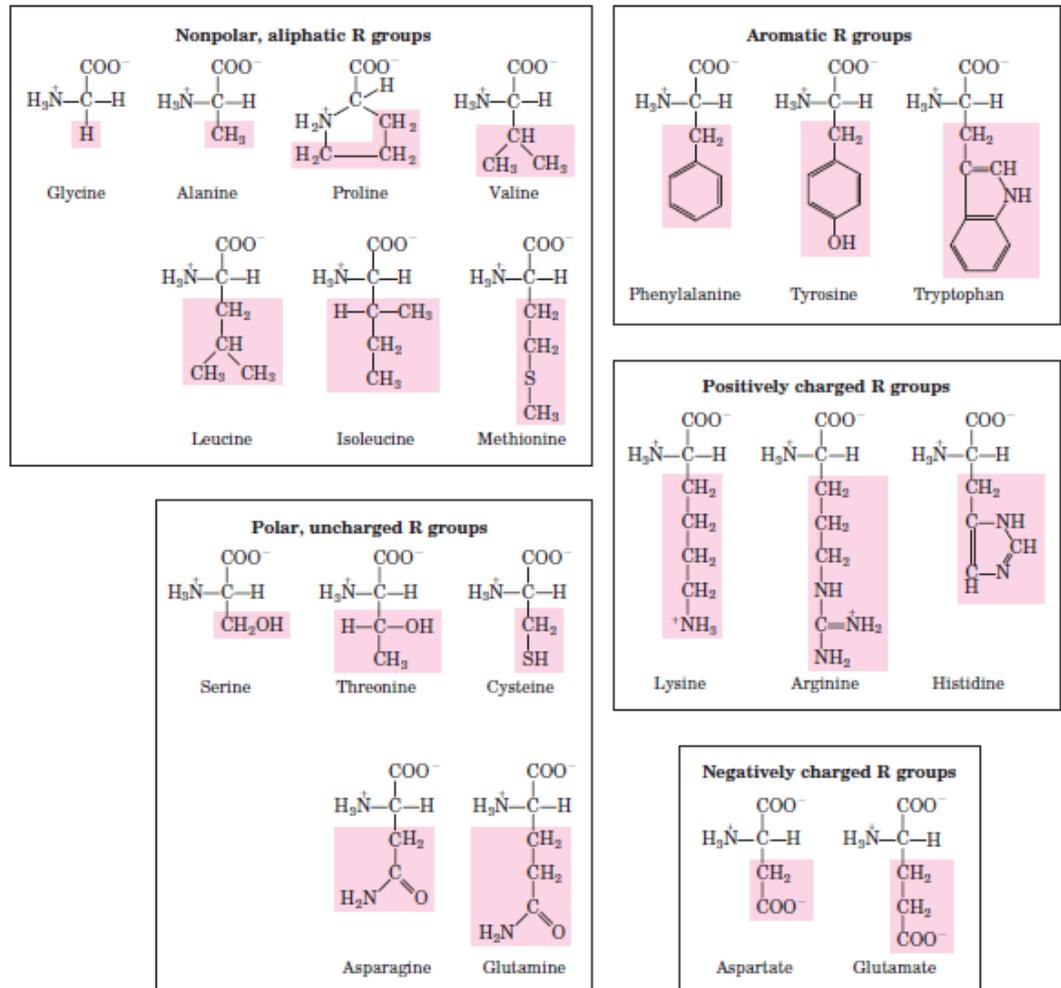


Figura 3.2: Los veinte L-aminoácidos presentes en las proteínas. Adaptación de [50]

L-Aminoácido	Nombre sistemático	Grupo R
Glicina (G)	Ác. 2-amino acético	Hidrógeno
L-alanina (A)	Ác. (2 <i>S</i>)-2-aminopropanoico	Metilo
L-asparagina (N)	Ác. (2 <i>S</i>)-2,4-diamino-4-oxobutanoico	Acetilamida
L-arginina (R)	Ác. (2 <i>S</i>)-2-amino-5-guanidinopentanoico	<i>N</i> propilguanidina
L-ác. aspártico (D)	Ác. (2 <i>S</i>)-2-amino-butanodioico	Ácido acético
L-cisteína (C)	Ác. (2 <i>S</i>)-2-amino-3-sulfanilpropanoico	Metanotiol
L-ác. glutámico (E)	Ác. (2 <i>S</i>)-2-amino-pentanodioico	Ácido propanoico
L-glutamina (Q)	Ác. (2 <i>S</i>)-2,5-diamino-5-oxopentanoico	Propanamida
L-histidina (H)	Ác. (2 <i>S</i>)-2-amino-3-(1 <i>H</i> -imidazol-5-il)propanoico	5-metil-1 <i>H</i> -imidazol
L-isoleucina (I)	Ác. (2 <i>S</i>)-2-amino-3-metilpentanoico	1-metilpropano
L-leucina (L)	Ác. (2 <i>S</i>)-2-amino-4-metilpentanoico	2-metilpropano
L-lisina (K)	Ác. (2 <i>S</i>)-2,6-diaminohexanoico	<i>n</i> -butanamina
L-metionina (M)	Ác. (2 <i>S</i>)-2-amino-4-(metilsulfanil)butanoico	Metilsulfaniletano
L-fenilalanina (F)	Ác. (2 <i>S</i>)-2-amino-3-fenolpropanoico	Metilbenceno
L-prolina (P)	Ác. (2 <i>S</i>)-pirrolidincarboxílico	Pirrolidona
L-serina (S)	Ác. (2 <i>S</i>)-2-amino-3-hidroxiopropanoico	Metanol
L-treonina (T)	Ác. (2 <i>S</i>)-2-amino-3-hidroxi-butanoico	Etanol
L-triptófano (W)	Ác. (2 <i>S</i>)-2-amino-3-(1 <i>H</i> -indol-3-il)propanoico	3-metil-1 <i>H</i> -indol
L-tirosina (Y)	Ác. (2 <i>S</i>)-2-amino-3-(4-hidroxifenil)propanoico	4-hidroximetilbenceno
L-valina (V)	Ác. (2 <i>S</i>)-2-amino-3-metilbutanoico	Propano

Cuadro 3.1: Nombre sistemático de los principales L-aminoácidos encontrados en proteínas

Aminoácido	Derivado activo	Aplicación
L-lisina	Clorhidrato de L-lisina	Suplemento alimenticio
L-triptófano	L-triptófano	Antoxinante de leche en polvo
L-cisteína	L-cisteína	Antioxidante de jugos de fruta
Ác. aspártico	aspartilfenilalanin metil éster	Edulcorante
L-arginina	L-arginina	Neutralizante
L-glutamina	L-glutamina	Neutralizante
L-cisteína	N-acetil L-cisteína	Protector UV/Generador melalina
L-alanina	N-acil-L-alanina	Base de tensoactivos
L-carnitina	N-acetil-L-carnitina	Tratamiento de Alzheimer
L-lisina	Sal de potasio de L-lisina	Solvente en capura de CO ₂
L-triptófano	5-hidroxitriptófano	Antidepresivo
DL-alanina	DL-alanina	Polímeros farmacéuticos biodegradables
L-Prolina	1-carbamimidoil-L-prolina	Hidratante de <i>stratum corneum</i>

Cuadro 3.2: Algunas aplicaciones farmacéuticas, industriales, y alimenticias de los L-aminoácidos (Jhamb *et al*)

3.1.1. Generalidades físicas, químicas y biológicas de L-aminoácidos

Las propiedades físicas y químicas de cada L-aminoácido en alguna fase particular están dadas específicamente por los grupos funcionales que lo forman. A temperatura y presión ambientales (1 atm, 25 C) estos compuestos son sólidos cristalinos de altos puntos de fusión (desde los 185 hasta los 343 grados Celsius), esto es debido a que los L-aminoácidos forman dobles iones o zwitteriones. Por ejemplo, la glicina tiene un punto de fusión y momento dipolar de 262,1 grados y 15,7 D, respectivamente, mientras la etilamina y ácido acético tienen puntos de fusión y momentos dipolares de -84 grados Celsius, 1,00 D, 16 grados Celsius y 1,70 D, respectivamente. Consecuencia de ello es que los L-aminoácidos tienden¹ a tener solubilidades altas en medios polares como el agua (ver Cuadro 3.3). Los L-aminoácidos rotan el plano de luz polarizada. Aminoácidos como la L-fenilalanina, L-tirosina, L-histidina y L-triptófano, poseen sustituyentes aromáticos tienen máximos de absorción en entre 200-300 nm en disolución acuosa a 298,15 K. Estos compuestos en disolución acuosa son anfóteros y poseen al menos dos constantes de acidez. Estas moléculas poseen constantes de acidez más grandes que la mayoría de los ácidos carboxílicos y constantes de basicidad más grandes que la mayoría de las aminas. Los aminoácidos se sintetizan como mezclas racémicas a través

¹Naturalmente, depende del sustituyente del grupo R

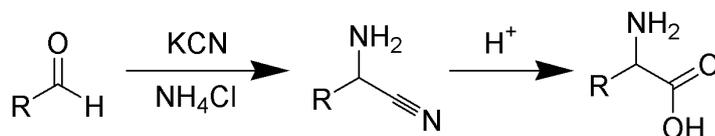


Figura 3.3: Síntesis clásica de Strecker

de las siguientes reacciones:

1. Aminación reductora. Parte de tratar un α -cetoácido con exceso de amoniacó formando la imina correspondiente y posteriormente reduciéndola con hidrógeno y Paladio, todo en un solo paso.
2. Reacción Hell-Volhard-Zelinsky. Consiste en la aminación de un α -haloácido a partir de un ácido carboxílico.
3. Síntesis de Strecker. Inicia con la formación de una imina a partir de un aldehído en presencia de amoniacó, una posterior adición nucleofílica del grupo ciano al carbono- α , formando el α -aminonitrilo, que en condiciones ácidas se hidroliza al ácido carboxílico correspondiente originando al α -aminoácido racémico (ver Fig. 3.3).

La síntesis enantioselectiva se lleva acabo a partir de la reacción con enzimas. En los α aminoácidos los grupos amino y carboxílico no suelen participar en reacciones químicas; son los grupos sustiyutentes los que poseen más reactividad, por tanto, la química de cada α -aminoácido depende casi exclusivamente del grupo sustituyente. Las reacciones más comunes son las ácido-base.

Los L-aminoácidos tienen diferentes estructuras polimórficas en cristales, dependiendo de qué enantiómero sea, las interacciones son particulares dentro del cristal, ver Fig 3.5 y 3.6.

Los α -aminoácidos son compuestos primitivos; aparecieron en la Tierra mucho antes que la vida misma [49]. En la actualidad, los L-aminoácidos son biosintetizados a través de varias rutas metabólicas específicas, aunque muchos de ellos a partir de la aminación de un α -cetoácido. Las principales rutas biosintéticas de las que proceden son: la glucólisis, pentosas fosfatos y el ciclo de Krebs. Los L-aminoácidos son precursores de moléculas inmunitarias, endócrinas y neurotransmisora.

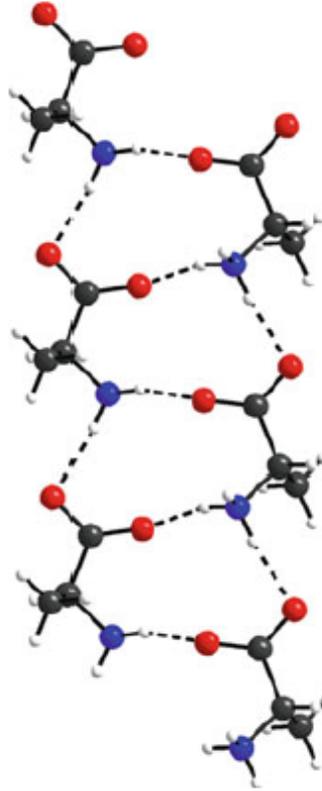


Figura 3.4: Cristal de L-alanina [27]

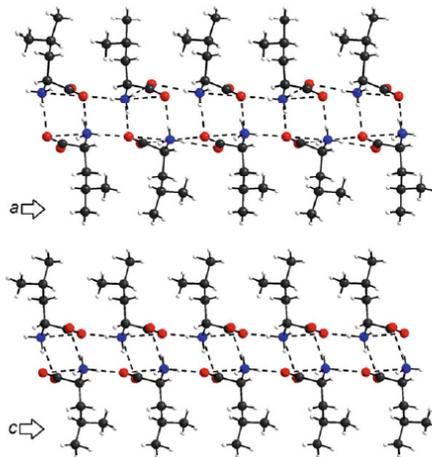


Figura 3.5: Cristal de L-leucina (arriba) y DL-leucina (abajo) [27]

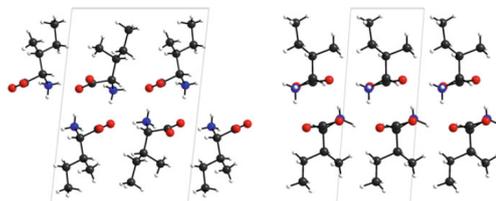


Figura 3.6: Cristal de L-isoleucina (izquierda) y DL-isoleucina (derecha) [27]

Especie	MW	T_f	pK_{a1}	pK_{a2}	pK_{a3}	pI	μ	S	ρ	P	H
G	75,07	262,2	2,350	9,778		5,97	15,7	25,23	1,161	7.2	-0,4
A	89,09	300	2,348	9,867		6,02	15.9	16,63	1,432	7.8	1.8
N	132,12	235	2,14	8,72		5,41	17,6	29,4	2,51	5.2	-3,5
R	174,20	222	1,823	8,991	12,48	10.76		19,59		5.1	-4,5
D	133,10	270	1,990	10,002	3,900	2,87	17,4	0,51	1,6603*	5.3	-3,5
C	121,16	220	1,71	10,77	8,36	5,02		2,56		1.9	2.5
E	147,13	224	2,23	9,95	4,42	7.185		0,88	1,538*	6.3	-3,5
Q	146,15	185	2,17	9,01		5.59	3.22	4,25	1,264*	4.2	-3,5
H	155,16	287	1,7	9,08	6.02	7,58		4,36		2.3	-3,2
I	131,17	285	2,319	9,754		6,02		3,17		5.3	4.5
L	131,17	293	2,329	9,477		5,98	16,5	2,19	1,293*	9.1	3.8
K	146,19	224	2,04	9,09	10,69	9,74		24,66		5.9	-3,9
M	149,21	284	2,20	9,05		5,75		5,59	1,178*	2.3	1,9
F	165,19	283	2,20	9,31		5,48		2,80		3.9	2,8
P	115,13	221	1,952	10,640		6,306		130,07	1,064	5.2	1,6
S	105,09	228	2,187	9,209		5,68		36,57	1.6*	6.8	-0,8
T	119,12	256	2,088	9,100		6,53		9,79		5.9	-0,7
W	204,23	230	2,35	9,33		5,88		1,32		1.4	-0,9
Y	181,19	343	2,17	9,19	10,47	5,65		0,054		3.2	-1,3
V	117,15	295	2,286	9,718		6,00		5,87	1,23	6.6	4,2

Cuadro 3.3: Propiedades físicas y químicas de los principales L-aminoácidos. Temperatura de fusión T_f /C [3]. Masa molecular MW/gmol⁻¹ [33]. Momento dipolar μ /D. pK_i [33]. Solubilidad S /g 100mL⁻¹ agua [27]. Densidad ρ /gcm⁻³ [3]. pI [27]. * Reportados a temperatura diferente de 298,15 K. P frecuencia en proteínas [44]. H hidropatía [44].

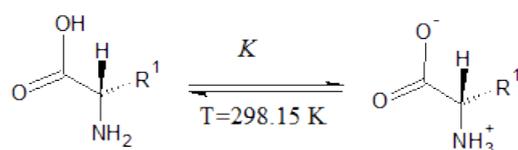


Figura 3.7: Reacción de formación del zwitterion

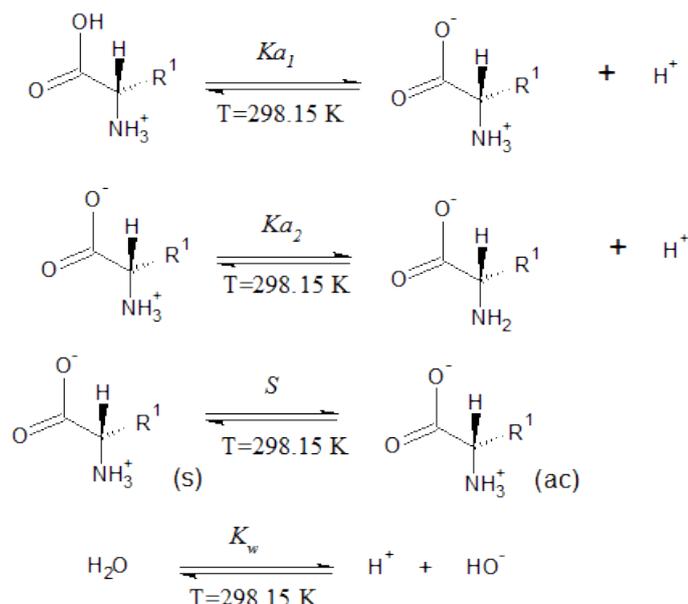


Figura 3.8: Reacciones ácido-base de L-aminoácidos

3.1.2. Propiedades en solución acuosa de L-aminoácidos

Propiedades ácido-base

Al disolver algún α -aminoácido en agua a temperatura y presión constantes, el α -aminoácido forma el zwitterion correspondiente. El equilibrio α -aminoácido(sin carga)-zwitterion queda determinado por su respectiva constante aparente \mathbf{K} , que se ha calculado del orden de 10^5 en favor de la formación del zwitterion [9]. En una disolución acuosa saturada de L-aminoácido se tienen los siguientes equilibrios

con

$$K_{a1} = \frac{[AA^\pm]_{ac}[H^+]_{ac}}{[AA^-]_{ac}} \quad (3.1)$$

$$K_{a2} = \frac{[AA^-]_{ac}[H^+]_{ac}}{[AA^\pm]_{ac}} \quad (3.2)$$

$$K_w = [H^+]_{ac}[OH^-]_{ac} \quad (3.3)$$

donde AA indica al α -aminoácido. Cada constante aparente está dada en la escala de molaridades ² y en la convención asimétrica para los coeficientes de actividad ³. K_w es constante aparente de la autoprotólisis del agua. S es la solubilidad a 298,15 K.

Efecto hidrofóbico

El efecto hidrofóbico es la tendencia de ciertos compuestos a interactuar débilmente con medios polares llevándolos a agregarse y segregarse. Los compuestos total o parcialmente hidrocarbonados en agua representan el caso más conocido. En estos sistemas a presión y temperatura constantes el efecto hidrofóbico se manifiesta termodinámicamente a través de su baja solubilidad acuosa, cambios significativos en las capacidades caloríficas en disolución, altos coeficientes de actividad, cambios negativos en la entropía etc., ⁶¹. Para cuantificar termodinámicamente este efecto, en disoluciones diluidas de un compuesto A se emplea la *energía libre de transferencia*, ΔG_{trans} definida como el cambio de energía de Gibbs asociada a la transferencia de un compuesto A desde una fase orgánica *Org* a agua *W* en condiciones estándar ⁵⁹

$$\Delta G_{trans}^0 = \mu_A^{0,W} - \mu_A^{0,ORG} = RT \ln \frac{a_A^{ORG}}{a_A^W} \quad (3.4)$$

donde $\mu_A^{0,HC}$ es el potencial químico de referencia de A en un compuesto no polar *NP* y $\mu_A^{0,W}$ corresponde al potencial químico de referencia de A en agua ⁵⁹. Para una mezcla binaria de líquidos se suele definir la ΔG_{trans}^0 en términos de la solubilidad del compuesto hidrocarbonado A en agua e equilibrio con la fase orgánica pura de A o como un coeficiente de reparto de A entre dos fases líquidas ^{59,61}, una frecuentemente usada es

$$\Delta G_t^0 = RT \ln x_S \quad (3.5)$$

en expr. ^{3.6} x_S es la concentración de saturación de A en agua expresada en fracción mol. De acuerdo con la ecuación de Gibbs-Helmholtz

$$\Delta G_t^0 = \Delta H_t^0 - T \Delta S_t^0 \quad (3.6)$$

Analizando la dependencia de ΔG_t^0 con la temperatura es posible obtener ΔH_t^0 y ΔS_t^0 . Este análisis muestra que para varios compuestos no polares en

²El estado de referencia es una disolución 1 M, ideal en el sentido de Henry.

³Se asume que la concentración de las especies químicas es baja y en este caso $a_i \approx [i]$

agua la entalpía es negativa, la entropía tiene valores positivos muy elevados, esto se asocia al cambio de la estructura del agua en la disolución de los compuestos poco polares [61, 66]. Para una serie homóloga *e.g.* la familia de los *n*-alcoholes, *n*-alcanos etc. la energía de transferencia es función lineal de la cantidad de grupos metileno (-CH₂-), que indica la hidrofobicidad y la contribución por cada grupo metileno a dicha propiedad.

Al igual que en los compuestos líquidos hidrocarbonados en los L-aminoácidos el efecto hidrofóbico se cuantifica a través de la energía libre de transferencia. Se han desarrollado modelos para este fin [31, 44, 53], parte de los resultados se encuentran en la Cuadro (3.3) en la columna de H, hidropatía. La relevancia de este enfoque es *predecir* la estabilidad de los residuos de los L-aminoácidos en una proteína y asociarlo a ciertas funciones biológicas *e.g.* la presencia de residuos de L-aminoácidos con alta hidropatía en proteínas transmembranales. El estudio del efecto hidrofóbico en L-aminoácidos adquiere particular interés en el estudio del plegamiento de proteínas, ya que se acepta que esta fenomenología es la principal «fuerza motriz» en el proceso de plegado de estas macromoléculas.

3.1.3. Serie de Hofmeister

A finales del siglo XIX, Hofmeister, un profesor de farmacología publicó una serie de artículos donde se mostró el efecto que tienen ciertas sales orgánicas e inorgánicas sobre la estabilidad de proteínas en disolución: algunas aumentaban la solubilidad de la proteína (*salting-in*), mientras otras las precipitaban (*salting-out*) [41, 42]. Actualmente se ha clasificado el efecto de los cationes y aniones en la estabilidad de las proteínas, observándose que los aniones tienen un mayor impacto que los cationes. Estos efectos no sólo se observan en la solubilidad de proteínas, si no también en la catálisis enzimática, interacción proteína-proteína, actividad óptica de azúcares y aminoácidos, cristalización de proteínas y crecimiento bacteriano [69]. Las razones de este comportamiento aun se investigan y se discuten ampliamente, la mayoría de las ideas debatidas giran en torno a dos propuestas. La primera es la solvatación de estos iones, su influencia sobre la estructura del agua a sus alrededores y el impacto que ello tiene sobre la solvatación de tensoactivos o polímeros como proteínas [41, 42]. La segunda propuesta prioriza el papel de las interacciones directas (tipo vdW) entre los iones con las proteínas [69]. Originalmente se creía que la esfera de hidratación de los iones tenía un efecto contundente y directo sobre la estabilidad en disolución de proteínas, se les llamó *cosmótrofos* a aquellos iones que se encuentran altamente hidratados, patrocinando la formación de enlaces hidrógeno más localizados mientras que los denominados *caótrofos* tienen el efecto contrario: favorecen

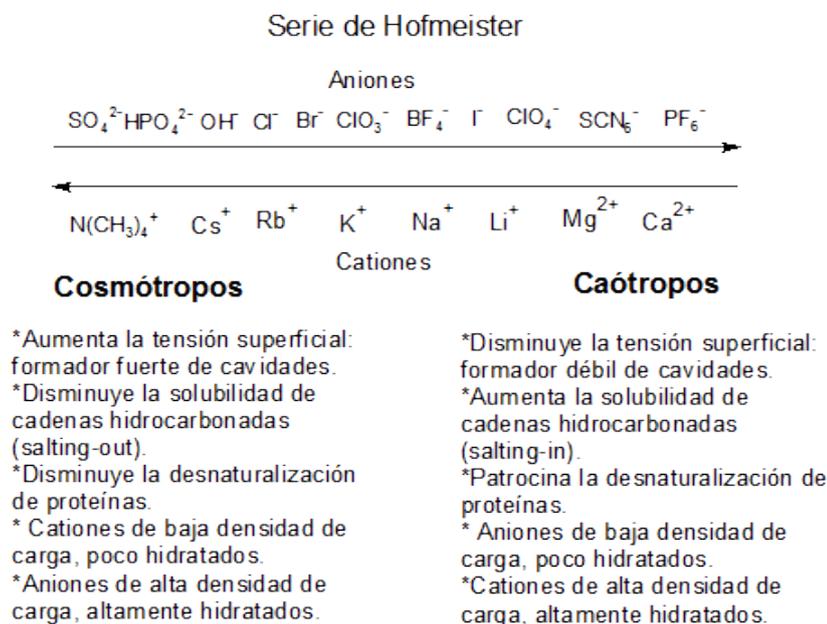


Figura 3.9: Serie de Hofmeister (adaptación de [42])

la ruptura de enlaces de hidrógeno. El efecto de los cosmótopos y caótopos se extienden hasta la tensión superficial en disolución acuosa: los cosmótopos tienden a aumentar la tensión superficial mientras que los caótopos lo hacen en menor medida. El estudio de los efectos de los iones en la interfase líquido-vapor ha tenido un gran auge en los últimos años debido a su impacto biotecnológico, industrial y medioambiental [25, 38].

3.2. Cadenas aminoacídicas y proteínas

Los L-aminoácidos se unen químicamente a través de un enlace *amida* entre el grupo carboxílico y el amino (ver Fig. 3.10) esta es una reacción de condensación y en condiciones fisiológicas, está desplazada a la formación de reactivos. El enlace peptídico tiende a ser muy estable químicamente en condiciones fisiológicas; se sabe que el enlace dipeptido Glicina-Glicina no se hidroliza fácilmente en disolución acuosa a temperaturas por debajo de 220 grados Celsius y presiones menores a 265 atm (a estas presiones tiene una baja energía de activación) [58]. ciones fisiológicas este tipo de enlace tiene una vida media de 7 años [50]. Debido a la presencia de dobles enlaces carbono-oxígeno en el enlace peptídico, este enlace es plano lo cual sólo permite que dos enlaces (carbono α -carbonilo y carbono α -amino) puedan

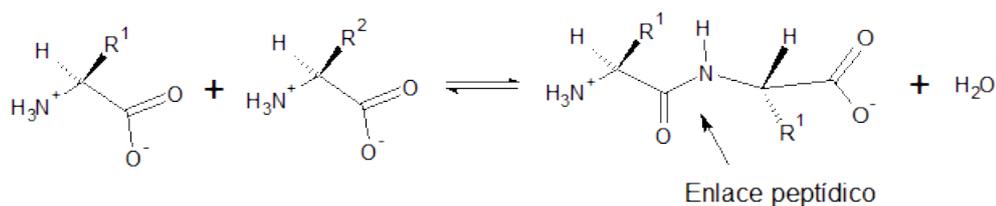


Figura 3.10: Enlace peptídico entre dos L-aminoácidos

rotar, además, posee una estructura resonante, con lo cual se explica parte de su estabilidad química. A la secuencia de aminoácidos se le llama *estructura primaria* y a cada miembro de la cadena se le denomina *residuo*. Los oligopéptidos y polipéptidos tienen una gran variedad de funciones biológicas *e.g.* la hormona oxitocina, bradiquinina, la hormona liberadora de tirotropina así como de antibióticos y venenos como la amanitina. Cuando la cadena aminoacídica está compuesta por más de 100 residuos se le llama *proteína* nombre que en griego significa «primario» denominadas así por el químico Berzelius. En organismos vivos, las proteínas son sintetizadas en un complejo riboproteico llamado *ribosoma* a través de un proceso denominado *traducción*, donde el enlace peptídico es formado por la ribozima peptidil transferasa en una subunidad ribosomal. *In vitro* la síntesis de péptidos se hace a través de varias metodologías: síntesis en sólido, asistida por microondas, en disolución etc. los métodos buscan proteger a los grupos sustituyentes de los residuos y el grupo amina para evitar reacciones secundarias además se busca activar el grupo ácido carboxílico del L-aminoácido. Cuando una secuencia de aminoácido biológica es sintetizada sin errores, esta secuencia adquiere una conformación tridimensional particular, biológicamente activa, a este proceso se le denomina *plegado*. El plegado de proteínas ocurre en tres niveles: cuando la secuencia de aminoácidos adquiere una conformación de α -hélice u hoja- β estabilizadas por fuerzas de vdW y puentes de hidrógeno se le denomina *estructura secundaria*, cuando estas conformaciones se agrupan forman la estructura *terciaria*, finalmente cuando varias cadenas polipeptídicas plegadas se conglomeran entre sí, forman la *estructura cuaternaria* [8, 50]. Estas macromoléculas tienen una importancia biológica, farmacológica, biotecnológica, evolutiva, industrial, económica central para la humanidad.

3.2.1. Hipótesis de Anfinsen

En 1973 Anfinsen [7] postuló que una cierta secuencia de L-aminoácidos determina una única estructura nativa, termodinámicamente estable, cinéticamente accesible y biológicamente activa, es decir, toda la información nece-

saría para el plegamiento se encuentra en la secuencia primaria. Esta hipótesis puede generalizarse para otras biomacromoléculas que adquieren estructuras tridimensionales como el RNA, una molécula fundamental, cuyas propiedades de autoreplicación y catálisis se siguen estudiando [62]. En este marco teórico, las propiedades individuales de los L-aminoácidos juegan un papel determinante y particularmente funcional en el comportamiento colectivo en estas macromoléculas: la colectividad, como unidad, es compensable a través de las interacciones de sus partes. La condición termodinámica de estabilidad está dada, a temperatura y presión constantes, por la minimización del potencial de Gibbs, ello conlleva a señalar que las interacciones intermoleculares de la proteína deben ser minimizadas, *i.e.* las interacciones intramoleculares entre los residuos y el medio deben ser favorables o tales que minimicen la energía. La secuencia de aminoácidos presente en las proteínas actuales no es azarosa; es consecuencia de la evolución biológica en la Tierra. Por tanto, la información biológica que preservan estas macromoléculas no es únicamente física y química si también información histórica. En estos términos, la hipótesis de Anfinsen relaciona la estabilidad termodinámica con la información preservada en un producto de la evolución biológica.

Hipótesis

1. El efecto hidrofóbico en la glicina, L-alanina, L-leucina, L-isoleucina no sólo depende de la presencia y longitud de grupos funcionales poco polares en la cadena lateral, también depende de la ubicación estos grupos dentro de molécula. Sus efectos podrán ser cuantificado a través de la actividad superficial en medio acuoso por medio de curvas de tensión superficial-composición a 298,15 K, donde además se revelarán interacciones y conformaciones particulares de estos α -aminoácidos en la interfase líquido-vapor.

Objetivo

Determinar la actividad superficial de glicina, L-leucina, L-iso-leucina, L-fenilalanina, y L-alanina en medio acuoso bajo condiciones isotérmicas (298,15 K) e isobáricas a través de la construcción de curvas de tensión superficial-composición, densidad-composición, y en el caso de L-iso-leucina, L-leucina e L-histidina, con datos de velocidad del sonido en disoluciones, apoyado en determinaciones de pH y datos de solubilidad para proponer ecuaciones de estado superficiales y modelos de coeficientes de actividad que caractericen a dichos sistemas.

Capítulo 4

Materiales y métodos

Las determinaciones de tensión superficial, densidad y velocidad del sonido para L-leucina, L-isoleucina y L-histidina se realizaron en el Laboratorio de Propiedades Termofísicas y Superficiales de Fluidos de la Facultad de Física de la Universidad de Santiago de Compostela, España (FF), el resto de realizó en el Laboratorio 310 de Superficies de la Facultad de Química de la UNAM, México (FQ). Para elaborar las curvas de tensión superficial-composición, densidad-composición, pH-composición y velocidad de sonido-composición se prepararon de 9 a 15 disoluciones por cada L-aminoácido. Todas las propiedades fueron determinadas a $298,15 \pm 0,5$ K. Las disoluciones se prepararon por masa, sin alguna purificación adicional, en una balanza analítica Mettler Toledo AT 201 0,1/0,01 mg (FF) o en la balanza Shimadzu AW220 0,1 mg (FQ) en frascos y tubos de vidrio pirex. Se empleo agua desionizada de un equipo (FQ) cuya tension superficial en promedio fue de $71,25 \pm 0.013$ mN/m, una velocidad del sonido de $1497,97 \pm 0,5$ ms⁻¹ y densidad de $0.997063 \pm 5 \times 10^{-6}$ gcm³ o de un equipo con Ω (FQ) con Las disoluciones se homogeneizaron empleando sonicación en un equipo Branson 1510 (FQ) o en una parrilla con un agitador magnético (FF), en ambos casos a temperatura ambiente. Las disoluciones saturadas de L-aminoácido se prepararon agregando un exceso del mismo a un volumen determinado de agua desionizada. Se calentaron (aprox. 40 C) y agitaron durante cinco horas en una parrilla con un agitador magnético. Al finalizar las cinco horas, se dejaron enfriar a temperatura ambiente con una leve agitación, posteriormente se tomó una muestra homogénea a la cual se le determinaron las propiedades de interés.

4.1. Materiales

Adquiridos en FF

1. L-leucine Sigma Lot. BCBR9563V BioUltra $\geq 99,5$ percent Germany MW 131,17 (FF)
2. L-isoleucine Sigma-Aldrich Lot. SLB56030 ≥ 98 percent (HPLC) MW 131,17 (FF)
3. L-histidine Sigma-Aldrich Lot. MKBQ7783 ≥ 99 percent MW 155,15 (FF)

Adquiridos en FQ

1. L-alanine Sigma-Aldrich Lot. BCBN6412V ≥ 98 percent MW 155,15
2. Glycine Sigma-Aldrich Lot. MKBQ7783 ≥ 99 percent MW 155,15
3. L-leucine Sigma Lot. 5LBH3925V ≥ 98 percent Germany MW 131,17
4. L-isoleucine Sigma-Aldrich Lot. SLB13725V ≥ 98 percent (HPLC) MW 131,17
5. L-fenilalanina Sigma-Aldrich Lot. SLBL5637V ≥ 98 percent Reagent Grade MW 165,19
6. HCl 0,5 M Merck Trtripur HC69798858 percent MW 155,15

La velocidad del sonido y densidad de las disoluciones se midieron simultáneamente en un equipo Anton Paar DSA 5000 (FF), mientras que la densidad se determinó en un equipo Anton Paar 4500 (FQ). La tensión superficial en algunas de las disoluciones se midió en un equipo Lauda TVT-2 volumen de gota usando una jeringa de 2,5 mL, con una cánula de radio 1,7 cm empleando siempre el método estándar (FF), en otras muestras se empleó el método de anillo de Du Noüy CSC No. 70537 Scientific Company (FQ) para determinar la tensión superficial. El pH se determinó en un potenciómetro Jenway 3540 (FQ).

4.2. Tensión superficial

Anillo de Du Noüy

El anillo de Du Noüy es un método manual empleado para determinar la tensión superficial de líquidos no viscosos, no muy corrosivos en condiciones

isotérmicas y a presión atmosférica, considerando la fuerza máxima necesaria para desprender el volumen contenido en un anillo de la superficie de un líquido.

Principio

El método del anillo Du Noüy se basa (idealmente) en la igualdad de fuerzas entre el peso máximo del volumen desprendido por un anillo de la superficie de un líquido y la fuerza de tensión superficial que se ejerce sobre ambos lados del perímetro del anillo

$$mg = 4\pi R\sigma \quad (4.1)$$

donde σ es la tensión superficial, m la masa del volumen máximo desprendido, g es la aceleración de la gravedad en una altitud determinada, R el radio externo del anillo, de modo que en la expr. (4.1) se tiene que

$$\sigma = \frac{mg}{4\pi R} \quad (4.2)$$

de modo que se determina experimentalmente la tensión superficial a partir de la masa. Harkins y Jordan [32] se percataron que la expr. (4.2) no corresponde a la tensión superficial del líquido, ya que el valor de σ también depende de la forma del volumen contenido en el anillo al desprenderse de la superficie. Ellos determinaron que la forma era función de las cantidades R^3/V y R/r , donde r es el radio interno del anillo, de modo que

$$\sigma = \frac{mg}{4\pi R} \phi(R^3/V, R/r) \quad (4.3)$$

donde ϕ es el factor de corrección F de Harkins-Jordan, para calcularlo, se requiere conocer la densidad del líquido, que si es homogéneo se obtiene como $\rho = m/V$, donde V es el volumen de la masa m y ρ la densidad.

Operación del equipo

La tensión medida a través de este método fue a través de un equipo que consistió en una balanza (Balanza OHAUS Pioneer 0.0001g) adaptada al anillo, el cual previamente fue llevado al rojo vivo a través de la flama de una lámpara de alcohol, con el fin de eliminar cualquier contaminación. La muestra a la que se le determinó la tensión superficial se colocó en una celda de vidrio limpia seca y conectada previamente a un baño térmico Haake B3 a $298,15 \pm 0.5$ K por 15 minutos. La celda se elevó al nivel del anillo a través de una plataforma móvil. Una vez el anillo sumergido cerca de la

superficie de la disolución se dejó estabilizar por 5 minutos. Para determinar el valor de tensión superficial se registró la masa máxima de líquido en el proceso de desprendimiento del anillo de la superficie de la disolución. Este procedimiento se hizo por sextuplicado.

Volumen de gota

El tensiómetro TVT-2 LAUDA es un equipo automatizado para determinar la tensión superficial isotérmicamente de líquidos no viscosos a presión atmosférica empleando la ley de Tate corregida.

Principio

La ley de Tate establece (idealmente) que el peso de una gota formada en un capilar de radio R justo en el momento de caer, es igual a la fuerza que mantenía a la gota pendiente, es decir, a la fuerza de tensión superficial del líquido que se ejerce a través del perímetro del capilar.

$$mg = 2\pi R\sigma \quad (4.4)$$

donde σ es la tensión superficial, m la masa de la gota y g es la aceleración de la gravedad en una altitud determinada. Para una masa de líquido homogéneo $m = \rho V$, donde V es el volumen y ρ la densidad, modo que en la expr. (4.2) se tiene que

$$\rho V g = 2\pi R\sigma \quad (4.5)$$

de donde

$$\sigma = \frac{\rho V g}{2\pi R} \quad (4.6)$$

la expr. (4.6) señala que para determinar la tensión superficial de un líquido basta medir el volumen de una gota al caer en un capilar, sin embargo, al caer una gota no todo el volumen se desprende del capilar, de modo que el equipo emplea una corrección f que toma en cuenta esta fuente de error junto con la deformación de la superficie debido al campo gravitatorio

$$\sigma = f \frac{\rho V g}{2\pi R} \quad (4.7)$$

Operación del equipo

El equipo TVT-2 LAUDA está formado principalmente por una celda, una jeringa y una barrera móvil. La celda está conectada a un termómetro y baño térmico. Para realizar una medición empleando el método estándar, se

deposita un volumen aproximado de 4 mL del líquido de interés en el interior de la celda. Posteriormente cerca de 2,5 mL de líquido de se cargan en la jeringa habiendo seleccionado previamente una cánula de un radio determinado. La jeringa se fija al equipo y se introduce la parte final de la cánula a la celda, sellándola y sólo permitiendo salida al exterior a través de un pequeño canal. La barrera móvil empuja el pistón de la jeringa desplazando líquido, formando gotas dentro de la celda. Antes de iniciar una medición se dejó una gota pendiente cerca de 15 minutos para que el interior de la celda se alcanzara el equilibrio térmico y el líquido-vapor. Dado que la sección de área transversal A de la jeringa es constante y conocida, πr^2 , el equipo determina el volumen V de una gota que se forma en el capilar midiendo el nivel de líquido en la jeringa a través del desplazamiento en la vertical, Δz

$$V = A\Delta z \quad (4.8)$$

el desplazamiento sobre la vertical se determina a partir de una posición inicial z_0 , hasta una posición final z , a la cual se llega en el momento en que el detector óptico registra que la gota cayó. El equipo tiene una gama de rapidezces de formación de una gota que controlan el desplazamiento de la barrera móvil. El flujo empleado en todas las disoluciones fue de $0.81 \mu\text{L}^{-1}$ -el más lento-, esto para evitar los efectos hidrodinámicos. Por cada muestra se formaron 40 gotas a $298,15 \pm 0.01$ K. El valor de tensión superficial en cada disolución se tomó como el promedio de los valores determinados por muestra y además, se empleó el criterio de Chauvenet para discriminar entre datos dudosos.

4.3. pH

El pH se define como

$$pH = -\log_{10} a_{H^+} \quad (4.9)$$

en la expr. (4.9) a_{H^+} es la actividad de los iones hidronio. El pH es un parámetro importante en los equilibrios ácido-base así como en óxido-reducción y formación de complejos

Principio

La actividad de los iones a_{H^+} se realiza con un electrodo selectivo a este tipo de iones. La actividad de estos iones es determinado a través de la ecuación de Nerst para el sistema óxido-reducción correspondiente

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{red}}{a_{ox}} \quad (4.10)$$

en la expr. (4.10), E^0 es el potencial de reducción de referencia, n el número de electrones intercambiados y F , la constante de Faraday.

Operación del equipo

El potenciómetro Jenway 3540 emplea un electrodo combinado rellenable de bulbo que emplea como referencia AgCl se calibró en cada determinación a $298,15 \pm 0,5$ K con estándares Hydrion buffer $7,00 \pm 0,002$, $10,00 \pm 0,002$ y $4,00 \pm 0,002$ (disoluciones de $100,0 \pm 0,5$ mL en agua desionizada). Las determinaciones de pH se realizaron en la misma celda donde se determinó la tensión superficial.

4.4. Velocidad del sonido y densidad

Los equipos Anton Paar DSA 5000 y 4500 son equipos automatizados para determinar densidad y velocidad del sonido simultáneamente en el primero y únicamente densidad en el segundo, en un amplio intervalo de temperaturas de muestras líquidas no corrosivas, no muy viscosas a presión atmosférica empleando vibraciones electromagnéticas y ondas de sonido.

Principio del método de velocidad del sonido

El equipo DSA 5000 contiene una cavidad circular de 8mm por 5 mm de profundidad que es llenada con la muestra líquida de interés. En su interior contiene un control de temperatura formado por un termómetro de resistencia Pt-100 y un dispositivo termoeléctrico Peltier. La velocidad del sonido en la muestra es medida a través del tiempo de propagación de una onda de sonido de 3 Mhz en la cavidad, esta onda es enviada y detectada empleando dos transductores ultrasónicos. La velocidad del sonido u , se determina como

$$u = l \frac{1 + 1,6 * 10^{-5} \Delta T}{\frac{P_s}{512} - \tau f_3} \quad (4.11)$$

donde l es la longitud de la celda (aprox. 5mm), ΔT es la diferencia de temperatura respecto los 298 K, P_s es el tiempo de propagación de la onda en la muestra, τ y f_3 son constantes propias del equipo.

Principio del método de densidad

Los equipos contienen un tubo en forma de U de borosilicato el cual es llenado con aproximadamente 3 mL de fluido. La muestra una vez alcanzado el equilibrio térmico se somete a una vibración en el campo electromagnético

que se propaga perpendicularmente al plano del tubo. La densidad de un fluido es determinada a través de la frecuencia de resonancia del material, modelada como un oscilador armónico simple

$$\rho = K\tau^2 + L \quad (4.12)$$

con τ el periodo de oscilación, K y L definidos como

$$K = \frac{C}{4\pi^2 V_t} \quad (4.13)$$

y

$$L = \frac{m_t}{V_t} \quad (4.14)$$

donde m_t y V_t son la masa y volumen del tubo de la muestra, respectivamente y es una constante que depende del tamaño del tubo y de su módulo de Young. El fabricante transforma la expr.(?) en

$$\rho = KA + Q^2 f_1 - KB + f_2 \quad (4.15)$$

donde Q_2 es el cociente de oscilación de dos tubos, f_1 y f_2 son correcciones de temperatura, viscosidad y no linealidad, KA y KB son constantes del equipo.

Capítulo 5

Resultados y análisis

Los resultados y análisis son presentados en las siguientes subsecciones, primero haciendo énfasis en las propiedades termodinámicas volumétricas de estos sistemas, posteriormente las superficiales para finalmente analizar el equilibrio disolución-superficie. La Fig. 5.1 muestra la estructura química de los L-aminoácidos estudiados en este trabajo. Los análisis numéricos se realizaron en Spyder 3.6 (Python 3) y en OriginLab 8 MR.

Cuando se disuelve un L-aminoácido en agua desionizada a temperatura y presión constantes, se presentan los equilibrios en la fase volumétrica ilustrados en la Fig. 5.2. A continuación se argumenta porqué el zwitterion es la especie predominante bajo estas condiciones y por tanto la principal especie en disolución que se encuentra en equilibrio con la superficie.

5.1. Solubilidad y pH de L-aminoácidos en agua a 298,15 K

A temperatura y presión constantes una disolución acuosa saturada de L-aminoácido *A* presentan los equilibrios vistos en la sección 3.1.2. El balance

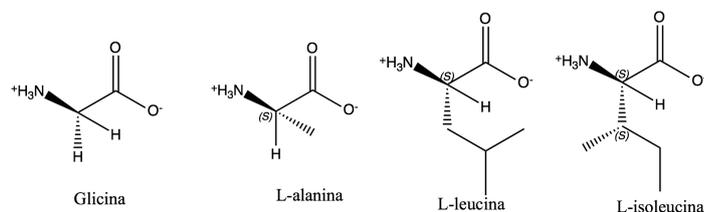


Figura 5.1: Estructura de los L-aminoácidos estudiados

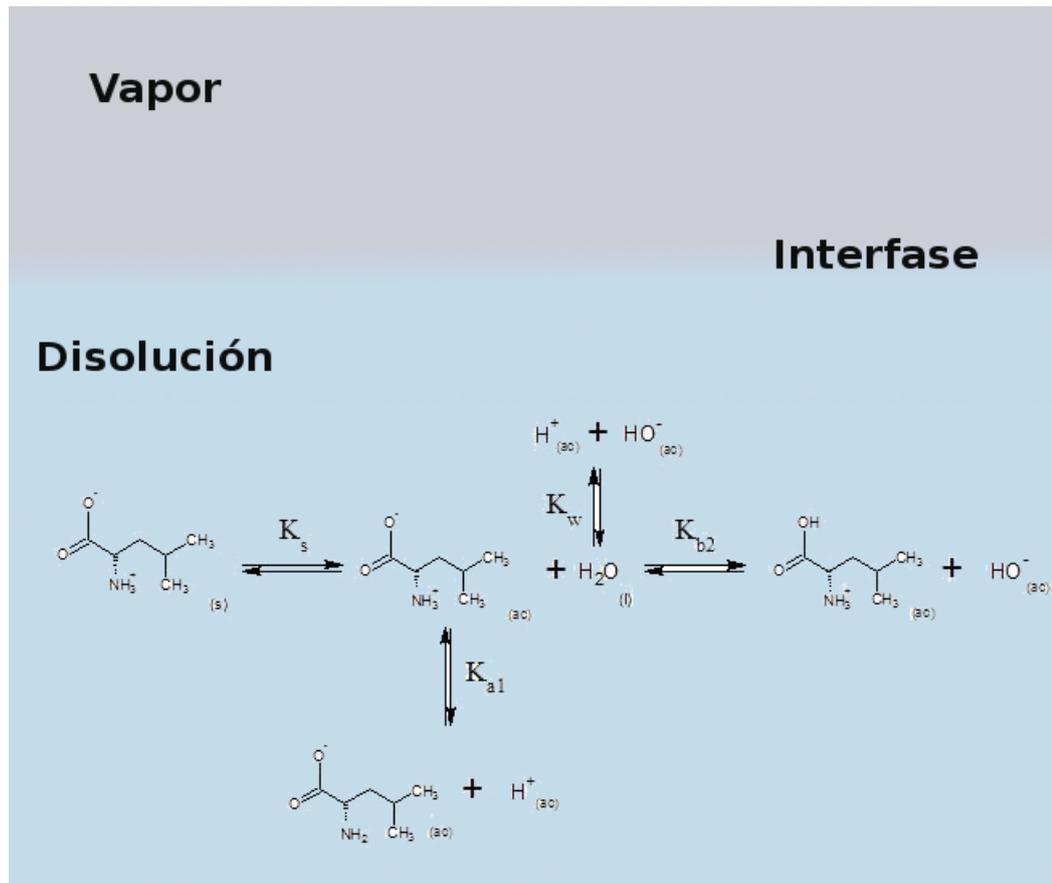


Figura 5.2: Equilibrio disolución-superficie para la L-leucina

5.1. SOLUBILIDAD Y PH DE L-AMINOÁCIDOS EN AGUA A 298,15 K67

Figura 5.3: Logarítmo de la solubilidad S de L-leucina en agua en función del pH [5.3] y predominio de especies frente al pH .¹ [63]

de materia indica que la solubilidad S es la suma de todas las especies en disolución de L-aminoácido por unidad de volumen [20, 43, 56]

$$S = [A^\pm]_{ac} + [A^+]_{ac} + [A^-]_{ac} \quad (5.1)$$

por otro lado en la saturación

$$S = [A^\pm]\gamma_{A^\pm}^* \quad (5.2)$$

se ha encontrado experimentalmente que $\gamma_{A^\pm}^*$ es prácticamente la unidad [63] de modo que la expr (5.1) en términos de las constantes de acidez y del pH se escribe como

$$S = [A^\pm]_{ac} (1 + 10^{pK_{a2}-pH} + 10^{pH-pK_{a1}}) \quad (5.3)$$

Se definen las fracciones de cada especie en disolución en función del pH , como sigue

$$\alpha_{L^-} = \frac{[L^-]}{S} = \frac{[H^+]^2}{[H^+]^2 + [H^+]K_{a1} + K_{a1}K_{a2}} \quad (5.4)$$

$$\alpha_{L^+} = \frac{[L^+]}{S} = \frac{K_{a1}[H^+]}{[H^+]^2 + [H^+]K_{a1} + K_{a1}K_{a2}} \quad (5.5)$$

$$\alpha_{L^\pm} = \frac{[L^\pm]}{S} = \frac{[L^\pm]}{[H^+]^2 + [H^+]K_{a1} + K_{a1}K_{a2}} \quad (5.6)$$

$$\alpha_{L^\pm} + \alpha_{L^+} + \alpha_{L^-} = 1 \quad (5.7)$$

Las siguientes gráficas muestran la curva del logarítmo de la solubilidad expr. (5.3) y el predominio de especies en función del pH para la L-leucina, L-histidina, L-isoleucina, L-alanina y L-glicina¹.

Las graficas [5.3], [5.4], [5.5], [5.6] y [5.7] de solubilidad y de predominio de especies en pH muestra que la especie menos soluble en agua es el doble ión y la más importante al rededor de pH de 7. Típicamente, una especie neutra es menos soluble que la correspondiente ionizada. En el caso de anfifilos no ionizables, mayor solubilidad acuosa tiende a menor actividad superficial, para anfifilos iónicos, la especie neutra tiende a tener más actividad superficial sobre las ionizadas [29]. Sin embargo, los zwitteriones son dobles iones eléctricamente neutros. Esto haría pensar que al estar doblemente cargado

¹La expresión para la L-histidina, al tener una constante ácida adicional es semejante a expr. (5.3)

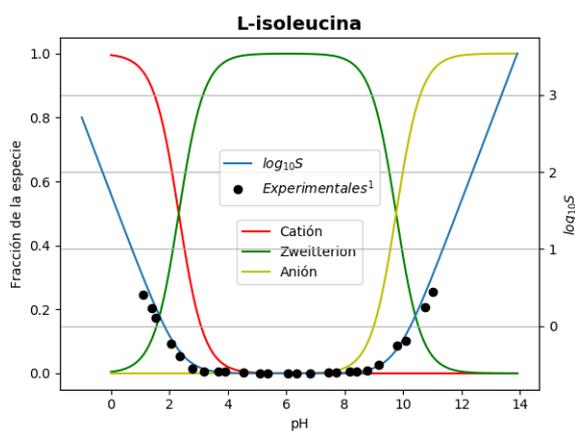


Figura 5.4: Logaritmo de la solubilidad S de L-isoleucina en agua en función del pH [5.3](#) y predominio de especies frente al pH . ¹ [63](#)

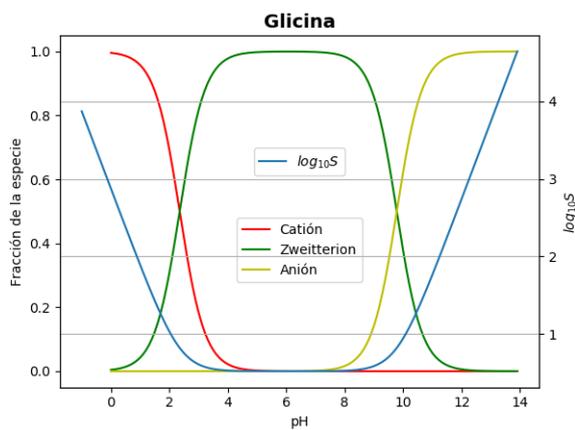


Figura 5.5: Logaritmo de la solubilidad S de L-glicina en agua en función del pH [5.3](#) y predominio de especies frente al pH . ¹ [63](#)

5.1. SOLUBILIDAD Y PH DE L-AMINOÁCIDOS EN AGUA A 298,15 K69

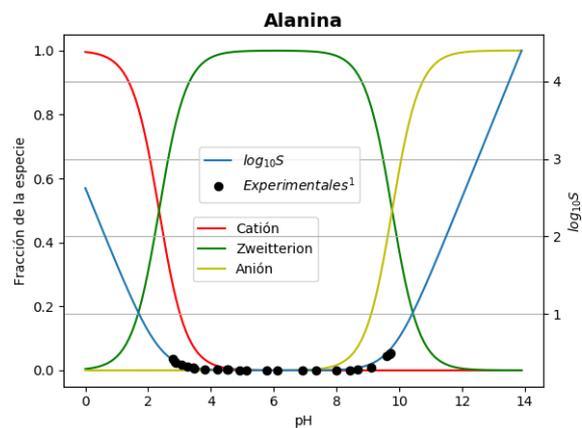


Figura 5.6: Logarítmo de la solubilidad S de L-alanina en agua en función del pH 5.3 y predominio de especies frente al pH . ¹ 63

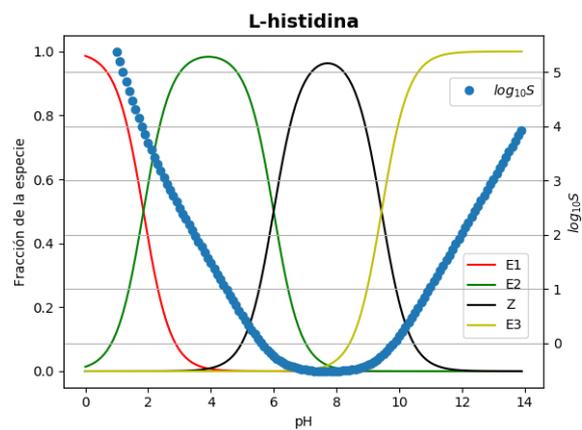


Figura 5.7: Logarítmo de la solubilidad S de L-histidina en agua en función del pH 5.3 y predominio de especies frente al pH . ¹ 63

esta especie será más soluble en agua, ya que tendría más interacciones intermoleculares con el medio que es sumamente polar, aunque esto no es así debido, probablemente, a que este doble ión tiene una interacción atractiva (pares iónicos) entre la parte positiva de una molécula con la parte negativa de otra y dado que son interacciones electrostáticas (dipolares en este caso) de largo alcance, termine por formar estructuras cristalinas, algunos resultados experimentales de espectroscopía Raman y ^1H NMR así lo muestran aunque también muestran que estas moléculas no afectan a la estructura del agua más allá de la primer esfera de hidratación [35]. Al agregar iones como KCl y NaCl en α -aminoácidos muestran diversidad de comportamientos: efecto de salting-in a bajas concentraciones de electrolito y posterior salting-in a altas concentraciones tanto de KCl y NaCl en el caso de glicina [39] así como alguno de ambos efectos en alguna de las dos sales dependiendo del α -aminoácido en cuestión siguiendo que la interacción del ión-aminoácido está condicionada fuertemente por la naturaleza del ión y su eventual interacción con el grupo funcional del α -aminoácido.

5.1.1. Efecto de la temperatura sobre la solubilidad de α -aminoácidos

Los α -aminoácidos aumentan su solubilidad acuosa al aumentar la temperatura como se muestra en las gráficas [5.8] y [5.9]. Una ecuación empírica general para estos sistemas de 0 a 75 grados Celsius es [56]

$$\ln S = a + \frac{b}{T} + c \ln T \quad (5.8)$$

en la expr. (5.8), a , b y c son constantes que dependen de cada α -aminoácido. La mayor solubilidad la presenta la L-prolina. Empleando la expr. (5.8) y la ecuación de van't Hoff en estos sistemas, se concluye que este es un proceso endotérmico en este rango de temperaturas. Un comportamiento semejante del efecto de la temperatura sobre la solubilidad se presenta en mezclas de L-aminoácidos [43].

La Fig. (5.9) muestra que la presencia de un sólo enantiómero en la disolución aumenta la solubilidad acuosa respecto al tener una mezcla racémica; lo que sigue un tipo particular de interacción entre los enantiómeros.

5.1.2. pH de disoluciones acuosas de L-leucina y L-histidina

Si no se fija el pH de la disolución por ejemplo, empleando algún buffer y sólo se disuelve el L-aminoácido en agua, el pH de la disolución queda

5.1. SOLUBILIDAD Y PH DE L-AMINOÁCIDOS EN AGUA A 298,15 K71

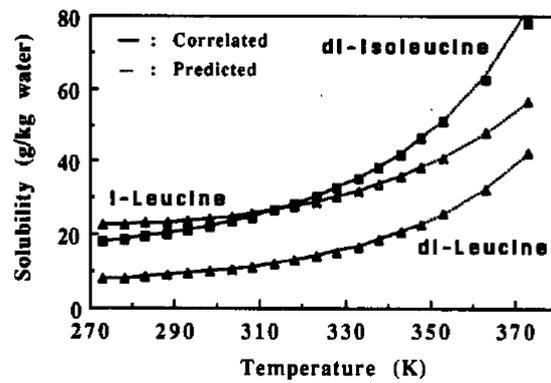


Figura 5.8: Efecto de la temperatura sobre la solubilidad de α aminoácido [56]

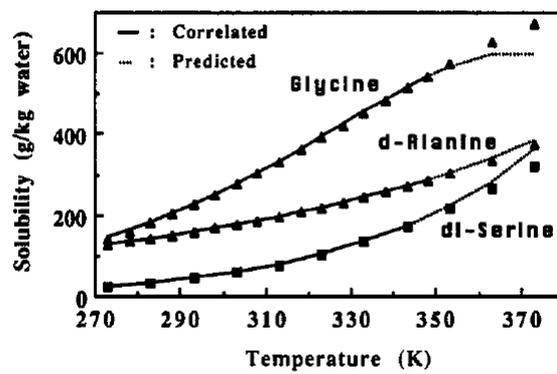


Figura 5.9: Efecto de la temperatura sobre la solubilidad de α aminoácido [56]

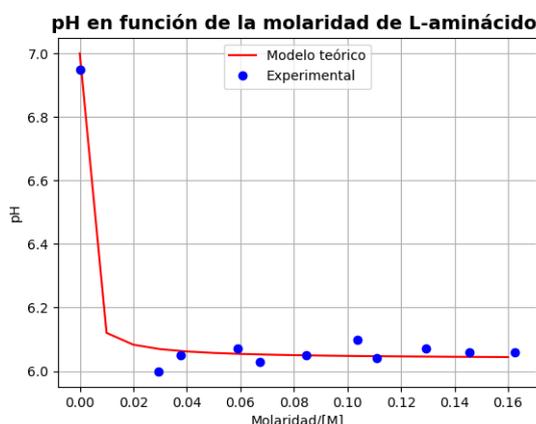


Figura 5.10: pH de disoluciones acuosas de L-leucina [5.10](#)

determinado por los equilibrios químicos donde participa el L-aminoácido y los protones. Debido a la baja concentración de $[H^+]$, la actividad de este componente se aproxima a su concentración volumétrica. Para hallarlo hay que recurrir al principio de electroneutralidad de la disolución

$$[H^+] + [Leu^+] - [Leu^-] - [OH^-] = 0 \quad (5.9)$$

en la expr. anterior, $[Leu^+]$ y $[Leu^-]$ son las concentraciones molares de la L-leucina en agua. En términos de las constantes de equilibrio la expr. [\(5.9\)](#) se escribe como

$$[H^+] = \left(\frac{K_{a1}K_{a2}[Leu^\pm] + K_wK_{a2}}{[Leu^\pm] + K_{a2}} \right)^{1/2} \quad (5.10)$$

La gráfica [5.10](#) muestra el pH de disoluciones de L-leucina en agua a $298,15 \pm 0,5$ K experimentales y los esperados según la expr. [\(5.10\)](#). Debido a la acidez producida por H_2CO_3 ocasionada por la solubilización de CO_2 atmosférico y los equilibrios donde esta especie participa el pH por debajo de una concentración de 0,005 en fracción mol de L-leucina no fueron reportados ya que por debajo de estas concentraciones los equilibrios dictados por el ácido carbónico dominan sobre los del α -aminoácido. Análogamente la gráfica [5.12](#) muestra los valores de pH de disoluciones de L-histidina en agua a la misma temperatura. Las gráficas anteriores muestra el pH en función de la concentración de aminoácido el pH de la disolución converge rápidamente a el punto isoeléctrico ($pI = 1/2[pK_{a1} + pK_2]$), lo que también se refleja en la expr. [\(5.10\)](#) cuando $[A^\pm]$ tiende a S . En el punto isoeléctrico se tiene que en promedio, las cargas positivas y negativas en disolución son las mismas; se tiene una especie eléctricamente neutra en disolución aunque doblemente cargada. A partir

5.1. SOLUBILIDAD Y PH DE L-AMINOÁCIDOS EN AGUA A 298,15 K73

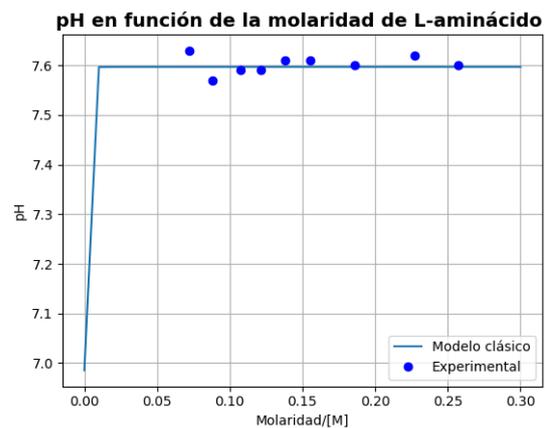


Figura 5.11: pH de disoluciones acuosas de L-histidina 5.10

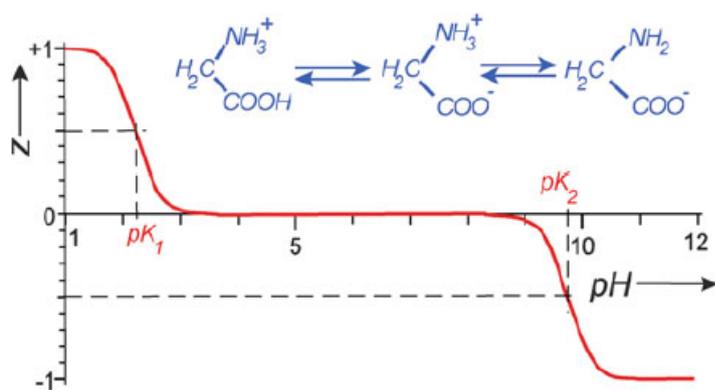


Figura 5.12: Carga en función del pH 28

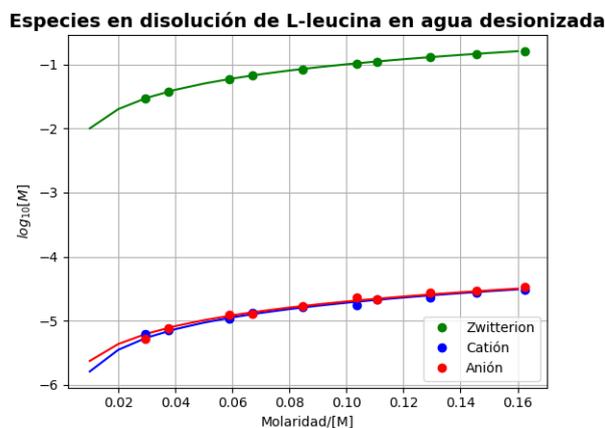


Figura 5.13: Concentración de las especies de L-leucina en agua a $298.15 \pm 0,5$ K

de estas mediciones de pH se obtuvieron las concentraciones del zwitterion, anión y catión a partir de sus respectivas constantes de acidez, los resultados se muestran en la gráfica 5.13. En la 5.13 se grafica la concentración de las especies en disolución de L-leucina en función de la concentración molar de soluto total, y como se puede apreciar, el zwitterion es cerca de 3 ordenes de magnitud mayor que el anión y catión en la disolución. Se concluye que las propiedades termodinámicas que se observan en estos sistemas son debidas predominantemente por el doble ión; se pueden despreciar los efectos debido a la cantidad tan baja de iones bajo estas condiciones.

5.2. Propiedades volumétricas de disoluciones acuosas de L-aminoácidos

A temperatura y presión constantes, la densidad de disoluciones de α -aminoácidos aumenta linealmente con la composición de soluto hasta el valor de saturación x_s tal como se muestra en las gráficas 5.15, 5.14 y 5.16 para la L-leucina, L-isoleucina, L-histidina, L-glicina y L-alanina y como se observa, la densidad sólo varía muy poco con la concentración de soluto. Este comportamiento se representa por una ecuación del tipo

$$\rho(x_i^b) = px_i^b + q \quad (5.11)$$

con p y q constantes que dependen de cada α -aminoácido que se pueden ver en el cuadro 5.1.

5.2. PROPIEDADES VOLUMÉTRICAS DE DISOLUCIONES ACUOSAS DE L-AMINOÁCIDOS 75

Aminoácido	p	q
Glicina	0,4327	0,9967
DL-alanina	0,3258	0,9970
L-prolina	0,2982	0,9962
L-arginina	0,2782	0,9970
L-serina	0,4450	0,9998
DL-valina	0,2276	0,9970

Cuadro 5.1: Algunos valores de p y q de la expr. (5.11) donde la concentración se mide en fracción masa (51)

Los volúmenes molares de la mezcla se calculan como

$$v_m = \frac{x_2^b M_2 + (1 - x_2^b) M_1}{\rho} \quad (5.12)$$

en la expr. (5.12), x_i^b es la concentración molar del componente i , M_i es la masa molecular del compuesto i . En las gráficas (5.17) y (5.18) se observa que los volúmenes molares también dependen linealmente con la composición, por tanto los volúmenes molares parciales son simplemente los correspondientes al volumen molar del compuesto puro, cumpliéndose un análogo a la ley de Amagat, es decir

$$\left(\frac{\partial v_m}{\partial N_i} \right)_{T,P,N_{i \neq j}} = v_i \quad (5.13)$$

para el agua v es $18 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, para los sólidos cristalinos como los L-aminoácidos el volumen molar se calcula a partir de datos cristalográficos y no corresponden a la extrapolación de la tendencia lineal del volumen molar de la mezcla. Estos datos no muestran un comportamiento acerca de las interacciones intermoleculares o procesos de agregado debido a la baja concentración de las mezclas.

Los datos de velocidad de sonido se presentan en las gráficas (5.19) para la L-leucina, L-isoleucina y L-histidina, como se observa, esta propiedad no muestra alguna diferencia entre los isómeros L-leucina y L-isoleucina; pareciera que se trata de la misma disolución. Esta propiedad acústica se emplea para estudiar propiedades elásticas y termodinámicas en medios continuos y es particularmente útil en la identificación de agregados e interacciones moleculares aunque esta propiedad no es tan sensible a muy bajas concentraciones de soluto. Con datos de densidad se calcula la compresibilidad isoentrópica con la ecuación de Laplace-Newton

$$\kappa_S = \frac{1}{\rho u^2} \quad (5.14)$$

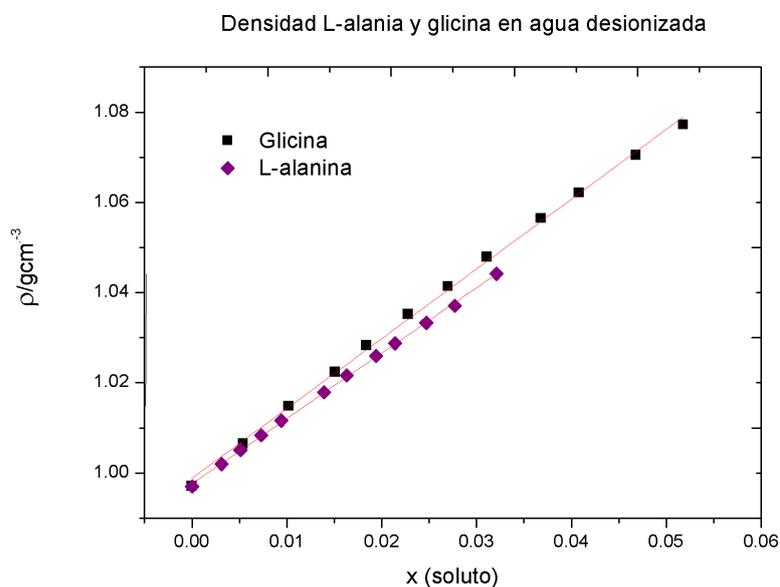


Figura 5.14: Densidad en función de la fracción mol x_2^b de L-aminoácidos en agua a $298,15 \pm 0.1$ K. AP4500. Datos del ajuste lineal en la tabla [5.2](#)

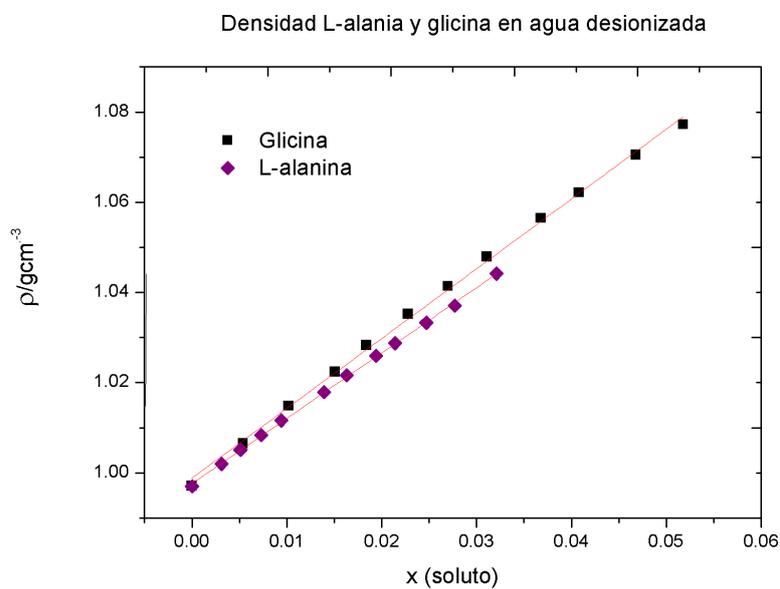


Figura 5.15: Densidad en función de la fracción mol x_2^b de L-aminoácidos en agua a $298,15 \pm 0.1$ K. AP4500. Datos del ajuste lineal en la tabla [5.2](#)

5.2. PROPIEDADES VOLUMÉTRICAS DE DISOLUCIONES ACUOSAS DE L-AMINOÁCIDOS 77

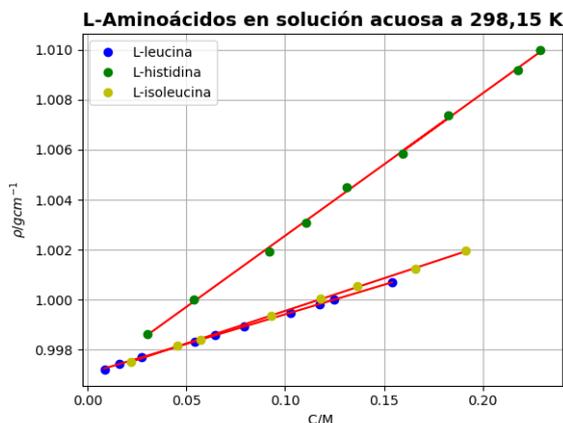


Figura 5.16: Densidad en función de la fracción mol x_2^b de L-aminoácidos en agua a $298,15 \pm 0.1$ K. DSA5000. Datos del ajuste lineal en la tabla 5.2

Aminoácido	p	q	u_p	u_q	R^2
L-leucina (FQ)	1,324	0,99706	0,005	0,00001	0,9991
L-isoleucina (FQ)	1,422	0,99708	0,006	0,00001	0,9997
L-alanina (FQ)	1,445	0,99768	0,0114	0,00021	0,9995
Glicina (FQ)	1,547	0,99884	0,0195	0,00058	0,9982
L-leucina (FF)	0,0236	0,99704	0,00013	0,00001	0,9998
L-histidina (FF)	0,05701	0,999686	0,00006	0,0006	0,9995
L-isoleucina (FF)	0,0260	0,99694	0,00025	0,000003	0,9997

Cuadro 5.2: Valores de p y q de la expr. (5.11) donde la concentración se mide en fracción mol (FQ) y en molaridad (FF) de este trabajo.

Aminoácido	p	q	u_p	u_q	R^2
L-leucina	88,99	18,05	0,1087	0,0002	0,9999
L-isoleucina	87,01	18,05	0,0708	0,0001	0,9999
L-alanina	43,03	18,05	0,214	0,0042	0,9999
Glicina	27,14	18,03	0,1651	0,0051	0,9998
L-histidina	80,21	18,05	0,1283	0,0003	0,9999

Cuadro 5.3: Valores de p y q de la expr. (5.11) donde la concentración se mide en fracción mol.

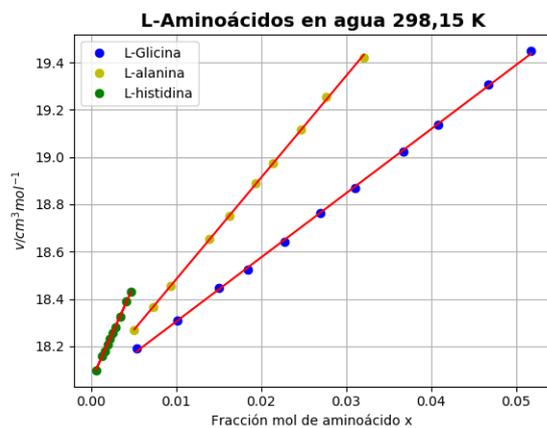


Figura 5.17: Volumen molar de L-aminoácidos en agua a $298,15 \pm 0.1$ K en función de la fracción mol x_2^b . Datos del ajuste lineal en [5.3](#)

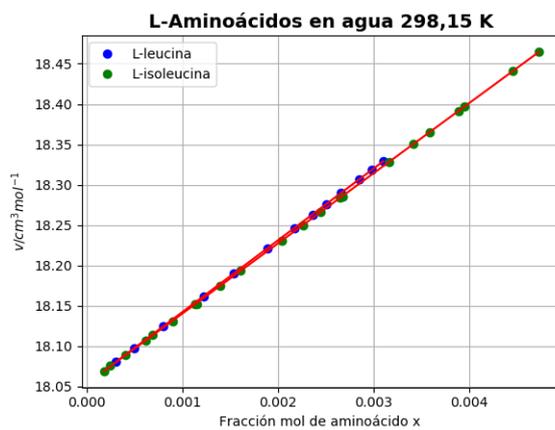


Figura 5.18: Volumen molar de L-aminoácidos en agua a $298,15 \pm 0.1$ K en función de la fracción mol x_2^b . Datos del ajuste lineal en [5.3](#)

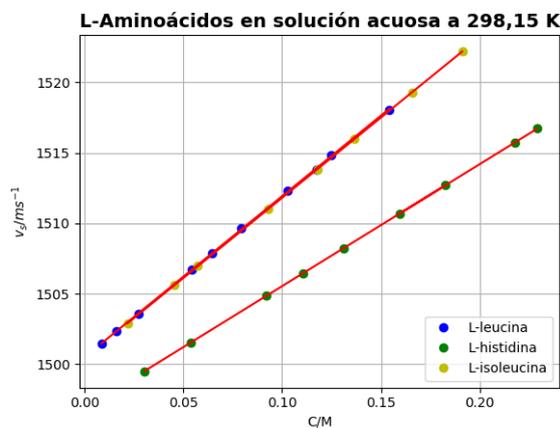


Figura 5.19: Velocidad del sonido de L-aminoácidos en agua a $298,15 \pm 0.1$ K en función de la fracción mol x_2^b . AP5000

en la ecuación anterior, u es la velocidad del sonido, las unidades de κ_S son P^{-1} . La compresibilidad isoentrópica de las disoluciones estudiadas decrece linealmente con la composición de soluto. Esta cantidad para la L-isoleucina y L-leucina son esencialmente la misma mientras que para la L-histidina es ligeramente mayor. La disminución de la compresibilidad isoentrópica indica un aumento de en la elasticidad. Si se considera que la alta compresibilidad del agua es debida al arreglo de las moléculas presentes, causadas por el enlace de hidrógeno, todos los solutos disminuyen esta interacción, este efecto es más marcado para la L-histidina. Seria conveniente estudiar el efecto de la temperatura sobre estos sistemas para cuantificar totalmente la termodinámica de estos sistemas.

Los coeficientes de actividad se presenta en la última subsección.

5.3. Propiedades superficiales de disoluciones acuosas de L-aminoácidos

Las gráficas [5.22](#), [5.23](#) y [5.24](#) muestran los resultados obtenidos de tensión superficial de las disoluciones de L-aminoácidos. Los resultados de tensión superficial dinámica obtenidos por medio del método cuasiestático en el TVT-2 (dinámico a tiempos cortos) no se muestran porque no la tensión superficial de las mezclas no presenta variación en el tiempo.

Como el zwitterion es el menos soluble en agua y más abundante en la fase volumétrica, es la especie que se adsorbe en la interfase líquido-vapor y,

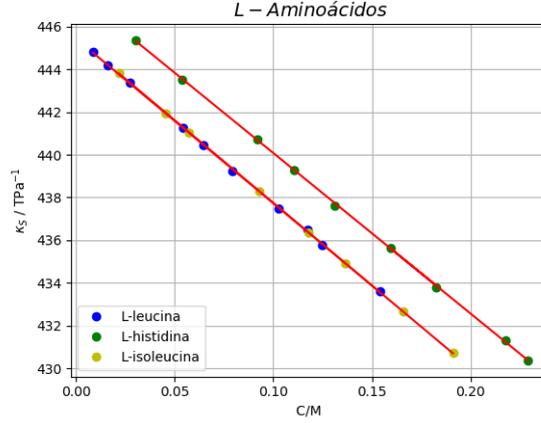


Figura 5.20: Compresibilidad isoentrópica de L-aminoácidos en agua a $298,15 \pm 0.1$ K en función de la fracción mol x_2^b . AP5000

por tanto, la responsable de los cambios en tensión superficial de la mezcla como se muestra en la Fig 5.21. Como puede verse en la gráfica de tensión superficial-composición, la L-leucina se comporta como un tensoactivo; la tensión disminuye linealmente con la composición de soluto. Sin embargo, existe punto de quiebre en la curva, que implica una disminución abrupta del área específica que se suele interpretar como un cambio de fase de la L-leucina [45]. Esto no ocurre con la L-isoleucina, su isómero, donde la curva tensión superficial-composición es lineal en todo el intervalo de composición hasta la saturación volumétrica, mientras que las disoluciones de glicina y la L-alanina tienen el comportamiento de mezclas de iones en tensión superficial; la tensión superficial de la mezcla aumenta con la concentración de soluto en la fase volumétrica. La tabla 5.4 muestra los parámetros del ajuste lineal de los L-aminoácidos en disolución acuosa

$$\sigma(x_i^b) = mx_i^b + b \quad (5.15)$$

Empleando la ecuación de adsorción de Gibbs (EAG) en términos del exceso relativo del zwitterion y eliminando los términos asociados a las especies aniónica y catiónica del aminoácido se tiene que

$$-d\sigma = \Gamma_{L\pm} d\mu_{L\pm} \quad (5.16)$$

El potencial químico del zwitterion se escribe empleando la convención simétrica para los coeficientes de actividad. En la gráfica 5.10, se observa que, para la L-leucina y L-isoleucina la curva presión superficial-logaritmo de la composición es una función monótona creciente hasta la saturación de la fase

5.3. PROPIEDADES SUPERFICIALES DE DISOLUCIONES ACUOSAS DE L-AMINOÁCIDOS 81

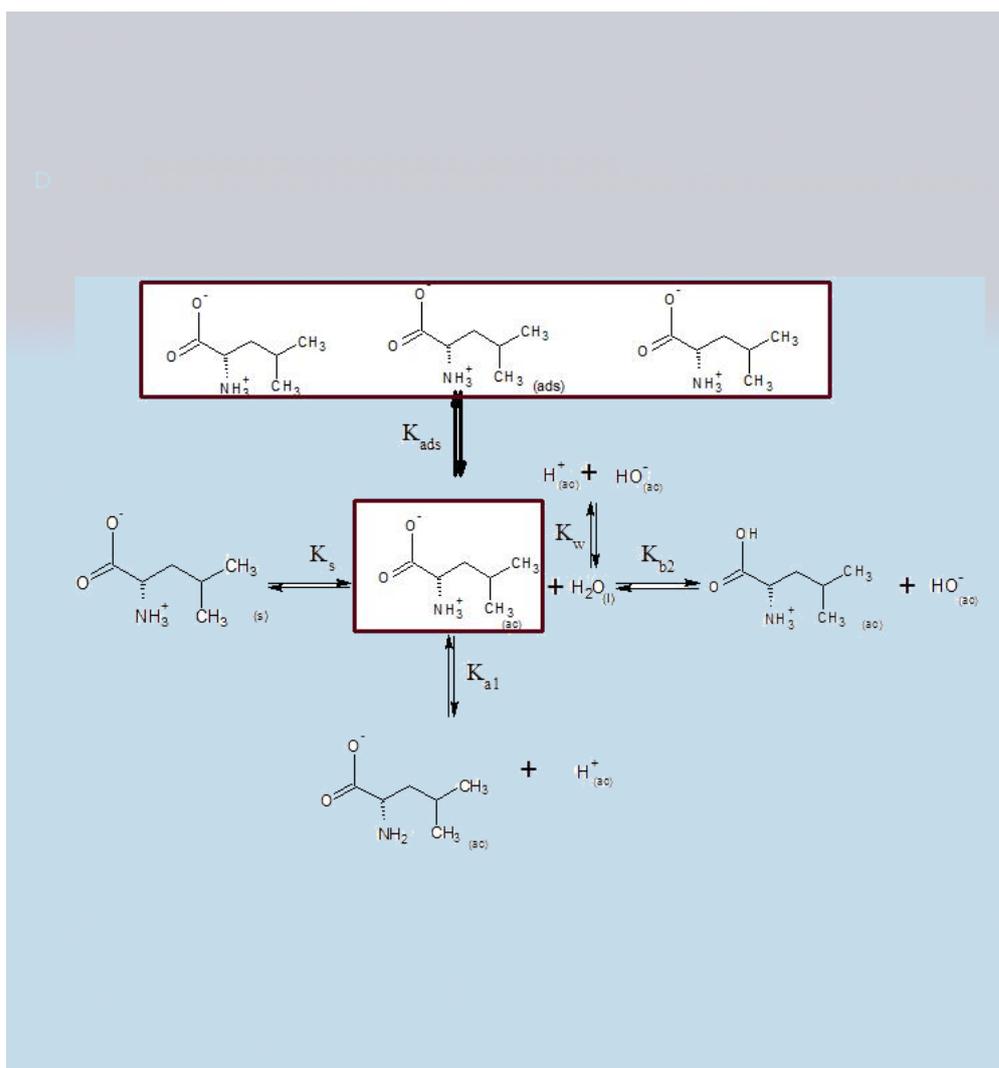


Figura 5.21: Equilibrio disolución superficie del zwitterion

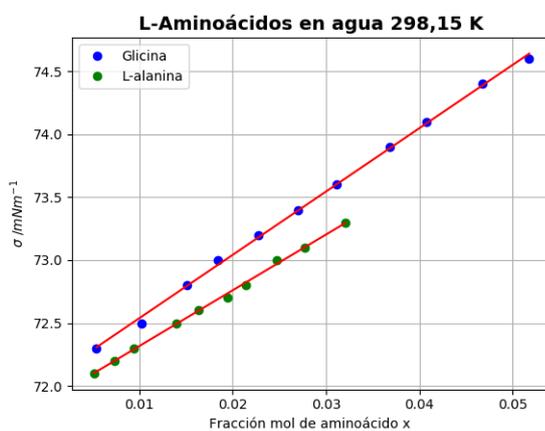


Figura 5.22: Tensión superficial de L-aminoácidos en agua a $298,15 \pm 0.5$ K en función de la fracción mol x_2^b . Método del anillo

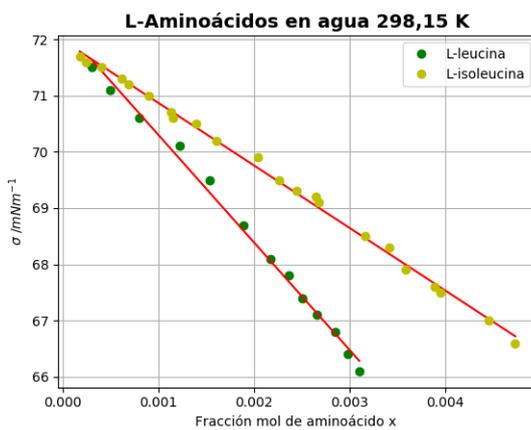


Figura 5.23: Tensión superficial de L-aminoácidos en agua a $298,15 \pm 0.5$ K en función de la fracción mol x_2^b . Método del anillo

5.3. PROPIEDADES SUPERFICIALES DE DISOLUCIONES ACUOSAS DE L-AMINOÁCIDOS 83

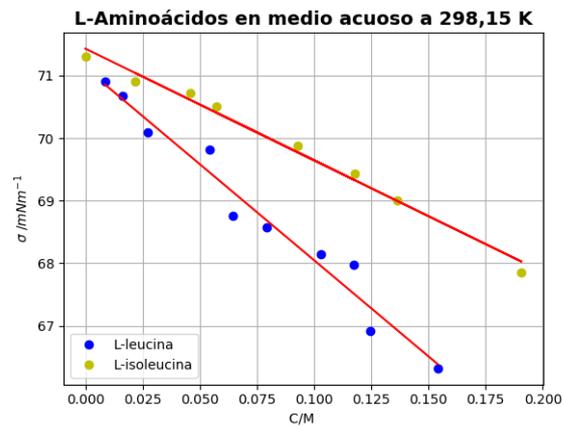


Figura 5.24: Tensión superficial de L-aminoácidos en agua a $298,15 \pm 0.1$ K en función de la fracción mol x_2^b . Método de volumen de gota

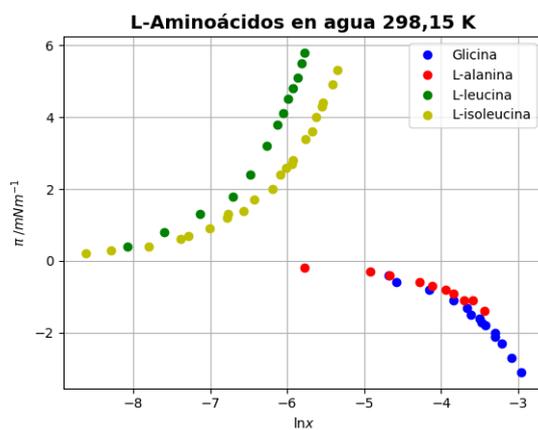


Figura 5.25: Representación presión superficial-logaritmo de la composición para L-aminoácidos.

Aminoácido	m	b	u_m	u_b	R^2
Glicina* (FQ)	50,60	72,02	0,4954	0,014	0,99895
L-alanina* (FQ)	43,87	71,88	0,59	0,010	0,99815
L-leucina* (FQ)	-1818,93	72,06	26,63	0,039	0,9982
L-isoleucina* (FQ)	-1096,34	71,95	10,39	0,024	0,99874
L-leucina* (FF)	-1738,10	71,13	114,29	0,179	0,9831
L-isoleucina** (FF)	-17,85	71,43	0,7814	0,079	0,9942

Cuadro 5.4: Parámetros del ajuste lineal de la curva tensión superficial-composición de los L-aminoácidos a $298, 15 \pm 0,5$ K. expr. (5.15). u_m la incertidumbre de m y u_b la incertidumbre de b . En fracción mol. En escala de molaridades**.

volumétrica, por tanto se puede definir a la concentración superficial de saturación de manera convencional

$$\left(\frac{d\pi}{d \ln x} \right)_{max} = RT\Gamma_m(x_{sat}) \quad (5.17)$$

El cálculo de la energía de adsorción se hace a través de la curva x vs π donde se desprecian los coeficientes de actividad a dilución infinita. En el caso de la glicina y L-alanina $\pi < 0$, lo que significa que estos compuestos no se adsorben [22,38] es decir, permanecen en el seno del líquido, ya que la concentración de exceso es negativo (obtenido a partir de la pendiente de la curva tensión superficial-composición)

$$\Gamma_2^{exc} = \frac{x}{RT} \left(\frac{d\pi}{dx_b} \right)_T < 0 \implies \Gamma_2 < \Gamma_1 \frac{x_2^b}{1 - x_2^b} \quad (5.18)$$

Los solutos que aumentan la tensión superficial del agua no se encuentran físicamente en la interfase, pero modifican la energía de superficie del agua a través de interacciones electrostáticas en el seno del líquido o en vecindades de la interfase. La tensión superficial se puede escribir como [38]

$$\sigma = \int_{z^\alpha}^{z^\beta} (P_N(z) - P_T(z)) dz \quad (5.19)$$

donde z^α y z^β indican la posición normal a la superficie en las fases α y β , $P_N(z)$ y $P_T(z)$ son los componentes del tensor de presión normal y tangencial, respectivamente. Bajo esta interpretación, un valor alto de tensión superficial implica un valor grande y negativo de la componente $P_T(z)$ presumiblemente refleja la restructuración y reorientación de las moléculas de agua para maximizar el enlace de hidrógeno en la interfase líquido-vapor [38]. Los iones

tienden a aumentar la tensión superficial del agua muy probablemente por la razón expuesta; la estructura tridimensional es decir, el ordenamiento de las moléculas de agua en la interfase es decisiva [41]. La esfera de hidratación de los iones no es energéticamente favorable en la región interfacial, más si se trata de iones muy muy polarizantes como el caso de F^- , Cl^- , Na^+ , K^+ , es decir, de los cosmótopos. La densidad de carga de los L-aminoácidos más pequeños -la L-alanina y la glicina-, es alta, además que poseen pocos grupos polarizables, por tanto, los efectos que domina en sus respectivas disoluciones son los electrostáticos y su efecto sobre la tensión superficial es semejante a los iones. Se han estudiado las propiedades superficiales de disoluciones acuosas de α - ω -aminoácidos [18]. En estos solutos en disolución aumentan la tensión superficial del disolvente y este aumento disminuye con el aumento de la longitud de la cadena hidrocarbonada del soluto, es decir, obedecen la regla de Traube. Cuando se adsorben las moléculas en la interfase el acomodo no es azaroso; para minimizar su energía las partes hidrofílicas quedan en contacto con la fase volumétrica mientras las partes hidrofóbicas se orientan perpendicular a la interfase de modo que tienen poco o nulo contacto con el agua [5, 52]. Esto permite cuantificar las interacciones entre las cadenas laterales de los L-aminoácidos a través de curvas $\pi - A$, análogas a las isothermas $P - V$.

La energía estándar de adsorción es una energía de transferencia, análoga a las empleadas para cuantificar el efecto hidrofóbico de moléculas poco polares. Se ha propuesto emplear las energías estándar de adsorción para establecer una escala que mida qué tan hidrofóbico es cada aminoácido [17], sin embargo las determinaciones se hicieron en solución de NaCl 0.1 M, no en agua pura [45-47] y, además, se emplea una hipótesis extratermodinámica acerca del espesor de la superficie. La definición de ΔG_{ads}^{00} presenta un inconveniente para sustancias que no disminuyen la tensión superficial del disolvente; la presión superficial es negativa, sin embargo, la presión superficial es equivalente a la diferencia de una tensión superficial en el estado de máxima cohesión entre moléculas en la interfase. $\Delta\mu_{ads}^{00}$ en estos casos, al ser una energía de transferencia, se puede interpretar el trabajo que hay que efectuar llevarla un mol de moléculas desde el seno del líquido a la superficie.

En la tabla [5.5] se comparan los diversos parámetros superficiales que caracterizan a cada sistema. Las últimas dos columnas muestran las concentraciones de saturación obtenidas en el laboratorio y las reportadas en la literatura. Es importante determinar la tensión superficial de la mezcla saturada (σ_{sat}) en la fase volumétrica, para garantizar que se puedan calcular la presión superficial de saturación ($\pi_{sat} = \sigma_{agua} - \sigma_{sat}$) y $\Gamma_s RT$. Las concentraciones negativas de exceso en la saturación en el caso de la L-alanina y glicina indican una disminución de soluto en la superficie determinada por

Especie	$-\Delta\mu_{ads}^{00}$	π^{sat}	β	$\Gamma_m RT$	x_{sat}	x^*_{sat}
L-leu.	$18,6 \pm 0,1$	$5.9 \pm 0,2$	$201 \pm 28,12$	$8,8 \pm 0,72$	$0.0031 \pm 1,3e-5$	0.0030
L-isole.	$17,4 \pm 0,1$	$5.3 \pm 0,2$	$220 \pm 34,53$	$5.0 \pm 0,31$	$0.0044 \pm 1,5e-5$	0.0044
Glic.	$-9.7 \pm 0,1$	$-2.9 \pm 0,1$	NA	NA	$0.0518 \pm 1,50e-4$	0.0530
L-ala.	$-9.3 \pm 0,1$	$-1.3 \pm 0,1$	NA	NA	$0.0321 \pm 9,9e-5$	0.0320

Cuadro 5.5: Parámetros termodinámicos superficiales de sistemas acuosos de L-aminoácidos a $298,15 \pm 0,5$ K. $[-\Delta G_{ads}^{00}] = kJmol^{-1}$, $[\pi^{sat}] = [\Gamma_s RT] = \frac{erg}{cm^2}$, NA: no aplica.

el plano de Gibbs, respecto a la fase volumétrica al aumentar la composición de bulto [38] mostrando que los efectos electrostáticos de la molécula (el ión carboxilato y la amina protonada) dominan sobre las interacciones de van der Waals de la cadena R (un hidrógeno y un grupo metilo, de la glicina y L-alanina, respectivamente).

En el caso de la L-leucina y L-isoleucina, se tienen concentraciones de exceso en la saturación diferentes, así como también presiones de saturación y energías estándar de adsorción. La única diferencia entre ambos aminoácidos es la posición de un metilo en la cadena alifática, en el grupo R, también hay que notar diferencias significativas en la solubilidad de la fase volumétrica en cada aminoácido: la L-leucina es menos soluble, tiene más actividad superficial, a pesar de tener propiedades físicas semejantes como la constantes de acidez (y también el punto isoeléctrico). Ello muestra que para estos dos L-aminoácidos, la tensión superficial es suficientemente sensible para detectar cambios en las posiciones de determinados grupos funcionales. El A_s de la L-leucina y L-isoleucina es de: 47.79 y 74.86 $\text{Å}^2/\text{molécula}$, respectivamente, indicando que en la saturación, la L-leucina se encuentra en una disposición especial más compacta.

La L-alanina es más hidrofóbica que la glicina; eso se observa en la menor solubilidad acuosa, menor tendencia a aumentar la tensión superficial del agua (π_s) debido a la presencia en un grupo metileno adicional en comparación con la glicina ($-\text{CH}_2-$).

La gráfica [5.26] representa los datos obtenidos a través de tensión superficial empleando el modelo de Volmer. Se aprecia que $A_0 = 0$ (el cociente $\ln \frac{\pi}{x}$ es independiente de la presión superficial); se tiene un modelo ideal para la L-leucina y L-isoleucina, mientras que para la L-alanina y glicina esta representación no tiene un significado físico.

5.4. EQUILIBRIO DISOLUCIÓN-SUPERFICIE EN LOS L-AMINOÁCIDOS EN MEDIO ACUOSO

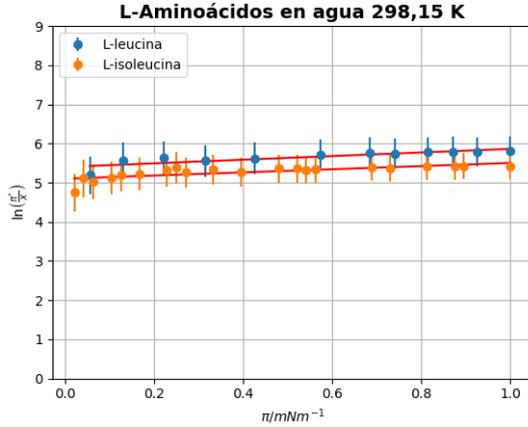


Figura 5.26: Representación Volmer según la expr. (2.51) para los L-aminoácidos a $298,15 \pm 0,5$ K. . L-leucina: ajuste lineal pendiente 0.460 ± 0.1 , ordenada $5.40 \pm 0.1, R^2 0.8562$. L-isoleucina: ajuste lineal pendiente 0.4037 ± 0.05 , ordenada $5.10 \pm 0.1, R^2 0.7646$

5.4. Equilibrio disolución-superficie en los L-aminoácidos en medio acuoso

En la L-leucina y L-isoleucina, que tienen un comportamiento de tensoactivos en las disoluciones acuosas, se puede emplear modelos de equilibrio disolución-superficie para estimar parámetros como los coeficientes de actividad. Dado las concentraciones bajas de soluto y la naturaleza iónica del zwitterion, puede pensarse que lo más adecuado es escribir el potencial químico de esta especie en términos de una especie iónica en el límite de la teoría de Debye-Hückel, sin embargo se sabe que los zwitteriones no contribuyen a la fuerza iónica de la disolución [60] lo cual limita la aplicación de este modelo. Se propone usar el potencial químico de esta especie como

$$\mu^b = \mu^{0,b} + RT \ln a_s \quad (5.20)$$

con $\mu^{0,b}$ puede definirse de varias maneras, dos importantes para este trabajo son: referido al *líquido hipotético puro* o a la concentración de saturación x_{sat} , en ambos casos siguiendo la convención simétrica para el coeficiente de actividad del soluto y escrito en términos de fracción mol [11]. Bajo estas consideraciones, $x \rightarrow 0$ y $\gamma \rightarrow \gamma^\infty$, y cuando $x \rightarrow x_{sat}, \gamma \rightarrow \gamma^{sat}$. Tomando como referencia, la disolución saturada

$$\mu^b = \mu^{0,b} + RT \ln \left(\frac{x\gamma}{x_{sat}\gamma_{sat}} \right) = \mu^{0,b} + RT \ln (x^*\gamma^*) \quad (5.21)$$

con las siguientes definiciones

$$x^* = \frac{x}{x_{sat}} \quad (5.22)$$

y

$$\gamma^* = \frac{\gamma}{\gamma_{sat}} \quad (5.23)$$

una renormalización para la actividad, de modo que cuando $x^* \rightarrow 1$, $\gamma^* \rightarrow 1$ y cuando $x^* \rightarrow 0$ en la región diluída, $\gamma^* \rightarrow \frac{\gamma^\infty}{\gamma_{sat}} = \gamma^\bullet$. Consideremos la región diluída en estos sistemas. En ambos casos (en la L-leucina hasta el punto de quiebre en la curva) se tiene un comportamiento ideal en la fase superficial, por tanto el potencial químico del aminoácido en esta fase será

$$\mu^s = \mu^{0,s} + RT \ln \left(\frac{\pi}{\pi_{ref}} \right) \quad (5.24)$$

mientras que para la fase volumétrica

$$\mu^b = \mu^{0,b} + RT \ln \left(\frac{x\gamma}{x_{sat}\gamma_{sat}} \right) \quad (5.25)$$

Seleccionando a $\pi_{ref} = \pi_{sat}$ y de la igualdad de potenciales químicos entre ambas fases, implica que

$$\mu^{0,s} + RT \ln \left(\frac{\pi}{\pi_{sat}} \right) = \mu^{0,b} + RT \ln x^* \gamma^* \quad (5.26)$$

en la expr. (5.26) $\mu^{0,b} = \mu^{0,s}$ de modo que y empenado la definición de presión superficial reducida se llega a

$$RT \ln \pi^* = RT \ln x^* \gamma^* \quad (5.27)$$

o bien

$$\ln \left(\frac{\pi^*}{x^*} \right) = \ln \gamma^* \quad (5.28)$$

Dado que, para estos sistemas $\pi = c * x$, con $c = \frac{\pi_{sat}}{x_{sat}}$ lo lleva a

$$0 = \ln \gamma^* \quad (5.29)$$

Y por tanto, este modelo indica que el coeficiente de actividad es constante en todo el intervalo de composición, en particular para γ^∞ *i.e.* $\gamma^\infty = \gamma = \gamma_{sat}$. No se tienen muchos datos reportados de coeficientes de actividad de estos enantiómeros, salvo para la L-leucina [19], donde se muestra que el coeficientes de actividad asimétrico ($\gamma^* = \frac{\gamma}{\gamma^\infty}$) es cercando a la unidad en el intervalo de composición estudiado, indicando que γ y γ^∞ son muy semejantes.

5.4. EQUILIBRIO DISOLUCIÓN-SUPERFICIE EN LOS L-AMINOÁCIDOS EN MEDIO ACUOSOS

Especie	(1) $\ln \gamma^\infty$	(2) $\ln \gamma^\infty$
L-leucina	$5,66 \pm 0,10$	$6,09 \pm 0,17$
L-isoleucina	$5,29 \pm 0,06$	$5,75 \pm 0,02$
L-fenilalanina	$5,42 \pm 0,50$	NA

Cuadro 5.6: Coeficientes de actividad a dilución infinita obtenidos a través de expr. (5.31). (1) Con datos obtenidos a través del método del anillo. (2) Con datos obtenidos a través del método de volumen de gota.

Especie	γ^∞	$\ln \gamma^\infty$
Ácido metanóico	$0,7 \pm 0,8$	-0,3566
Ácido etanóico	$3,6 \pm 0,06$	1,28
Ácido propanóico	$6,89 \pm 0,04$	1,93
Ácido butanóico	$24,53 \pm 0,03$	3,19

Cuadro 5.7: Coeficientes de actividad a dilución infinita de los ácidos carboxílicos en agua a 298,15 K obtenidos por tensión superficial [9]

Por tanto, en este intervalo de composición los coeficientes de la L-leucina y L-isoleucina son constantes, para hallarlos puede recurrirse al equilibrio disolución-superficie en el régimen diluido se tiene que

$$RT \ln(\gamma x) = RT \ln \pi^* \quad (5.30)$$

es decir,

$$\gamma^\infty = \left(\frac{\pi^*}{x} \right)_{x_2 \rightarrow 0} \quad (5.31)$$

Los datos muestran que el coeficiente de actividad para la L-leucina es mayor, por ambos métodos, al de la L-isoleucina, apoyando la hipótesis que la L-leucina es más hidrofóbica que su isómero. En el caso del equilibrio líquido-líquido para solutos poco miscibles, el coeficiente de actividad a dilución infinita se estima como [10]

$$\gamma^\infty = \frac{1}{x_s} \quad (5.32)$$

donde x_s es la concentración de saturación a temperatura y presión del sistema. Esto también es cierto para los solutos sólidos poco solubles como el fenol en agua a 298,15 K. La tabla muestra una comparación de los coeficientes de actividad a dilución infinita para el benceno y fenol a través de tensión superficial, límite de solubilidad y equilibrio líquido-vapor.

Para ácidos carboxílicos en agua a 298,15 K se han estimado los coeficientes de actividad a dilución infinita a través de tensión superficial [9] (ver tabla

Especie	$\ln \gamma^\infty$ (L-L ó S-L)	$\ln \gamma^\infty$ (TS)	$\ln \gamma^\infty$ (L-V)
Benceno	7,82 [3]	NA	$7,82 \pm 0,54$ [1]
Fenol	4,24 [3]	4,16 [64]	$4,22^* \pm 1,27$

Cuadro 5.8: Coeficientes de actividad a dilución infinita del benceno y fenol a 298,15 K. TS: tensión superficial, L-L: líquido-líquido, S-L: sólido-líquido y L-V: líquido vapor. *Extrapolación del comportamiento lineal con datos de [2]

Especie	$\ln \gamma^\infty = \ln x_s^{-1}$	$\ln \gamma^\infty(TS)$
L-leucina	5,8	5,87
L-isoleucina	5,42	5,52
L-fenilalanina	5,95	5,42
L-alanina	3,44	3,05
Glicina	2,93	3,40

Cuadro 5.9: Coeficientes de actividad a dilución infinita de los L-aminoácidos obtenidos por dos métodos diferentes. TS: tensión superficial.

[5.6]), con estos datos la contribución del grupo ácido carboxílico al coeficiente de actividad es -0.21 ± 0.02 .

La tabla [5.9] muestra que los coeficientes de actividad a dilución infinita para los L-aminoácidos obtenidos por tensión superficial y límite de solubilidad son congruentes.

La contribución al coeficiente de actividad a dilución infinita (CADI) de los grupos funcionales en una molécula ha sido mostrada en otros trabajos [64]. Se ha reportado que para moléculas con actividad superficial orgánicas no iónicas, la contribución al $\ln \gamma^\infty$ por cada grupo metileno es de 1.1. Para la L-leucina se asume que esta relación es válida debido a la falta de datos experimentales reportados para carbonos ramificados, para estimarlos se requiere aplicar este mismo análisis a datos experimentales de isómeros. En el caso de la L-fenilalanina se estima que la contribución al logaritmo del CADI de la parte hidrocarbonada es 8,92, y a partir de los datos de la tabla [5.8] se estima que la contribución de la porción hidrofílica, es decir el grupo amino, carboxilato y carbono α es -3,01. En este trabajo se analizó este efecto en la L-leucina y la L-isoleucina, el CADI de cada especie muestra que la L-leucina es más hidrofóbica y muestra una diferencia de 0,35 respecto a su isómero. Estos datos muestran que la translocación de un grupo metilo a la porción hidrocarbonada más alejada a la porción hidrofílica aumenta el efecto hidrofóbico de la molécula. A partir de datos de límite de solubilidad acuosa obtuvo el $\ln \gamma^\infty$ de la L-valina como 5,86. La diferencia entre la L-valina y L-leucina es un grupo metileno lineal, lo cual concuerda con que $\ln \gamma_{L-leu}^\infty = \ln \gamma_{L-val}^\infty + 1,1$,

5.4. EQUILIBRIO DISOLUCIÓN-SUPERFICIE EN LOS L-AMINOÁCIDOS EN MEDIO ACUOSO

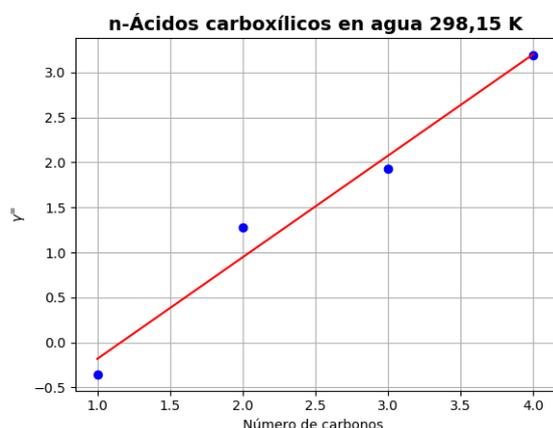


Figura 5.27: Coeficiente de actividad a dilución infinita en función del número de carbonos [9]. El ajuste fue pendiente igual a $1,128 \pm 0,127$ y ordenada al origen $-1,311 \pm 0,349$ con $R^2 = 0,9874$

por tanto la disminución de 0,35 al logaritmo del CADI en la L-isoleucina indica una menor contribución al efecto hidrofóbico del grupo metilo debido probablemente a su cercanía con el grupo amino. Asumiendo que cada grupo metileno representa un 1,1 al logaritmo del CADI, la contribución de la parte hidrocarbonada en la L-leucina es 5,5, al comparar este valor con el obtenido a través del equilibrio disolución-superficie se podría pensar que la parte hidrocarbonada en la interfase líquido-vapor está totalmente expuesta a la fase vapor mientras que la no contribución del grupo amino ni carboxilo al CADI es indicativo que estos grupos se encuentren totalmente sumergidos a la fase volumétrica.

En el caso de la glicina y L-alanina que son solutos que aumentan la tensión superficial del agua, se propone emplear la siguiente definición de presión superficial

$$\pi = \sigma_{sat} - \sigma \quad (5.33)$$

donde σ_{sat} es la tensión superficial de la mezcla en condiciones de saturación volumétrica, *i.e.*, de mayor tensión superficial. La principal ventaja de emplear esta definición es poder aplicar el modelo de Volmer, ya que en todos los casos, $\pi \geq 0$. En términos teóricos la expr. (5.33) indica una nueva referencia del estado más cohesivo del sistema. La imagen 5.28 muestra el ajuste del modelo de Volmer empleando la expr. (5.33)

A partir de los datos del ajuste lineal (expr. (2.47)) se obtuvieron los parámetros mostrados en la tabla 5.10 y en 5.11. En estas tablas se observa que la glicina tiene un CADI menor a la unidad ($\gamma^\infty=0,53$) que sugiere una

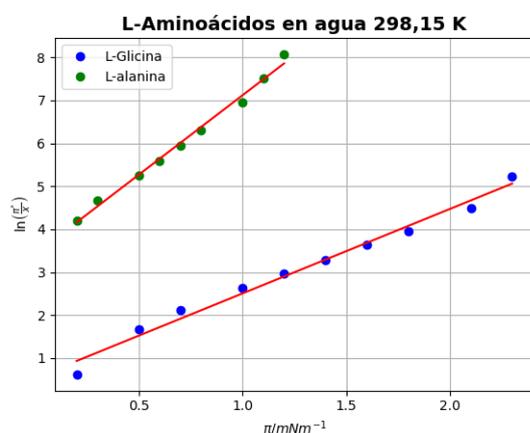


Figura 5.28: Modelo de Volmer para datos de la L-alanina y glicia en agua a $298,15 \pm 0,5$ K

mayor afinidad de este compuesto por la fase volumétrica que por la superficie; lo mismo se observa en el signo del valor de ΔG_{ads}^{00} . Mientras que el valor de A_0 , interpretado como el segundo coeficiente virial bidimensional, indica atracción de las especies en la superficie, es decir, un incremento en las interacciones cohesivas en esta región. Los datos de la L-alanina difieren respecto a los de la glicina y son contradictorios: el signo de ΔG_{ads}^{00} es negativo, indicando que este compuesto se adsorbe, el logaritmo del CADI es positivo apoyando esta hipótesis mientras que el signo de A_0 es negativo. Esta especie aumenta la tensión superficial del agua, que es consistente con el signo de A_0 pero, no con los datos del logaritmo del CADI y el ΔG_{ads}^{00} . Esta inconsistencia puede deberse a la calidad de los datos experimentales obtenidos con el método del anillo ya que los incrementos de tensión superficial son mínimos y presentan grandes variaciones, en particular en la región diluida. Por ejemplo, si se toma al $\ln \gamma^\infty$ de la glicina como la contribución del grupo carboxilo, amino y carbono α , el $\ln \gamma^\infty$ debe ser $-0,6278+1.1=0,4722$, ya que la diferencia entre ambos compuestos es un grupo metileno lineal, de modo que $\gamma^\infty = 1,6$ indicando que se encuentra en el límite de un compuesto hidrofílico y por tanto, con poco carácter hidrofóbico: se adsorbe muy poco.

5.5. EQUILIBRIO DISOLUCIÓN-SUPERFICIE EN LOS L-LEUCINA EN HCL 0,5 M93

Especie	$\Gamma_0 RT$	$\ln \left(\frac{\pi^*}{x} \right)_{x_2^b \rightarrow 0}$	$\ln \gamma^\infty$	R^2
Glicina	$-0,5086 \pm 0,0217$	$0,5420 \pm 0,124$	$-0,62 \pm 0,1248$	0,9923
L-alanina	$-0,2704 \pm 0,0093$	$3,4223 \pm 0,099$	$3,09 \pm 0,1017$	0,9958

Cuadro 5.10: Datos obtenidos a partir del ajuste del modelo de Volmer a datos experimentales de glicina y L-alanina en agua a $298,15 \pm 0,5$ K. $[\Gamma_0 RT] = mN/m$

Especie	ΔG_{ads}^{00}	A_0
Glicina	$-0,291 \pm 0,124$	-805 ± 8.93
L-alanina	$3,24 \pm 0,1027$	-111.34 ± 3.82

Cuadro 5.11: Datos obtenidos a partir del ajuste del modelo de Volmer a datos experimentales de glicina y L-alanina en agua a $298,15 \pm 0,5$ K. $[\Delta G_{ads}^{00}] = J/mol$; $[A_0] = A^{\circ 2}/mol$

5.5. Equilibrio disolución-superficie en los L-leucina en HCl 0,5 M

Se han realizado determinaciones de tensión superficial de mezclas acuosas en medio ácido y básico de glicina y L-leucina [29, 46-48]. En este trabajo se determinó la curva presión superficial-composición (Fig. 5.29), densidad-composición (Fig. 5.31) y pH (Fig. 5.32) para la L-leucina en medio ácido (HCl 0.5 M).

El sistema L-leucina zwitterion en medio acuoso ácido HCl 0,5 M presenta las reacciones mostradas en la Fig. 5.30). La constante de disociación (K_{dis}) del ácido clorhídrico en agua se es muy grande y se estima al rededor de 10^4 [33]. La L-leucina zwitterion al ser una base reacciona con el ácido clorhídrico cuantitativamente formando el clorhidrato de L-leucina (CHLL) con una constante de equilibrio

$$K_{eq} = \frac{[Leu^+]}{[H^+][Leu^\pm]} = \frac{1}{K_{a1}} = 10^{2,32} \quad (5.34)$$

en la expr. (5.34) K_{a1} es la primer constante de acidez de la L-leucina a 298,15 K. K_{eq} está dada en la escala de molaridades y en la convección asimétrica. A bajas concentraciones de L-leucina, la reacción de protonación de la L-leucina está favorecida (pH bajos), *i.e.* existe una gran cantidad de clorhidrato (CHLL) que se disocia completamete formando el catión correspondiente e iones cloruro. La EAG de este sistema es entonces

$$-d\sigma = \Gamma_{H^+}^{exc} d\mu_{H^+} + \Gamma_{Leu^+}^{exc} d\mu_{Leu^+} \quad (5.35)$$

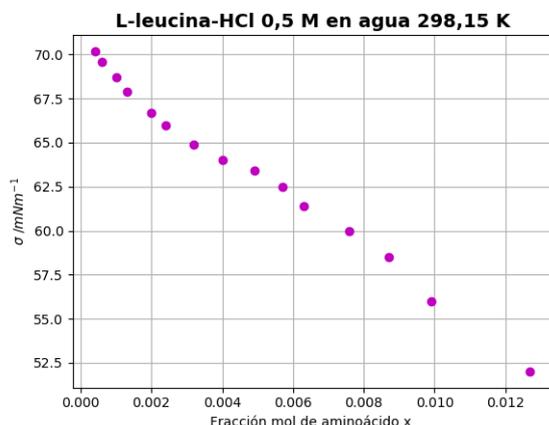


Figura 5.29: Curva tensión superficial en función de la fracción mol x_2^b L-leucina 0,5 M acuoso.

Se sabe que el ion cloruro no se adsorbe en la interfase líquido-vapor [25, 38] y en contra de la intuición, el ion hidronio se adsorbe en la superficie (la tensión superficial de la disolución de HCl 0,5 M es de 71,7 mNm⁻¹, indicando que se concentra una pequeña parte de este ión en la interfase, además se ha encontrado una diferencia de potencial eléctrico a través de la interfase líquido-vapor muy probablemente debida a los dipolos formados en esta región por la presencia de este ión [25, 42]). La densidad no muestra un cambio particular con el aumento de concentración de soluto; es lineal en todo el intervalo de composición.

La curva presión superficial-composición muestra un aumento no lineal con el incremento de soluto en la fase volumétrica en una parte del intervalo, posteriormente el comportamiento se hace lineal sugiriendo que en el régimen concentrado se presentan interacciones soluto-soluto en la interfase líquido-vapor. La energía estándar de adsorción se obtiene a través del ajuste de datos experimentales al modelo de Volmer (expr (2.42)) ver Fig 5.34. $\Delta\mu^{00} = 20,64$ kJ/mol. Del mismo ajuste se obtuvo que $A_0 = 42,2 \pm 1,26$ Args²/molécula y $z_0 = 2,14 \pm 0,065$.

El $\ln \gamma^\infty$ del CHLL se obtuvo a partir de la siguiente ecuación

$$\ln \gamma^\infty = \ln \left(\frac{\pi^*}{x_2^b} \right)_{x_2^b \rightarrow 0} - z_0 \quad (5.36)$$

resultando en un valor de 3,2. $A_0 = 3,70E - 10 \pm 1,11E - 11$ y corresponde a una cantidad positiva, indicando que existe repulsión de esta especie en la interfase, probablemente debido a la carga positiva del grupo amino.

5.5. EQUILIBRIO DISOLUCIÓN-SUPERFICIE EN LOS L-LEUCINA EN HCL 0,5 M95

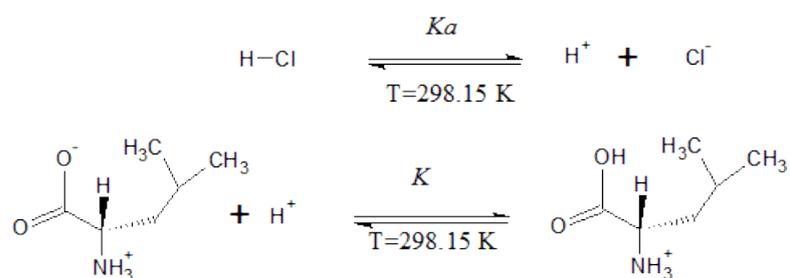


Figura 5.30: Reacción de protonación de la L-leucina zwitterion en HCl 0,5M.

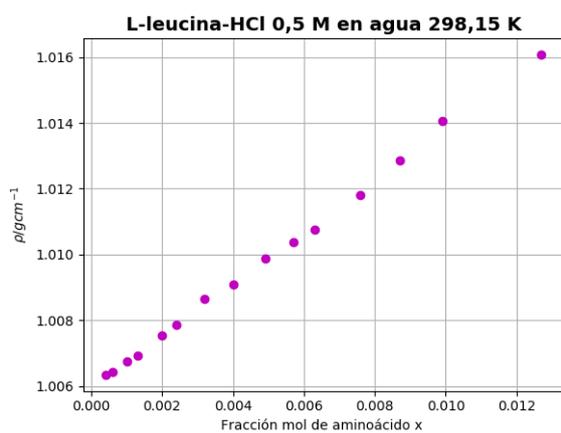


Figura 5.31: Curva de densidad en función de la fracción mol x_2^b L-leucina 0.5 M acuoso.

Figura 5.32: pH de mezcla L-leucina 0.5 M acuoso en función de la molaridad $[M]$.

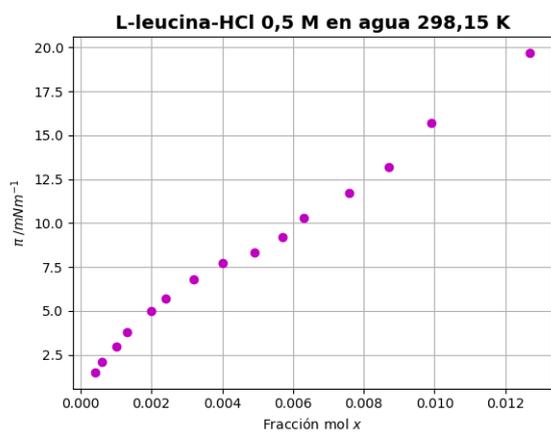


Figura 5.33: Curva presión superficial en función de la fracción mol x_2^b L-leucina 0,5 M acuoso.

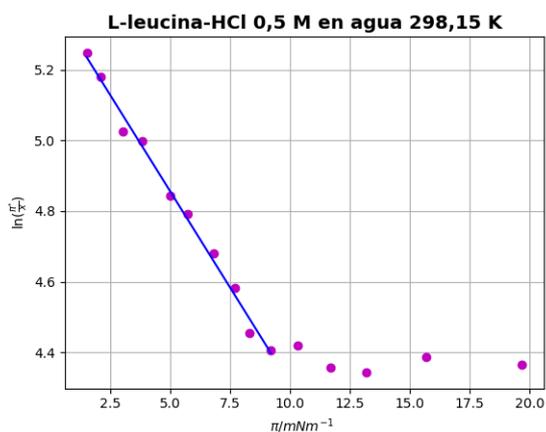


Figura 5.34: Modelo de Volmer para la L-leucina HCl 0,5 M expr. (2.42)). Del ajuste lineal resulta una pendiente de $-0,1087 \pm 0,0033$, una ordenada al origen de $5,398 \pm 0,019$ y $R^2=0,9963$.

5.5. EQUILIBRIO DISOLUCIÓN-SUPERFICIE EN LOS L-LEUCINA EN HCL 0,5 M97

La representación de Volmer (5.34) muestra que a régimen concentrado, la monocapa de CHLL presenta cambios abruptos los cuales se pueden interpretarse como consecuencia de la interacción electrostática del CHLL y el zwitterion (que en valores de pH altos comienza a formarse, ver Fig.

El coeficiente de actividad asimétrico en este sistema puede obtenerse a partir del modelo de DH

$$\ln \gamma_{\pm}^* = -0,510 |z_+ z_-| \sqrt{I} \quad (5.37)$$

recordando que el coeficiente de actividad asimétrico

$$\gamma_{\pm} = \frac{\gamma_{\pm}}{\gamma_{\pm}^{\infty}} \quad (5.38)$$

en este sistema, la fuerza iónica se escribe como

$$I = \frac{1}{2}((+1)^2[Leu^+] + (-1)^2[Cl^{-1}]) = \frac{[Leu^+] + [Cl^{-1}]}{2} = [Leu^+] \quad (5.39)$$

de modo que

$$\ln \gamma_{\pm}^* = -0,510 \sqrt{[Leu^+]} \quad (5.40)$$

Capítulo 6

Conclusiones

1. El efecto hidrofóbico de la glicina, L-alanina, L-leucina y L-isoleucina medido a través de la energía libre de adsorción obtenida a partir de curvas de tensión superficial-composición a $298,15 \pm 0,5$ K tiene resultados semejantes a otros métodos propuestos [14,17,31,35], aunque con la ventaja de ser un método suficientemente sensible y fácil de emplear. Esta metodología permite analizar las conformaciones e interacciones particulares entre las cadenas laterales de los L-aminoácidos ya que se encuentran verticalmente adsorbidos y perpendicular a la interfase líquido-vapor.
2. El calculo del coeficiente de actividad a dilución infinita a través de la tensión superficial de la L-leucina, L-isoleucina, L-alanina y glicina coincide con los obtenidos con el inverso de la solubilidad límite.
3. El efecto hidrofóbico aumenta cuando en una molécula, los grupos hidrofóbicos se encuentran más distantes de los grupos hidrofílicos ya que en disolución acuosa los grupos hidrofílicos tienden a tener fuertes esferas de hidratación que logran solvatar a los grupos hidrofóbicos vecinos. Esto se observa en el logaritmo del coeficiente de actividad a dilución infinita y en la energía estándar de adsorción obtenida a través de curva de tensión superficial-composición de la L-isoleucina y L-leucina en medio acuoso a $298,15 \pm 0,5$ K; la L-leucina es más hidrofóbica que la L-isoleucina debido a que en la primera el grupo metilo se encuentra más alejado de los grupos carboxílico y amino.
4. La aditividad del logaritmo del coeficiente de actividad a dilución infinita a través de grupos funcionales sugiere que la conformación de L-leucina y L-isoleucina en la interfase líquido-vapor es tal que los grupos amino y carboxilato se encuentran inmersos en la fase volumétrica

ya que no contribuyen al $\ln \gamma^\infty$.

5. La L-alanina y glicina son cosmótopos. El coeficiente de actividad asimétrico tiende a cero cuando la concentración tiende al límite de solubilidad, esto explica en parte porqué al aumentar la concentración de soluto aumenta la tensión superficial de la disolución. La desorción de estos compuestos se debe a su gran afinidad acuosa y casi nulo efecto hidrofóbico, la formación de enlaces hidrógeno en la interfase líquido-vapor a causa de la L-alanina y glicina lleva al aumento en la energía cohesiva en la interfase que se traduce en un aumento de la tensión superficial del agua.
6. La energía estándar de adsorción y la presión superficial máxima obtenidas a partir de curvas de tensión superficial-composición del clorhidrato de L-leucina en medio ácido son mayores que en la L-leucina en medio acuoso a $298,15 \pm 0,5$ K, esto muestra que la especie catiónica se concentra más en la interfase.
7. Bajo el modelo de Volmer y la interpretación del parámetro A_0 como el segundo coeficiente virial bidimensional, todos los aminoácidos tuvieron un comportamiento lineal e independiente de la presión superficial, mostrando que en las monocapas de L-leucina y L-isoleucina en agua no interactúan consigo mismas ya que el parámetro $A_0 = 0$; las interacciones en la interfase son canceladas.
8. La curva tensión superficial-composición y de pH del sistema L-leucina-0,5 M de HCl acuoso y el análisis a través del modelo de Volmer para el equilibrio disolución-superficie muestra que el comportamiento superficial de este α -aminoácido es altamente dependiente del pH: a bajas concentraciones de soluto tiene un comportamiento de un tensoactivo catiónico, sin embargo al aumentar la concentración se forma el zwitterion, el cual compite con la especie catiónica por adsorberse y a consecuencia de interacciones electrostáticas de ambos compuestos en la interfase ocurren cambios abruptos.

Anexo I

Anotaciones sobre termodinámica clásica

Ecuación de Euler: relación Gibbs-Duhem

Para un sistema termodinámico simple formado por un único componente químico y aislado adiabáticamente, la energía interna U es una función homogénea de primer orden *i.e.*

$$U(\lambda S, \lambda V, \lambda N) = \lambda U(S, V, n, a), \forall \lambda \quad (6.1)$$

Diferenciando la ecuación anterior respecto a λ :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial(\lambda S)}\right)_{\lambda V, \lambda N} \left(\frac{\partial(\lambda S)}{\partial \lambda}\right)_S + \left(\frac{\partial U}{\partial(\lambda V)}\right)_{\lambda S, \lambda V} \left(\frac{\partial(\lambda V)}{\partial \lambda}\right)_V + \left(\frac{\partial U}{\partial(\lambda N)}\right)_{\lambda S, \lambda V} \left(\frac{\partial(\lambda N)}{\partial \lambda}\right)_N = U \quad (6.2)$$

En particular para $\lambda = 1$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, N} S + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, N} V + \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S, V} = U \quad (6.3)$$

De la expr. (1.4) se tiene que

$$U = TS - pV + \mu N \quad (6.4)$$

Que es la ecuación de Euler para la energía interna, esta relación es importante, ya que nos permite obtener la relación fundamental $U = U(S, V, N)$ conociendo las ecuaciones de estado.

Diferenciando (6.4) y comparando con (1.5) se llega a

$$SdT - VdP + Nd\mu = 0 \quad (6.5)$$

(6.5) es conocida como la ecuación de Gibbs-Duhem; relaciona los cambios en el potencial químico con los cambios de temperatura, presión, es decir, es una expresión que restringe el número de parámetros intensivos de un sistema termodinámico simple.

Segundas derivadas de U : funciones de respuesta

Sea un sistema termodinámico simple con composición química constante, se definen a las siguientes cantidades: al coeficiente de compresibilidad isotérmica como

$$\kappa = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \frac{1}{V} \frac{1}{\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_T} \quad (6.6)$$

la compresibilidad adiabática como

$$\kappa_S = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S = \frac{1}{V} \frac{1}{\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_S} \quad (6.7)$$

al coeficiente de expansión isobárica como

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{V} \frac{1}{\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)_P} \quad (6.8)$$

la cantidad de calor que un sistema absorbe a volumen constante se denomina capacidad térmica a volumen constante que se define como

$$C_v = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = T \frac{1}{\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)_V} \quad (6.9)$$

la cantidad de calor que un sistema absorbe a presión constante se denomina capacidad térmica a presión constante que se define como

$$C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = T \frac{1}{\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)_P} \quad (6.10)$$

estas cantidades definidas se suelen obtener experimentalmente en un rango de presiones y temperaturas particulares. A partir de estos datos se suele inferir información acerca del sistema donde se obtuvo U .

Transformaciones de Legendre de U : los potenciales termodinámicos

La función $U = U(S, V, N)$ tiene la misma importancia en termodinámica clásica como la función de onda Ψ en mecánica cuántica, el campo electromagnético \mathbf{F} en electromagnetismo clásico o el hamiltoniano H o lagrangiano L en mecánica clásica. J. W. Gibbs en el siglo XIX, en completa analogía con

la mecánica clásica, introdujo la noción de potenciales termodinámicos como las *transformaciones de Legendre* [13] de la energía interna U , con el objetivo de encontrar una función cuyos parámetros sean fácilmente medibles en el laboratorio (*e.g.* T y P) pero que siga conteniendo la misma información termodinámica.

Potencial de Helmholtz

Sea un sistema simple termodinámico, la transformación de Legendre de U resultado de sustituir S por T se denomina potencial de Helmholtz F ,

$$F = F(T, V) \quad (6.11)$$

definida como

$$F = U - TS \quad (6.12)$$

cuya diferencial es

$$dF = dU - TdS - SdT \quad (6.13)$$

comparando con la expresión de la diferencial de la energía interna dU tenemos que

$$dF = -SdT - PdV \quad (6.14)$$

de donde se desprenden las siguientes igualdades

$$-\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = S; -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = P \quad (6.15)$$

como F es una diferencial exacta, sus derivadas cruzadas son iguales

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad (6.16)$$

la expr. (6.16) denominada como relación de Maxawell

Propiedades de F

Para un proceso reversible, isocórico-isotérmico

$$dF = 0 \Rightarrow F = cte \quad (6.17)$$

el trabajo volumétrico que se realice al poner en contacto el sistema termodinámico con una fuente térmica (es decir a $T = cte$), es el cambio en el potencial de Helmholtz

$$\Delta F = - \int PdV = W \quad (6.18)$$

Entalpía

Sea un sistema simple termodinámico, la transformación de Legendre de U resultado de sustituir V por P se denomina entalpía H ,

$$H = H(S, P) \quad (6.19)$$

definida como

$$H = U + PV \quad (6.20)$$

cuya diferencial es

$$dH = dU + PdV + VdP \quad (6.21)$$

comparando con la expresión de la diferencial de la energía interna dU tenemos que

$$dH = TdS + VdP \quad (6.22)$$

de donde se desprenden las siguientes igualdades

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P = T; \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = V \quad (6.23)$$

como H es una diferencial exacta, sus derivadas cruzadas son iguales

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \quad (6.24)$$

la expr. (6.24) es otra relación de Maxwell

Propiedades de H

Para un proceso reversible, isoentrópico-isobárico

$$dH = 0 \Rightarrow H = cte \quad (6.25)$$

el calor transferido al poner en contacto el sistema termodinámico con un foco de presión (es decir a $P = cte$), es el cambio en la entalpía

$$\Delta H = \int TdS = Q_P \quad (6.26)$$

de la definición de C_p , se sigue que en condiciones isobáricas

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = C_p \quad (6.27)$$

Potencial de Gibbs

Sea un sistema simple termodinámico adiabáticamente asilado, la transformación de Legendre de U resultado de sustituir V por P y S por T se denomina potencial de Gibbs G ,

$$G = G(T, P) \quad (6.28)$$

definido como

$$G = U + PV - TS = H - TS \quad (6.29)$$

empleando la definición de entalpía. La diferencial de G es

$$dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT \quad (6.30)$$

comparando con la expresión de la diferencial de la energía interna dU tenemos que

$$dG = -SdT + VdP \quad (6.31)$$

de donde se desprenden las siguientes igualdades

$$-\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = S; \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V \quad (6.32)$$

como G es una diferencial exacta, sus derivadas cruzadas son iguales

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (6.33)$$

la expr. (6.33) es otra relación de Maxwell. La última de las cuatro relaciones clásicas de Maxwell proviene de la expresión diferencial de la energía interna

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \quad (6.34)$$

Como F , G y H se obtienen como transformaciones de U tienen unidades de energía. Mientras que si se selecciona a S , sus transformaciones de Legendre se denominan Funciones de Massieu [19].

Propiedades de G

Para un proceso reversible, isotérmico-isobárico

$$dG = 0 \Rightarrow G = cte \quad (6.35)$$

Ecuación de gas ideal clásico

Un gas confinado en un cilindro en diferentes condiciones, es uno de los primeros sistemas termodinámicos estudiados en la Historia de la Humanidad¹. En 1834, Clapeyron sintetizó los experimentos realizados con gases durante más de dos siglos, hechos por de Boyle-Mariotte, Gay-Lussac, Avogadro y Charles (Lautrup, 2011). Esta síntesis llevó a la que ahora se conoce como ecuación de gas ideal clásico o gas ideal de Maxwell-Boltzmann

$$PV = NRT \quad (6.36)$$

donde R es conocida como la constante de los gases ideales. Por cuestiones históricas y simpleza, es la ecuación que se emplea para, en primera aproximación, estudiar el comportamiento de gases reales y otros sistemas termodinámicos. Los experimentos de la expansión libre de un gas muestran que para gases ideales, la energía interna sólo es función de la temperatura ya que

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = 0 \quad (6.37)$$

$$U = C_v T \quad (6.38)$$

Con esta información es posible construir la ecuación fundamental entrópica para un mol de gas ideal confinado adiabáticamente

$$dS = C_v \frac{dU}{U} + R \frac{dV}{V} \quad (6.39)$$

integrando

$$S = C_v \ln U + R \ln V + S_0 \quad (6.40)$$

expresando a S como $S = S(U, V)$. El potencial químico se halla a partir de la ecuación de Gibbs-Duhem

$$d\mu = V dP - S dT \quad (6.41)$$

en este caso $V = RT/P$ pero hay que hallar a la entropía como función de la temperatura. Empleando la exp. (6.39) en términos de la temperatura

$$dS = C_v \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} \quad (6.42)$$

integrando la exp. (6.42)

$$S = C_v \ln T + R \ln V + S_0 \quad (6.43)$$

¹Ya que la termodinámica surgió de estudiar máquinas térmicas, en particular la máquina de vapor.

entonces

$$d\mu = RT \frac{dP}{P} - (C_v \ln T + R \ln V + S_0) dT \quad (6.44)$$

integrando la expr. (6.44)

$$\mu = \mu_0 + RT \ln P - C_v(\ln T - T) + RT \ln V + TS_0 \quad (6.45)$$

nótese que para un mol de gas ideal, el potencial químico es idéntico al potencial de Gibbs.

$$\mu = G \quad (6.46)$$

El modelo de gas ideal fue interpretado microscópicamente por L. Boltzmann, J. K. Maxwell y J. G. W. Gibbs a finales del siglo XIX, apoyados en las ideas antiguas de R. Boyle y D. Bernoulli. A través de una visión mecanicista clásica, lograron mostrar que un gas ideal confinado en un cilindro a una temperatura T , presión P y volumen V , puede ser visto como un sistema de N partículas ($N \sim 10^{23}$) clásicas sin ningún tipo de interacción entre ellas. De modo que la temperatura se interpreta como el promedio de energía cinética de cada partícula, la presión con la transferencia de momentum entre las partículas y las paredes del recipiente. Obteniendo de manera satisfactoria la expresión de la entropía para gases ideales (6.43) Una manera conveniente de representar a los gases reales es empleando el factor de compresibilidad Z , definido como

$$Z = \frac{PV}{RT} \quad (6.47)$$

para un gas ideal, $Z = 1$, para gases reales, Z es, en general, diferente de uno.

Ecuación de Van der Waals

En 1863 van der Waals propuso en su tesis doctoral dos modificaciones a la ecuación de gas ideal; un gas debía estar formado por pequeñas partículas con un volumen finito e impenetrable, además podía haber interacción física entre ellas (15). La ecuación de Van der Waals (VdW) volumétrica se escribe como

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \quad (6.48)$$

en la expr. (6.48), a y b , son dos parámetros característicos de la ecuación de VdW propios de cada sistema. La interpretación física de estas cantidades corresponde a la formulación de esta ecuación de estado; el término $v - b$ es una corrección al volumen en un gas, aquí b representa el covolumen de las partículas de gas. Mientras que el término $P + \frac{a}{v^2}$ es una presión efectiva, resultado de las interacción interpartícula.

Incertidumbres

Las incertidumbres relativas en todas las mediciones y datos derivados de ellas no se reportan salvo que hayan sido mayores al 5 por ciento o a partir de datos reportados.

Densidad y velocidad del sonido

La incertidumbre asociada a una medición de densidad en el equipo Anton Paar DSA 5000 o 4500 es reportada por el fabricante como Δ accuracy corresponde a incertidumbre tipo B:

En DSA 5000

$$u(\rho) = 0,001kgm^{-3} \quad (6.49)$$

En DSA 4500

$$u(\rho) = 0,01kgm^{-3} \quad (6.50)$$

Para velocidad del sonido se tiene que

DSA 5000

$$u(u) = 0,5ms^{-1} \quad (6.51)$$

Tensión superficial

Método de volumen de gota

En el equipo TVT se realizaron 40 determinaciones por cada disolución de L-aminoácido. El promedio de las cuarenta determinaciones $\bar{\sigma}$, es el reportado como tensión superficial. También se empleó el criterio de Chauvenet para descartar datos atípicos. El criterio de Chauvenet consiste en descartar valores x_i de una serie de N repeticiones tales que

$$r > \frac{|x_i - \bar{x}|}{\sigma} \quad (6.52)$$

donde r es un valor tabulado (2,5), \bar{x} y σ son el promedio y la desviación estándar, respectivamente, de los N datos. La incertidumbre del valor es obtenido como incertidumbre tipo A, y corresponde a la desviación estándar de la media, $u(x) = s(\bar{x})$.

Método de Du Noüy

Con el anillo de Du Noüy se realizaron seis repeticiones por cada disolución de L-aminoácido. El promedio de las seis determinaciones $\bar{\sigma}$, es el

reportado como la tensión superficial. Para determinar la incertidumbre en el valor de la tensión superficial se tiene que

$$\sigma = \frac{mg}{2CR}f \quad (6.53)$$

donde g es la constante de la aceleración de la gravedad (que en Ciudad Universitaria, México, tiene un valor de $977,94 \text{ cms}^{-2}$), f es el factor de corrección y C es la circunferencia, todas son constantes de modo que $\sigma = \sigma(m)$, entonces, según la GUM [4], si se tiene $f = f(X_1, \dots, X_N)$ se sigue que

$$u^2(f) = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial f}{\partial X_i} \right) u^2(X_i) \quad (6.54)$$

en el caso de la tensión superficial se tiene que

$$u^2(\sigma) = \left(\frac{gf}{2C} \right)^2 s^2(\bar{m}) \quad (6.55)$$

o bien

$$u(\sigma) = 81,60fs(\bar{m}) \quad (6.56)$$

pH

La incertidumbre asociada a mediciones de pH son las señaladas por el fabricante es

$$u(pH) = 0,003 \quad (6.57)$$

Bibliografía

- [1] Benzene-water activity coefficients at infinite dilution: Datasheet from “dortmund data bank (ddb) – thermophysical properties edition 2014” in springermaterials (https://materials.springer.com/thermophysical/docs/act_c31c174). Copyright 2010-2014 Springer-Verlag Berlin Heidelberg & DDBST GmbH, Oldenburg, Germany.
- [2] Phenol-water activity coefficients at infinite dilution: Datasheet from “dortmund data bank (ddb) – thermophysical properties edition 2014” in springermaterials (https://materials.springer.com/thermophysical/docs/act_c138c174). Copyright 2010-2014 Springer-Verlag Berlin Heidelberg & DDBST GmbH, Oldenburg, Germany.
- [3] Pubchem project.
- [4] *Guide to the expression of uncertainty in measurement*, 1 ed. www.bipm.org, 2008.
- [5] ADAMS, A. Y GAST, A. *Physical Chemistry of Surfaces*, 6 ed. John Wiley and Sons, Inc., 1997.
- [6] ALANIS-GARCÍA, M., G.-F. J. Ecuación de estado de volmer: líquidos simples y tensoactivos. *Educación Química* 29—, 2 (2018), 36–50.
- [7] ANFINSEN, C. Principles that govern the folding of protein chains. *Science* 181, 4096, 223–230.
- [8] BERG, J., T. J.-G. J. S. L. *Biochemistry*, 8 ed. 2015.
- [9] BERMÚDEZ-SALGUERO, C., A.-A. G.-F. J. Activity coefficients from gibbs adsorption equation. *Fluid Phase Equilibria* 330 (2012), 17–23.

- [10] BERMÚDEZ-SALGUERO, C. Coeficientes de actividad a partir de tensión superficial del acetato de metilo, etilo, propilo y butilo en agua a 298.15 k. Master's thesis, Facultad de Química, 2010.
- [11] BERMÚDEZ-SALGUERO, C., C.-P. J.-R. C.-G.-F. J. New insight into surface tension inverted curvature for liquid-liquid and solid-liquid binary mixtures: The special case of hexamethylenetetramine in water. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 448, 53–59.
- [12] BERMÚDEZ-SALGUERO C., GRACIA-FADRIQUE, J. The surface chemical potential from a surface equation of state versus butler's equation. *Fluid Phase Equilibria* 375 (2014), 367–372.
- [13] BIEL, J. *Curso sobre el formalismo y los métodos de la Termodinámica*. Editorial Reverté, 1998.
- [14] BISWAS K., DEVIDO, D.-D. J. Evaluation of methods for measuring amino acid hydrophobicities and interactions. *Journal of Chromatography A* 1000 (2010), 637–655.
- [15] BONILLA, B. HERRERA, J. Revisando la ecuación de van der waals. *Revista Mexicana de Física E* 52 (2015), 67–77.
- [16] BROCO, P., P. A.-A. A. G.-F.-J. A proposal for the estimation of binary mixture activity coefficients from surface tension measurements throughout the entire concentration range. *Fluid Phase Equil.* 260 (2007), 343–353.
- [17] BULL, H., B. K. *Surface tension of amino acid solutions: a hydrophobic scale of the amino acid residues*, vol. 161. 1947.
- [18] CADENA J., ROMERO, C. Effect of temperature on the surface properties of alfa-omega-amino acids in dilute aqueous solutions. *J. Therm. Anal. Calorim.* 126 (2016), 1615–1619.
- [19] CALLEN, H. *Termodinámica*. Editorial AC, 1981.
- [20] CARTA, R., T. G. Solubilities of l-cystine, l-tyrosine, l-leucine, and glycine in aqueous solutions at various phs and nacl concentrations. *J. Chem. Eng. Data* 41 (1996), 414–417.
- [21] CHARLOT, G. *Curso de Química Analítica General*, 2 ed., vol. Soluciones acuosas y no acuosas. Toray-Masson.

- [22] CHATTORAJ, D. K. Y BIRDI, K. S. *Adsorption and Gibbs Surface Excess*. Plenum Press, 1984.
- [23] DE BOER, J. H. *Dinamical Character of Adsorption*. Oxford Press, 1953.
- [24] DEFAY, R., P. I. B. A. Y E.-D. H. *Surface Tension and Adsorption*. Longmans, 1966.
- [25] DOS SANTOS, A. LEVIN, Y. Surface and interfacial tensions of hofmeister. *Faraday Discuss.* 160 (2013), 75–87.
- [26] DYNAROWICZ-ŁATKA, P, K. K. Molecular interaction in mixed monolayers at the air/water interface. *Advances in Colloid and Interface Science* (1999).
- [27] FLECK, MICHEL Y PETROSYAN, A. *Salts of Amino Acids*. Springer, 2014.
- [28] GLASER, R. *Biophysics*. Springer, 2012.
- [29] GLINSKI, J., C. G. P. J. Surface properties of aqueous solutions of l-leucine. *Biophysical Chemistry* 84 (2000), 99–103.
- [30] GRACIA-FADRIQUE J., BROCOS, P. P. A. A. Activity coefficients at infinite dilution from surface tension data. *Langmuir* 18 (2002), 3604–3608.
- [31] GU W., RAHI, S. H. V. Solvation free energies and transfer free energies for amino acids from hydrophobic solution to water solution from a very simple residue model. *J. Phys. Chem. B* 108,, 18 (2004).
- [32] HARKINS, W., J. H. A method for the determination of surface and interfacial tension from the maximum pull on a ring. *J. Am. Chem. Soc.* 52, 5 (1930), 1751–1772.
- [33] HARRIS, D. *Análisis Químico Cuantitativo*, 3 ed. 2003.
- [34] HOLYST, R. Y PONIEWIERSKI, A. *Thermodynamics for Chemists, Physicist and Engineers*. Springer, 2012.
- [35] IDE, M., M. Y. K. H. Effect of hydrophobicity of amino acids on the struture of water. *J. Phys. Chem. B* 101 (1997), 7022–7026.
- [36] J., W. Interpretation of the second virial coefficient. *Journal Chemical Education* 76 (1999), 671–675.

- [37] JHAMB, S., L. X. G. R. H. A. Estimation of physical properties of amino acids by group-contribution method. *Chemical Engineering Science* 175 (2018), 148–161.
- [38] JUNGWIRTH, P., T. D. Specific ion effects at the air/water interface. *Chem. Rev.* 106 (2006), 1259–1281.
- [39] KHOSHKBARCHI, M., V. J. Effect of nacl and kcl on the solubility of amino acids in aqueous solutions at 298.2 k: Measurements and modeling. *Ind. Eng. Chem. Res.* 36 (1997), 2445–2451.
- [40] KLOTZ, I. Y ROSENBERG, R. *Chemical thermodynamics*, 7 ed. John Wiley and Son Inc., 2008.
- [41] KUNZ, W. The present state of affairs with hoffmeister effects. *Current Opinion in Colloid and Interface Science* 9 (2004), 1–18.
- [42] KUNZ, W. Specific ion effects in colloidal and biological system. *Current Opinion in Colloid and Interface Science* 15 (2010), 34–39.
- [43] KUROSAWA, I., T. A. R. R. Solid–liquid equilibria in l-leucine + l-valine + water. *Fluid Phase Equilibria* 224 (2004), 245–249.
- [44] KYTE, J. DOOLITTLE, R. A simple method for display the hydrophatic character of a protein. *J. Mol. Biol.* 157 (1982), 105–132.
- [45] MATUBAYASI, N., M. H. N. J. Y. K. T. T. Thermodynamic quantities of surface formation of aqueous electrolyte solutions. *J. Colloid Interface Sci.* 250 (2002), 431–437.
- [46] MATUBAYASI, N., M. S. A. R. Surface properties of aqueous amino acid solutions ii. leucine–leucine hydrochloride and leucine–sodium leucinate mixtures. *Journal of Colloid and Interface Science* 288 (2005), 402–406.
- [47] MATUBAYASI, N., M. S. A. R. Surface properties of aqueous amino acid solutions ii. leucine–leucine hydrochloride and leucine–sodium leucinate mixtures. *Journal of Colloid and Interface Science* 288 (2005), 402–406.
- [48] MATUBAYASI, N., N. J. Y. M. Surface properties of aqueous amino acid solutions i. surface tension of hydrochloric acid–glycine and glycine–sodium hydroxide systems. *Journal of Colloid and Interface Science* 267 (2003), 144–150.

- [49] MILLER, S. A production of amino acids under possible primitive earth conditions. *Science* 117 (1953), 538–529.
- [50] NELSON, D., C. M. *Lehninger Principles of Biochemistry*, 6 ed. W H Freeman and Co., 2017.
- [51] NINNI, L., M. A. Water activity, ph and density of aqueous amino acid solutions. *Biotechnol. Prog.* 17 (2001), 703–711.
- [52] NOVELO-TORRES, M., G.-F. J. Idealidad en superficies fluidas. *Educación Química* 14, 4 (2003), 220–224.
- [53] NOZAKI, Y., T. C. The solubility of amino acids and related compounds in aqueous urea solutions. *J. Biol. Chem.* 238, 12 (1963), 4074–4081.
- [54] PARDO-CERVANTES, A., V.-T. J. Y. G.-F. J. Activity coefficients at infinite dilution and critical micelle concentrations of poly(oxy-1,2-ethanedyl), -tridecyl--hydroxy ethers (c13ei=6,10,18) in aqueous media by the volmer surface equation of state and group contributions,. *Journal of Chemical & Engineering Data* 56 (2011), 2812–2817.
- [55] PIÑEIRO, A., B. P.-A. A. G.-F.-J. The standard gibbs energy of adsorption from the bulk at the surface of liquid mixtures: reinterpretation of traube's rule analysis of the adsdeltag0 contributions under the extended langmuir model. *Fluid Phase Equilibria* 225 (2004), 115–123.
- [56] PINHO, S., S. C.-M. E. Solubility of amino acids: A group-contribution model involving phase and chemical equilibria. *Ind. Eng. Chem. Res* 33 (1994), 1341–1347.
- [57] PRAUSNITZ, J. *Termodinámica molecular de los equilibrios de fase*, 3 ed. Pearson Education, 2000.
- [58] QIAN, Y., E. M.-M. S. C. S.-D. J. Kinetics of peptide hydrolysis and amino acid decomposition at high temperature. *Geochimica et Cosmochimica* 57 (1993), 3281–3293.
- [59] SERAFIN, J. Transfer free energy and the hydrophobic effect. *Journal of Chemical Education* 80, 10 (2003), 1195–1196.
- [60] STELLWAGEN, E., P. J.-S. N. Do zwitterions contribute to the ionic strength of a solution? *Anal Biochem.* 15, 2 (2008), 407–409.

- [61] TANFORD, C. *The Hydrophobic Effect: Formation of Micelles and Biological Membrane*, 2 ed. Wiley-Interscience Publication, 1979.
- [62] THIRUMALAI S., W. S. A. Kinetics of folding of proteins and rna. *Acc. Chem. Res.* 29 (1996), 433–439.
- [63] TSENG, H., L. C. W. W. S. I. Solubilities of amino acids in water a various ph values under 298.15 k. *Fluid Phase Equilib.* 285 (2009), 90–95.
- [64] VIADES-TREJO, J., G.-F. J. A new surface equation of state hydrophobic–hydrophilic contributions to the activity coefficient,. *Fluid Phase Equilibria* 264 (2008), 12–17.
- [65] VOLMER, M. Thermodynamische folgerungen aus der zustandgleichung für adsorbierte stoffe. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 115 (1925), 253–260.
- [66] VÁZQUEZ, E. Interacciones fundamentales en la estructura tridimensional de proteínas y otras biomoléculas. In *Introducción a la física biológica*, D.-L. P. M. V.-E. García-Colín, L., Ed. El Colegio Nacional, 2010, ch. 7.
- [67] WADE, L. G. *Química Orgánica*, 5 ed. 2004.
- [68] ZEMANSKY, M. *Heat and Thermodynamics*, 5 ed. McGraw-Hill Book Company, 1968.
- [69] ZHANG, Y, C. P. Interactions between macromolecules and ions: the hofmeister series. *Current Opinion in Chemical Biology* 10 (2006), 658–663.



ECUACIÓN DE ESTADO SUPERFICIAL DE VOLMER: LÍQUIDOS SIMPLES Y TENSOACTIVOS

Resumen

La ecuación de estado superficial de Volmer, pertenece a la familia de ecuaciones de estado de van der Waals; la desviación respecto a la idealidad contempla un único parámetro interpretado como el segundo coeficiente virial bidimensional. Acoplada a la ecuación de adsorción de Gibbs, se obtiene la correspondiente ecuación de estado en función de la composición de la fase volumétrica bajo condiciones de dilución infinita o saturación.

Palabras clave: Isoterma de Volmer, tensión superficial, ecuación de estado superficial, segundo coeficiente virial, potencial químico de superficie

VOLMER SURFACE EQUATION OF STATE: SIMPLE LIQUIDS AND SURFACTANTS

Abstract

The Volmer surface equation of state, belongs to the family of van der Waals equations; the deviation from ideality resides in a single parameter interpreted as second two-dimensional virial coefficient. Coupled with the Gibbs adsorption equation, it generates the corresponding surface equation as a function of the bulk composition under dilution or saturation condition.

Keywords: Volmer isotherm, surface tension, surface equation of state, second virial coefficient, surface chemical potential

Autores: Mario A. Alanis-García, Jesús Gracia-Fadrique*

* Departamento de Físicoquímica, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México. Correo electrónico: jgraciaf@unam.mx.



ECUACIÓN DE ESTADO SUPERFICIAL DE VOLMER: LÍQUIDOS SIMPLES Y TENSOACTIVOS

Introducción

Las ecuaciones de estado son relaciones entre las variables termodinámicas que determinan cada estado de equilibrio de un sistema. Estas relaciones proceden de modelos microscópicos o empíricos particulares (Zemansky y Dittman, 1968). La ley de los gases ideales fue la primera ecuación de estado propuesta para fases volumétricas en 1834 por Clapeyron a partir de los resultados de los experimentos de Boyle-Mariotte, Gay-Lussac, Avogadro y Charles, realizados de forma independiente a lo largo de casi dos siglos (Lautrup, 2011). El modelo de gas ideal fue una primera aproximación en el estudio de gases reales, contribuyó al propio desarrollo de la termodinámica además de ser un modelo macroscópico que cuenta con una interpretación microscópica bien establecida resultado de la teoría cinética de los gases, retomada de los antiguos griegos por Daniel Bernoulli en 1738 y consumada por Maxwell y Boltzmann a final del siglo XIX (Boltzmann, 1896; Maxwell, 1867). A pesar de estos logros, la ecuación de estado del gas ideal no explica el equilibrio líquido-vapor, tampoco las propiedades críticas de los fluidos. Fue en 1863 cuando van der Waals propuso en su tesis doctoral dos modificaciones a la ecuación de gas ideal: consideró que las partículas que forman a un gas tienen un volumen finito e impenetrable e interacciones atractivas entre ellas (Bonilla y Herrera, 2015). La ecuación de van der Waals (vdW) en tres dimensiones para una sustancia pura es

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \quad (1)$$

En la expresión (1) a y b son los parámetros característicos denominados constantes de vdW que dependen de las condiciones críticas de cada sistema. Esta fue la primera ecuación de estado aplicable tanto a líquidos como a gases (Planck, 1917). Aunque a estas constantes se le suele atribuir un significado físico (b , covolumen y a , parámetro atractivo), en estricto sentido son dos cantidades que miden desviaciones respecto el gas ideal y, por tanto, representan el comportamiento de gases reales (Denbigh, 1971).

En analogía con el caso volumétrico la ecuación de vdW bidimensional (de Boer, 1954; Aveyard et al, 1973) puede emplearse en la caracterización y estudio de la estructura de superficies fluidas de anfífilos en la interfase líquido-vapor y líquido-líquido. Esta expresión y sus modificaciones, representan ecuaciones de estado de superficie (EES) que son funciones entre la presión superficial π (la correspondiente presión en dos dimensiones), el área específica A (el volumen molar en dos dimensiones) y la temperatura T (Adamson y Gast, 1997). Las constantes A_0 y α , representan un área característica y el parámetro atractivo respectivamente.

$$\left(\pi + \frac{\alpha}{A^2}\right)(A - A_0) = RT \quad (2)$$

La ecuación de estado de Volmer (Volmer, 1925) corresponde a la ecuación de van der Waals en dos dimensiones la cual carece del término α , comúnmente asociado a las interacciones atractivas en la superficie

$$\pi(A - A_0) = RT \quad (3)$$

En este trabajo se muestra un modelo de disolución-superficie construido a partir de la ecuación (3) y las expresiones fundamentales que de aquí se derivan.

Ecuación de adsorción de Gibbs y ecuación de estado superficial ideal

Los anfífilos son compuestos que exhiben un comportamiento particular en disolución debido a que en su estructura química poseen grupos funcionales bien definidos; tanto polares (hidrofílicos), que aumentan la solubilidad acuosa, como no polares (hidrofóbicos) que la disminuyen. Cuando se encuentran en un ambiente polar o no polar, esta asimetría estructural los lleva a agregarse en conformaciones y sitios específicos como resultado de las interacciones intermoleculares con el medio. La región de acumulación preferente de estos materiales en disolución es la interfase líquido-líquido o líquido-vapor (Fennell y Wennestrom, 1999). Desde el punto de vista macroscópico, la tensión superficial e interfacial son variables termodinámicas que caracterizan a esta región y la ecuación de adsorción de Gibbs (EAG) es la expresión termodinámica central en el proceso de concentración superficial de anfífilos en sistemas binarios soluto (x) - disolvente ($1 - x$)

$$d\pi = \Gamma d\mu \quad (4)$$

donde π es la presión superficial, Γ es la concentración de exceso de Gibbs de soluto en la interfase μ y es el potencial químico del anfífilo (del bulto, μ^b , o de la superficie, μ^s , según convenga). La presión superficial se define como la diferencia entre la tensión superficial del líquido puro y la correspondiente a la mezcla ($\pi = \sigma_1^0 - \sigma_{mez}$). Con el fin de determinar la concentración en exceso de soluto, se escribe la expresión (4) empleando el potencial químico ideal para la disolución

$$d\mu^b = RT \, d \ln x \quad (5)$$

así, la concentración de superficie en términos de la concentración de soluto de la fase volumétrica es

$$\Gamma(x) = \frac{1}{RT} \left(\frac{d\pi}{d \ln x} \right)_T \quad (6)$$

la concentración superficial límite muestra valores del orden de $10^{-6} - 10^{-5}$ mol/cm². El área específica A se define como el recíproco de la concentración superficial

$$\Gamma = A^{-1} \quad (7)$$

corresponde al área de una molécula proyectada sobre la superficie, típicamente se expresa en Å² por molécula, esta cantidad proporciona información del arreglo y estructura de las moléculas adsorbidas.

La adsorción de moléculas en la interfase no es totalmente azarosa: las partes hidrofílicas tienden a ubicarse en contacto con el disolvente mientras que las partes hidrofóbicas al repeler el medio, se acomodan de manera tal que tengan poco o nulo contacto con moléculas de disolvente (Rosen y Kunjappu, 2012). A través de resultados experimentales, se conoce que la curva de equilibrio presión superficial-logaritmo natural de la composición es una función continua y monótona creciente en todo el intervalo de composición o en parte de él, de modo que, en cada punto, es posible determinar la concentración de superficie a través de la ecuación (6) y donde existe un valor característico de la composición donde la derivada es máxima¹

$$\left(\frac{d\pi}{d\ln x}\right)_T^{máx} = \Gamma(x_{sat})RT \quad (8)$$

la igualdad (8) señala que cuando la derivada es máxima, la concentración superficial alcanza un máximo o saturación superficial Γ_m , propia de cada sistema, que se adquiere cuando $x=x_{sat}$ (Bermúdez-Salguero, Gracia-Fadrique 2011). Dado que $\Gamma \leq \Gamma_m$, cuando $x \leq x_{sat}$, se define la cobertura superficial como el cociente de concentraciones de Gibbs²

$$\theta_G(x) = \frac{\Gamma(x)}{\Gamma_m} \quad (9)$$

Cuando esta cantidad, θ^3 , se expresa en función de variables volumétricas como la fracción mol o la presión de vapor (en el caso del equilibrio sólido-vapor) a temperatura constante, se cuantifica el reparto de una sustancia entre la fase volumétrica y la superficie, se le denomina *isoterma de adsorción*.

En régimen diluido existe una dependencia lineal entre la presión superficial y la composición de la disolución (Torres-Novelo y Gracia-Fadrique, 2004)

$$\pi(x) = \phi x ; \quad x \rightarrow 0 \quad (10)$$

la pendiente ϕ caracteriza a cada sistema en este régimen y es una medida de la actividad superficial del soluto (Defay *et al*, 1966) así, la concentración de superficie siguiendo la EAG (4) es

$$\Gamma(x) = \frac{1}{RT} \phi x = \frac{\pi(x)}{RT} \quad (11)$$

que en términos del área específica conduce a la forma

$$\pi A = RT \quad (12)$$

dada su semejanza con el caso volumétrico, $Pv = RT$ a la expresión (12) se le denomina *ecuación de estado de gas ideal bidimensional*. La expresión (12) contiene información semejante a la ecuación tridimensional; a bajas concentraciones de soluto la distancia entre moléculas adsorbidas es muy grande y, por tanto, sin interacción, tanto atractiva como repulsiva, también considera que las partículas carecen de volumen, es decir, son puntuales (de Boer, 1953; Defay *et al*, 1966). La isoterma de adsorción de Gibbs correspondiente es

$$\theta_G(x) = \frac{\phi x}{\Gamma_m RT} = \beta x \quad (13)$$

donde β se define como

$$\beta = \frac{\phi}{\Gamma_m RT} \quad (14)$$

- ¹ Estrictamente, el máximo de la derivada se encuentra siempre en representación de la *actividad* de soluto.
- ² Ya que se usa como referencia la concentración máxima de superficie obtenida por la EAG.
- ³ Empleando como referencia de saturación otras cantidades, no necesariamente la obtenida por la EAG.

la expresión (13) es la *isoterma ideal*; la constante β se denomina parámetro hidrofóbico ya que en general, $\beta > 1$ y por tanto, $\theta_g > x$ indicando que la fase superficial se enriquece de material ya que el soluto "repele" al medio ambiente.

Interpretación de A_0 en la ecuación de estado de Volmer

El parámetro A_0 en la ecuación de Volmer es una "corrección" al área específica en la ecuación de gas ideal bidimensional debido al área propia de las moléculas, así el término $A - A_0$ es el área "efectiva" (de Boer, 1954). Al término A_0 , también se le considera como el área límite que ocuparían moléculas de soluto en la interfase en el líquido subenfriado cuando la temperatura tiende a cero ($T \rightarrow 0$). De las interpretaciones para A_0 , la más importante y fundamental, proviene del análisis de la ecuación de Volmer en términos de la ecuación de estado virial. La ecuación de estado virial en tres dimensiones propuesta por Kamerlingh Onnes en 1901, contiene fundamentos en la física estadística, describe el comportamiento de gases reales a partir del factor de compresibilidad Z en función de la serie de potencias en volumen específico o en presión. En términos del volumen específico se tiene que

$$Z = \frac{Pv}{RT} = 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \dots \quad (15)$$

en (15) $B, C \dots$, corresponden al segundo coeficiente virial, tercer etc., que para una sustancia pura son sólo función de la temperatura (Helrich, 2009). En el caso de superficies, el desarrollo de esta serie se expresa con las variables bidimensionales de área o presión superficial. Considérese la ecuación del Volmer en la siguiente forma

$$\pi = \frac{RT}{A - A_0} \quad (16)$$

en términos del factor de compresibilidad bidimensional z

$$z = \frac{\pi A}{RT} = \frac{A}{A - A_0} = \frac{1}{1 - \frac{A_0}{A}} \quad (17)$$

sea la cobertura superficial de Volmer, θ como

$$\theta = \frac{A_0}{A} = \frac{\Gamma}{\Gamma_0} \quad (18)$$

donde Γ es la concentración de superficie y Γ_0 el recíproco de A_0 , que correspondería a una concentración límite para cada⁴ sistema y la expresión (17) en términos de la definición cobertura superficial es de la forma

$$\frac{\pi A}{RT} = \frac{1}{1 - \theta} \quad (19)$$

al expandir el lado derecho de la igualdad (19) en suma de potencias de θ al rededor del cero, se obtiene la serie geométrica correspondiente

$$\frac{\pi A}{RT} = 1 + \theta + \theta^2 + \dots \quad (20)$$

⁴ Dado que para cada sistema a temperatura constante existe un valor máximo de presión superficial particular, la ecuación (16) señala que este valor está acotado por el recíproco de la diferencia $A - A_0$, que es positiva, ello implica que A_0 es un valor ínfimo y su recíproco, Γ_0 , un supremo y diferente de Γ_g , de otro modo, la presión superficial divergiría.

que en términos del área específica es

$$\frac{\pi A}{RT} = 1 + \frac{A_0}{A} + \dots \quad (21)$$

la expresión (21) muestra que en la expansión de z de la ecuación de Volmer en potencias del área específica, A_0 es directamente el "Segundo coeficiente del Virial Bidimensional" B_s . Arreglando la ecuación de Volmer (16) en términos de presión bidimensional

$$\frac{\pi A}{RT} = 1 + \frac{A_0}{RT} \pi \quad (22)$$

se muestra que la expresión (22) contiene el desarrollo del virial en presión superficial, así

$$\widehat{B}_s = \frac{A_0}{RT} \quad (23)$$

es el segundo coeficiente del virial en presión

Desde el punto de vista microscópico, los coeficientes viriales reflejan el orden particular de las colisiones que tienen lugar entre moléculas. El segundo coeficiente cuantifica las colisiones que ocurren entre dos moléculas, el tercer coeficiente depende de las colisiones ternarias, y así sucesivamente (Wisniak, 2003). Más adelante, se mostrará cómo obtener este parámetro directamente de los datos experimentales.

Potencial químico en la ecuación de Volmer

En sistemas binarios donde el soluto se encuentra en equilibrio entre la fase superficial y la disolución, es indispensable contar con los potenciales químicos de cada componente en cada fase, para posteriormente recurrir a la igualdad entre los potenciales químicos entre fases. Para la disolución, se puede emplear la expresión (5), sin embargo, para la región superficial, la forma que toma el potencial químico depende de la ecuación de estado seleccionada y de su acoplamiento a la EAG escrita como

$$d\mu^s = \frac{d\pi}{\Gamma} \quad (24)$$

En donde $d\mu^s$, es el potencial químico de la superficie. En el caso de la ecuación de Volmer

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{RT}{\pi} + \frac{1}{\Gamma_0} \quad (25)$$

acoplado (25) en la expresión (24) se llega a la forma del potencial químico de la superficie.

$$d\mu^s = \frac{d\pi}{\Gamma} = RT \frac{d\pi}{\pi} + \frac{1}{\Gamma_0} d\pi \quad (26)$$

La integración de la expresión (26) requiere de un estado de referencia para el potencial químico de superficie, $\mu^{0,s}$, referido a un valor *conveniente* de presión superficial, π_{ref} . Para un estado cualquiera se tiene que

$$\int_{\mu^{0,s}}^{\mu^s} d\mu^s = RT \int_{\pi_{ref}}^{\pi} d \ln \pi + \frac{1}{\Gamma_0} \int_{\pi_{ref}}^{\pi} d\pi \quad (27)$$

llegando a

$$\mu^s - \mu^{0,s} = RT \ln \frac{\pi}{\pi_{ref}} + \frac{\pi - \pi_{ref}}{\Gamma_0} \quad (28)$$

bajo la misma referencia en la fase volumétrica

$$\mu^b = \mu^{0,b} + RT \ln \frac{x}{x_{ref}} \quad (29)$$

el equilibrio de un componente entre diversas fases indica que

$$\mu^b = \mu^s \quad (30)$$

y por tanto de (28) y (29)

$$\mu^{0,b} + RT \ln \frac{x}{x_{ref}} = \mu^{0,s} + RT \ln \frac{\pi}{\pi_{ref}} + \frac{\pi - \pi_{ref}}{\Gamma_0} \quad (31)$$

la expresión (31) relaciona la composición de la fase volumétrica con la presión superficial. Para emplear la expresión (31) es necesario elegir los estados de referencia y además por conveniencia, seleccionar un mismo estado en ambos potenciales (Gracia-Fadrique, *et al*, 2002). En la literatura, es común encontrar otros estados de referencia, los más comunes son: 1mN/m y 0.338 mN/m, este último corresponde a la presión superficial a 273.15 K de un gas ideal bidimensional donde la distancia promedio entre moléculas es la misma que en un gas ideal en condiciones normales de temperatura y presión (Aveyard y Haydon, 1973). A continuación, se presentarán dos casos de referencia idéntica tanto para la fase volumétrica como la fase superficial a partir de las cuales, se puede extraer información concerniente de cada región.

El estado de referencia a dilución infinita

La región donde el soluto se encuentra altamente diluido ($x \rightarrow 0$) es una zona de alta sensibilidad de varias propiedades termodinámicas en disolución, donde la dependencia de estas propiedades con la concentración de soluto es generalmente lineal. Seleccionando el régimen diluido como referencia en ambas fases y sus potenciales químicos, es decir, cualquier punto a lo largo de curva presión superficial-composición que cumpla (10), de modo que $x \rightarrow 0$ y a su vez $\pi \rightarrow 0$. Es importante notar que debido a la forma matemática del potencial químico para la superficie y la disolución (28) y (29) respectivamente, se indeterminan en las vecindades de $x = 0$ y $\pi = 0$, esto no ocurre al acoplar la presión superficial y la composición, ya que en el régimen diluido se cumple la expresión (10). Bajo estas consideraciones, la expresión (31) es como

$$\mu^{0,b} + RT \ln \frac{x}{x_{\rightarrow 0}} = \mu^{0,s} + RT \ln \frac{\pi}{\pi_{\rightarrow 0}} + \frac{\pi}{\Gamma_0} \quad (32)$$

en (32), al *seleccionar un estado común de referencia*, el de dilución infinita; $\mu^{0,s} = \mu^{0,b}$
Rearreglando términos se llega

$$\ln \left(\frac{\pi}{x} \right) = \ln \left(\frac{\pi}{x} \right)_{x \rightarrow 0} - \frac{\pi}{\Gamma_0 RT} \quad (33)$$

donde

$$\varphi = \left(\frac{\pi}{x} \right)_{x \rightarrow 0} \quad (34)$$

Sistemas que sigan la ecuación de estado de Volmer (33), mostrarán un comportamiento lineal en todo o algún intervalo de composición en la representación logaritmo natural del cociente de presión y la composición *versus* la presión superficial. En este análisis, la ordenada al origen corresponde a $\ln \phi$, mientras que la pendiente contiene el término $\Gamma_0 RT$ (que no debe confundirse con $\Gamma_m RT$ de la ecuación de adsorción de Gibbs). La Figura 1, presenta al sistema binario ciclopentano-1,1,2,2-tetracloroetano (Lam y Benson, 1970) tipo Volmer en todo el intervalo de presión superficial. A partir del ajuste lineal, se obtienen los parámetros constitutivos de la ecuación de estado. En este sistema, A_0 adquiere el valor de $\pm 0.44 \cdot 17.28 \text{ \AA}^2$ por molécula.

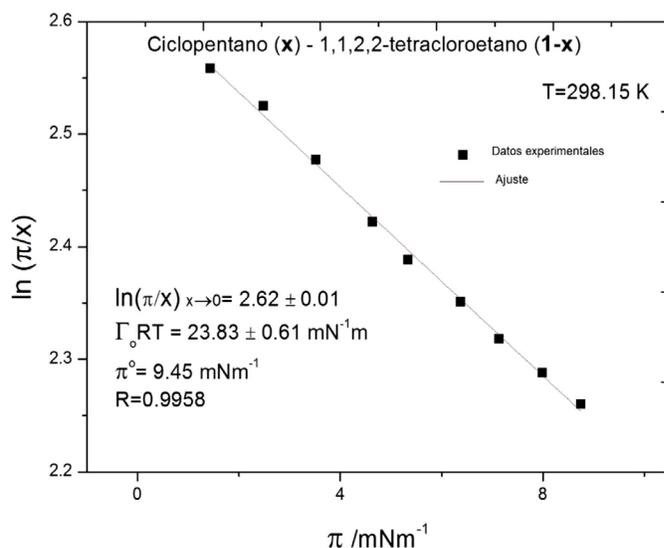


Figura 1. Sistema líquido-líquido que cumple con la ecuación de Volmer, expresión (33), en todo el intervalo de presión superficial y composición; π^0 es la presión máxima de este sistema (Lam y Benson, 1970).

El sistema binario metanol-agua a 298.15 K (Vázquez, *et al*, 1995) en la Figura 2, presenta un comportamiento lineal solo para valores menores a 25 mN/m, más allá de esta región, se observa desviación respecto al modelo de Volmer; el modelo será válido solo para el intervalo lineal.

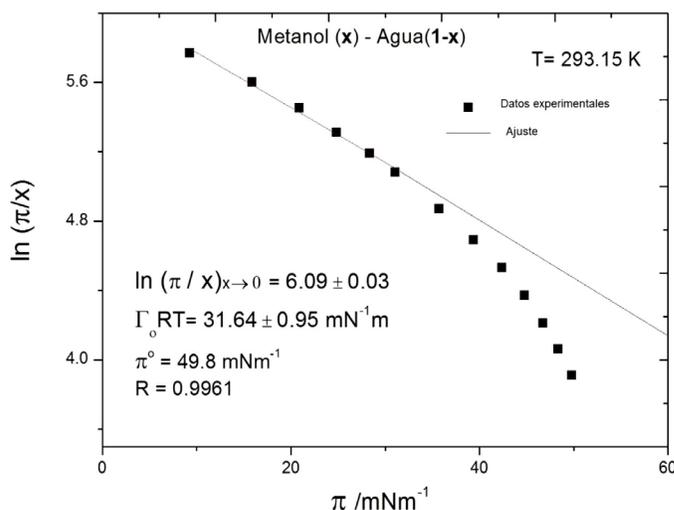


Figura 2. Sistema líquido-líquido que sigue con la ecuación de Volmer, expresión (33) en una parte el intervalo de presión superficial (Vázquez, *et al*, 1995).

El estado de referencia a saturación

Los sistemas binarios formados por disolvente y soluto, ambos líquidos no iónicos, de relativo bajo pesos moleculares y miscibles se denominan líquidos simples. En muchos de ellos, la concentración máxima de superficie se alcanza en vecindades de la fracción unitaria del soluto ($x_{\text{sat}} = 1$) y la presión superficial máxima corresponde a la diferencia de las tensiones superficiales de los líquidos puros: $\pi^0 = \sigma_1^0 - \sigma_2^0$. En la saturación, se tiene que $\pi \rightarrow \pi^0$ o $x \rightarrow 1$; tomando estos estados como referencia en (25)

$$\mu^{0,b} + RT \ln x = \mu^{0,s} + RT \ln \frac{\pi}{\pi^0} + \frac{\pi - \pi^0}{\Gamma_0} \quad (35)$$

una vez más; $\mu^{0,b} = \mu^{0,s}$ de modo que la expresión (35) se reduce a

$$RT \ln x = RT \ln \frac{\pi}{\pi^0} + \frac{\pi - \pi^0}{\Gamma_0} \quad (36)$$

se define la presión superficial reducida π^* , como la presión adimensional normalizada a la presión superficial máxima

$$\pi^* = \frac{\pi}{\pi_{\text{max}}} = \frac{\pi}{\pi^0} \quad (37)$$

bajo esta normalización, la ecuación (36) adquiere la forma

$$\ln \left(\frac{\pi^*}{x} \right) = \frac{A_0 \pi^0}{RT} (1 - \pi^*) \quad (38)$$

el coeficiente de la ecuación (38) es el coeficiente de compresibilidad bidimensional evaluado en A_0

$$z^0 = \frac{A_0 \pi^0}{RT} \quad (39)$$

y la expresión (38) en forma condensada es

$$\ln \left(\frac{\pi^*}{x} \right) = z^0 (1 - \pi^*) \quad (40)$$

la expresión (40) indica que un sistema en representación logaritmo natural del cociente de la presión superficial reducida y la fracción mol de soluto vs uno menos la presión superficial reducida, se obtendrá una recta con ordenada al origen cero y pendiente z^0 . A continuación, se mostrará que las expresiones (33) y (40), resultado de la selección de dos estados de referencia diferentes en (31) son equivalentes. Tomando el límite de dilución infinita en (40)

$$\ln \left(\frac{\pi^*}{x} \right)_{x \rightarrow 0} = z^0 \quad (41)$$

Restando $\ln \pi^0$ de ambos lados de (33) y usando la definición de presión superficial reducida

$$\ln \left(\frac{\pi^*}{x} \right) = \ln \left(\frac{\pi^*}{x} \right)_{x \rightarrow 0} - z^0 \pi^* \quad (42)$$

sustituyendo la expresión (41) en (42)

$$\ln\left(\frac{\pi^*}{x}\right) = z^0(1 - \pi^*) \quad (43)$$

lo anterior muestra que la expresión (31) es independiente del estado de referencia. Es decir, se puede emplear indiscriminadamente la expresión (33) o (40) para representar e interpretar los datos experimentales; solos depende de la región de interés.

Consecuencias

Energía Gibbs estándar de adsorción

La *energía de Gibbs estándar de adsorción* (ΔG_{ads}^0) es una medida energética de la actividad superficial de un anfífilo en determinado disolvente, además es independiente de la estructura química y por ello es especialmente útil para hacer comparaciones entre diversos sistemas. Se define como (Torres-Novelo y Gracia-Fadrique, 2004)

$$-\Delta G_{ads}^0 = RT \ln\left(\frac{\pi}{x}\right)_{x \rightarrow 0} \quad (44)$$

así (33) se puede escribir como

$$\ln\left(\frac{\pi}{x}\right) = -\frac{\Delta G_{ads}^0}{RT} - \frac{\pi}{\Gamma_0 RT} \quad (45)$$

la expresión (45) permite encontrar $-\Delta G_{ads}^0$ directamente del ajuste de datos experimentales. Ello representa una ventaja para la obtención de este parámetro, ya que el acceso experimental a la región diluida demanda métodos muchas veces complicados. Aunque algún sistema no obedezca la ecuación de Volmer en todo el intervalo, es posible obtener a la $-\Delta G_{ads}^0$ del ajuste lineal a bajas presiones superficiales (como se observa en la Figura 2).

Tensoactivos

Los tensoactivos son anfífilos de alto peso molecular que, en disolución, generalmente acuosa, no se describen por una curva suave en presión superficial-logaritmo de la composición en todo el intervalo. Estas moléculas forman diversos agregados moleculares en el seno del líquido a diversas concentraciones, los más conocidos son las micelas que son las primeras estructuras en formarse en disolución a bajas concentraciones. En estos sistemas, la presión superficial máxima corresponde a la presión de saturación; π_{sat} , y la concentración volumétrica de saturación es la x_{cmc} , donde *cmc*, indica la *concentración micelar crítica*, que suele adquirir valores entre 10^{-7} y 10^{-6} en fracción mol. Es la concentración a la que se presentan discontinuidades en las propiedades termodinámicas de la mezcla debido a la presencia de las micelas. Considerando lo anterior en la expresión (31)

$$\mu^{0,b} + RT \ln \frac{x}{x_{cmc}} = \mu^{0,s} + RT \ln \frac{\pi}{\pi_{sat}} + \frac{\pi}{\Gamma_0} \quad (46)$$

también; $\mu^{0,b} = \mu^{0,s}$, que es la referencia a saturación. Reacomodando términos

$$\ln\left(\frac{\pi^*}{x}\right) = z^0(1 - \pi^*) - \ln x_{cmc}; \quad x \leq x_{cmc}. \quad (47)$$

La expresión (47) predice un comportamiento lineal en las coordenadas indicadas ($1 - \pi^*$) vs $\ln\left(\frac{\pi^*}{x}\right)$. A diferencia de los líquidos simples, ahora existe la ordenada al origen y corresponde al $-\ln x_{cmc}$; la pendiente es z^0 . La Fig. 3 muestra un sistema tensoactivo-agua volmeriano.

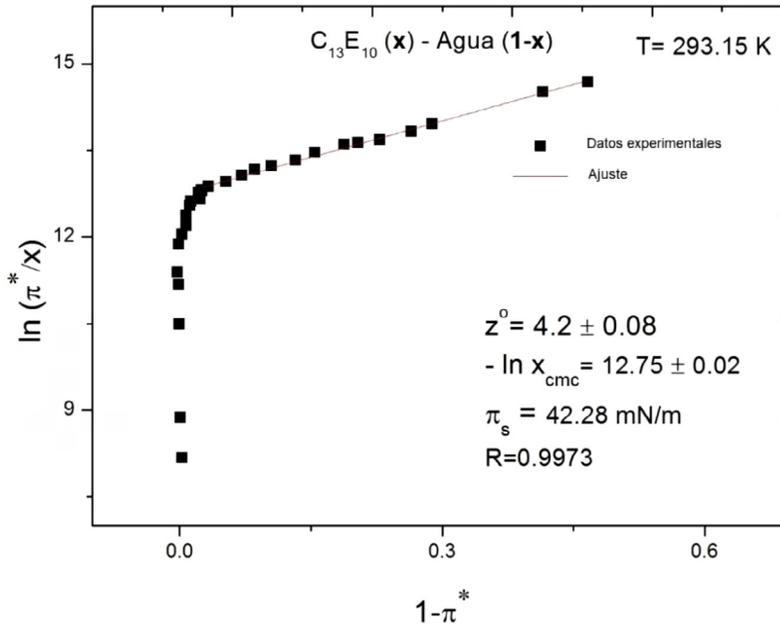


Figura 3. Sistema tensoactivo-agua volmeriano para $x \leq x_{cmc}$; se ajusta a la expresión (45) (Pardo-Cervantes *et al.*, 2011).

Retomando la expresión (33) e igualando a (47)

$$\ln\left(\frac{\pi^*}{x}\right)_{x \rightarrow 0} - z^0 \pi^* = z^0(1 - \pi^*) - \ln x_{cmc} \quad (48)$$

tomando el límite en la saturación; $\pi^* \rightarrow 1$

$$-\ln x_{cmc} = \ln\left(\frac{\pi^*}{x}\right)_{x \rightarrow 0} - z^0 \quad (49)$$

multiplicando (49) por RT y recordando que para tensoactivos no iónicos

$$\Delta G_{mic}^0 = RT \ln x_{cmc} \quad (50)$$

se tiene que

$$\Delta G_{mic}^0 - \Delta G_{ads}^0 = \pi_{sat} A_0 + RT \ln \pi_{sat} > 0 \quad (51)$$

y entonces

$$|\Delta G_{mic}^0| < |\Delta G_{ads}^0| \quad (52)$$

la desigualdad (52) indica, según el modelo de Volmer, que para tensoactivos el proceso de adsorción precede al de micelización (Bermúdez-Salguero, Gracia-Fadrique 2011; Viades-Trejo, Gracia-Fadrique, 2008).

Isoterma de Volmer

La ecuación de Volmer, expresada en términos de θ (A_0/A) es

$$\frac{\pi}{\Gamma_0 RT} = \frac{\theta}{1-\theta} \quad (53)$$

Para encontrar la isoterma correspondiente a la ecuación de Volmer, se divide cada miembro de (53) por x , seguida por el logaritmo natural

$$\ln\left(\frac{\pi}{x}\right) - \ln\Gamma_0 RT = \ln\frac{\theta}{1-\theta} - \ln x \quad (54)$$

sustituyendo (33) considerando (53) en el primer miembro de lado izquierdo de (54) se tiene que

$$\ln\left(\frac{\pi}{x}\right)_{x \rightarrow 0} - \frac{\theta}{1-\theta} - \ln\Gamma_0 RT = \ln\frac{\theta}{1-\theta} - \ln x \quad (55)$$

re arreglando términos en (55) se tiene que

$$\ln\frac{\theta}{1-\theta} + \frac{\theta}{1-\theta} = \ln\beta'x \quad (56)$$

definiendo a β' como

$$\beta' = \frac{\varphi}{\Gamma_0 RT} \quad (57)$$

(56) contiene a la isoterma correspondiente a Volmer, aunque no de manera explícita (Adamson, 1997). Es importante notar que en (56), cuando $x \rightarrow 0$, $\theta \rightarrow 0$ así, el término logaritmo predomina sobre el segundo miembro de lado izquierdo, de manera que la ecuación (56) se reduce al comportamiento ideal.

Conclusiones

El modelo de Volmer, permite linealizar los datos de presión superficial de mezclas binarias ideales en todo el intervalo de composición y de diversos tensoactivos desde la zona diluida hasta las vecindades de la concentración micelar crítica y por tanto, la opción inmediata para el cálculo de la energía estándar de adsorción y micelización en el caso de tensoactivos; propiedades conjuntas contenidas en la misma ecuación por sus extremos, donde la ordenada al origen contiene la concentración micelar crítica y la opuesta, el comportamiento a dilución infinita. También se obtiene el parámetro A_0 , que corresponde al segundo coeficiente virial bidimensional y es el área propia del soluto.



Lista de símbolos

Símbolos latinos

A	Área específica
a	Constante de la ecuación de VdW volumétrica
A_0	Constante de la ecuación de Volmer
Z	Factor de compresibilidad tridimensional
B	Segundo coeficiente del virial tridimensional en volumen específico
b	Constante de la ecuación de VdW volumétrica
C	Tercer coeficiente del virial tridimensional en presión tridimensional
B_s	Segundo coeficiente del virial bidimensional en área específica
\overline{B}_s	Segundo coeficiente del virial bidimensional en presión superficial
R	Constante universal de los gases
T	Temperatura absoluta
P	Presión volumétrica
v	Volumen específico
x	Fracción mol
x_{cmc}	Concentración micelar crítica
$x_{\rightarrow 0}$	Límite de concentración a dilución infinita
z	Factor de compresibilidad bidimensional
z^0	Factor de compresibilidad bidimensional referido a A_0

Símbolos griegos

α	Constante de la ecuación de VdW bidimensional
β	Parámetro liofóbico
β'	Parámetro liofóbico de la ecuación de Volmer
Γ_0	Recíproco de A_0
Γ	Concentración de superficie
Γ_m	Concentración máxima de superficie
ΔG_{ads}^0	Energía estándar de adsorción
ΔG_{mic}^0	Energía estándar de micelización
θ_G	Cobertura superficial de Gibbs
θ	Cobertura superficial de Volmer
μ_i^b	Potencial químico de bulbo del componente i
$\mu_i^{0,b}$	Potencial químico de referencia de bulbo del componente i
μ_i^s	Potencial químico de superficie del componente i
$\mu_i^{0,s}$	Potencial químico de superficie del componente i
π	Presión superficial
π_{ref}	Presión superficial de referencia
π_{sat}	Presión superficial de saturación
π^0	Presión superficial máxima en mezcla de líquidos simples
π^*	Presión superficial reducida
$\pi_{\rightarrow 0}$	Límite de presión superficial a dilución infinita
σ	Tensión superficial
σ_i^0	Tensión superficial del compuesto i puro
$\varphi = \left(\frac{\pi}{x}\right)_{x \rightarrow 0}$	Constante a dilución infinita (constante de Henry en dos dimensiones)
$\left(\frac{d\pi}{d \ln x}\right)_{máx}$	Derivada máxima



Agradecimientos

Investigación realizada gracias al Programa UNAM-PAPIIT. Estabilidad de Emulsiones clave: IN113918.

Referencias

- Adamson, A. y Gast, W. (1997) *Physical Chemistry of Surfaces*. USA: Wiley-Interscience Publication. Aveyard, R. y Haydon D., A., (1973) *An introduction to principles of surface chemistry*. UK: Cambridge University Press.
- Bermúdez-Salguero C., y Gracia-Fadrique J., (2011) Analysis of Gibbs adsorption equation and thermodynamic relation between Gibbs standard energies of adsorption and micellization through a surface equation of state, *Journal of Colloid and Interface Science* 355: 518–519.
- de Boer, H. (1953) *The dynamical character of adsorption*. London, UK: Clarendon Press.
- Bonilla, B. y Herrera, J. (2015) Revisando la ecuación de Van der Waals, *Revista Mexicana de Física* E52:67-77. Boltzmann, L. (1995) *Lectures on gas theory*. New York, USA: Dover Publications. (Trabajo original publicado en 1896)
- Defay, R. et al. (1966) *Surface tension and adsorption*. Bristol, UK: Longmans.
- Denbigh, K. (1971) *The principles of Chemical Equilibrium*. London, UK: Cambridge University Press.
- Fennell, E., y Wennerstrom, H. (1999) *The colloidal domain*. New York, USA: Wiley-VCH.
- Gracia-Fadrique, et al (2002) Activity Coefficients at Infinite Dilution from Surface Tension Data. *Langmuir* 18:3604-3608.
- Helrich C., S. (2009) *Modern Thermodynamics with Statistical Mechanics*. Berlin, Germany: Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- Lam V., y Benson G. (1970) Surface tensions of binary liquid systems I. mixtures of nonelectrolytes *Canadian Journal of Chemistry*, 24:3773–3781.
- Lautrup, B. (2011) *Physics of continuous matter*. Boca Raton, USA: Taylor & Francis Group.
- Maxwell, J., C. (1867) On the Dynamical Theory of Gases. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 157:49-88.
- Pardo-Cervantes, A., Viades-Trejo, J., y Gracia-Fadrique, J. (2011) Activity Coefficients at Infinite Dilution and Critical Micelle Concentrations of Poly(oxy-1,2-ethanedyl), α -Tridecyl- ω -hydroxy Ethers (C13Ei=6,10,18) in Aqueous Media by the Volmer Surface Equation of State and Group Contributions, *Journal of Chemical & Engineering Data* 56:2812–2817.
- Plack, M. (1969) *Treatise on Thermodynamics*. New York, USA: Dover Publications (Trabajo original publicado en 1917).
- Rosen, M y. Kunjappu, J. (2012) *Surfactants and interfacial phenomena*. USA:Wiley.
- Ross, S, Chen, E. (1965) Adsorption and Thermodynamics at the Liquid-Liquid Interface, *Journal of Industrial & Engineering Chemistry*, 57: 40-52.
- Torres-Novelo, M., Gracia-Fadrique J. (2005) Concentración micelar crítica mediante la ecuación de adsorción de Gibbs, *Educación Química*, 16:63-67.
- Torres-Novelo, M., y Gracia-Fadrique J. (2004) Idealidad en superficies fluidas, *Educación Química* 14:63-67.



- Vázquez G., Álvarez, E., y Navaza, J. (1995) Surface tension of alcohol +water from 20 to 50°C *Journal of Chemical & Engineering Data* 40:611–614.
- Viades-Trejo, J., Gracia-Fadrique, J. (2008) A new surface equation of state Hydrophobic–hydrophilic contributions to the activity coefficient, *Fluid Phase Equilibria* 264: 12–17.
- Volmer, M. (1925) Thermodynamische Folgerungen aus der Zustandgleichung für adsorbierte Stoffe. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. 115: 253-260.
- Wisniak J. (1999) Interpretation of the Second Virial Coefficient, *Journal Chemical Education*, 76:671-675.
- Zemansky, M. y Dittman, R. (1968). *Heat and Thermodynamics*. New York, USA: McGraw-Hill.