



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

"DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL, MODELAJE E
INTERPRETACIÓN DE LAS CAPACIDADES
TÉRMICAS MOLARES APARENTES DE DISOLUCIONES
ACUOSAS DE -MONO, -DI, -TRI Y OLIGOSACÁRIDOS
EN EL INTERVALO DE TEMPERATURA
DE 288.15-348.15 K"

T E S I S
PARA OPTAR POR EL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIAS

P R E S E N T A :

M. EN C. GERARDO OMAR
HERNÁNDEZ SEGURA

TUTOR: DR. MIGUEL ANTONIO COSTAS BASÍN
ENTIDAD DE ADSCRIPCIÓN: FACULTAD DE QUÍMICA

MÉXICO, D.F., MAYO DE 2014



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.

AGRADECIMIENTOS

A mis padres Estela y Guillermo, a mi hermana Ivonne, a mi sobrino Vincenzo, a mis primas Adriana y Gabriela, y a mis tíos Lilia, Alejandro, Germán y María Esther por todo su apoyo incondicional, cariño y por estar a mi lado. Sin ustedes no estaría aquí.

A Dios y a todo el equipo de médicos y enfermeras del Instituto Nacional de Ciencias Médicas y Nutrición “Salvador Subirán” por salvarme y darme la oportunidad de seguir con vida.

A Miguel Costas, mi tutor, por los años que llevamos colaborando juntos, por guiarme y asesorarme, además de sus invaluable comentarios y aportaciones que enriquecieron este trabajo de investigación.

A Georgina Maya Ruíz por su ayuda y enseñanzas en el análisis del contenido de humedad de los sacáridos en estado sólido en el Departamento de Control Analítico; a Ángeles Olvera Treviño por su apoyo y enseñanzas en el análisis de propagación de incertidumbres y por las facilidades otorgadas para preparar las disoluciones acuosas en la Unidad de Metrología; a Myriam Campos por asesorarme y guiarme para la medición de la capacidad térmica de los sacáridos en estado sólido en el Departamento de Química del CINVESTAV-IPN Zacatenco, al Dr. Rolando Castillo por las facilidades otorgadas para la medición de la densidad de las soluciones acuosas de los sacáridos en el Laboratorio de Fluidos Complejos del Instituto de Física.

A los miembros del jurado que revisaron esta tesis.

Al CONACyT por la beca otorgada (No. becario 173069) y el apoyo del proyecto CB99844.

A los integrantes y exintegrantes del laboratorio 102 (hoy 301), muy especialmente a Xelhua Marcos, Jorge Hernández y Eduardo Jardón.

A los profesores, amigos y compañeros del Departamento de Físicoquímica, por estar conmigo en los momentos difíciles, por su apoyo incondicional y sus valiosas enseñanzas, en especial a: Silvia Pérez Casas, Luis Olguín, Ernesto Carrillo, Milton Medeiros, Josefina Becerril, Tatiana Klimova, David Turcio, Jesús Gracia, Leticia Cervantes, Susana Flores, Ricardo Estrada, Gregoria Flores, Bertha Ameneiro, Ramiro Domínguez, Luis Miguel Trejo, Guadalupe Lemus, Susana Rojas, René Salcedo, Josefina Viades, Glinda Irazoque, Xelhua Marcos, Leny Álvarez y Lorena De Anda. Gracias por todo su apoyo y su invaluable consideración hacia mí.

A los profesores amigos y compañeros de otros departamentos de la Facultad de Química. Gracias por su apoyo y por permanecer conmigo en los momentos más difíciles, en especial a Georgina Maya Ruiz, Norma Álvarez, Norma Monzón, Socorro Alpízar Ramos, Ángeles Olvera Treviño, Carlos Álvarez Maciel, Olga Navarrete Radilla, Efrén Pérez, Ricardo Martínez Galicia, Ernesto Calderón, Baldomero Gómez Reyes, Isaura Carrera García (q.e.p.d), Filiberto Rivera, Leticia González Arredondo y Silvia Vázquez.

A mis alumnos, tutorados, ayudantes y amigos míos, por su ayuda, apoyo incondicional y por estar conmigo en los momentos más difíciles, especialmente a Alberto Hurtado, Juan Enrique Romero, César Augusto Cortés, David Morales, Raúl Morales, Israel Gómez, Jorge Gutiérrez, Nayeli Zamora, Omar Hernández, César Gómez, José Alberto López y Abdel Flores.

A todos aquellos amigos con los que hemos compartido muchos años de alegrías, tristezas, logros y fracasos: de la secundaria: Verónica López e Israel Méndez además de sus respectivas familias; de la preparatoria 9: Zoraya Acuña y su familia, Salomón Duarte, Roxana Serrano y Teresa Esparza; de la licenciatura: Juan Carlos Sánchez, Lucy González, Blanca Estela García, Rosalía Canjay, Luis Antonio Barrera, Mónica Cielo, Marianet Cruz y Carmen Lara, además de sus respectivas familias; a Alma García Franco, Lourdes Romero de la Rosa (q.e.p.d); de la maestría: Martha Ochoa, Sergio Mares, Norma Esperón y Araceli Salazar; del doctorado: Martiniano Bello y Guillermo Salcedo. A mis amigos filósofos de la UAM-I: Alberto Arizmendi y Carlos Zafra. A los amigos que tuve la fortuna de conocer a través de todo este tiempo: Luis Eduardo Figueroa, Dora Alicia Villegas, Mónica Hernández y su familia y a mi ahijada Guadalupe De Gante.

A mis amigos y compañeros administrativos de la Facultad de Química, especialmente a la Sra. Genoveva Lara, la Sra. Rocío Villagómez, la Sra. Elisa Duarte, la Sra. Patricia Ríos, la Sra. Elizabeth Antonio, el Sr. Víctor Montesinos, el Sr. Alejandro Amador, además de la Sra. Yolanda, la Sra. Margarita y el Sr. Martín.

A la UNAM “*mi alma mater*” por darme la oportunidad de realizar un posgrado.

Dedico este trabajo:

A mis padres y a mi hermana.

A mi sobrino Vincenzo.

A la memoria de mi abuela Aurora,

donde quiera que te encuentres.

A la memoria de mis tías Antonia y Ma. del Refugio

Montes de Oca.

A la memoria de Lourdes Romero de la Rosa

y de la profesora Isaura Carrera García.

A mi familia y amigos.

SITIOS DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA DE TESIS:



Laboratorio de Biofisiocoquímica,
Departamento de Fisiocoquímica, Facultad de Química,
Universidad Nacional Autónoma de México.

Unidad de Metrología,
Facultad de Química,
Universidad Nacional Autónoma de México.

Departamento de Control Analítico,
Facultad de Química,
Universidad Nacional Autónoma de México.

Laboratorio de Fluidos Complejos,
Instituto de Física,
Universidad Nacional Autónoma de México,

Centro de Investigación de Estudios Avanzados
Campus Zacatenco,
Instituto Politécnico Nacional

JURADO ASIGNADO

Presidente	Dr. Juan Manuel Aceves Hernández	FES-Cuautitlán, UNAM
Vocal	Dr. Rafael Arturo Zubillaga Luna	UAM-Iztapalapa
Vocal	Dr. Héctor Domínguez Castro	Instituto de Inv. en Mat., UNAM
Vocal	Dr. Enrique García Hernández	Instituto de Química, UNAM
Secretario	Dr. Jorge Peón Peralta	Instituto de Química, UNAM

PRESENTACIÓN EN CONGRESOS

Este trabajo fue presentado en:

*“The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2010)
Honolulu, Hawaii, U.S.A., diciembre de 2010.*

PUBLICACIÓN EN REVISTAS INTERNACIONALES

G. O. Hernández-Segura, M. Campos, M. Costas and L. A. Torres, “Temperature dependence of the heat capacities in the solid state of 18 mono-, di-, and poly-saccharides” *Journal of Chemical Thermodynamics* (2009), 41, 17-20.

ÍNDICE TEMÁTICO

	Pág.
ABREVIATURAS, SÍMBOLOS Y CONSTANTES FÍSICAS	1
ABSTRACT	7
RESUMEN	8
INTRODUCCIÓN	9
1. ANTECEDENTES	11
1.1. GENERALIDADES SOBRE CARBOHIDRATOS	11
1.2. CLASIFICACIÓN DE LOS CARBOHIDRATOS	12
1.2.1. Monosacáridos.....	12
1.2.1.1. Clasificación de los monosacáridos.....	12
1.2.1.1.1. Presencia de un grupo aldehído o cetona	12
1.2.1.1.2. Número de átomos de carbono de la cadena hidrocarbonada	13
1.2.1.1.3. Configuración estereoquímica.....	14
1.2.1.1.4. Epímeros.....	15
1.2.1.2. Estructura cíclica de los monosacáridos.....	15
1.2.1.3. Anómeros de los monosacáridos: mutarrotación	17
1.2.2. Disacáridos	18
1.2.2.1. Celobiosa: enlace glicosídico β -1,4'	19
1.2.2.2. Maltosa: enlace glicosídico α -1,4'	20
1.2.2.3. Sacarosa: enlace glicosídico α -1, β -2'	21
1.2.2.4. Lactosa: enlace glicosídico β -1,4'	22
1.2.3. Polisacáridos.....	22
1.2.3.1. Maltotriosa: enlace α -1,4' glicosídico	23
1.2.3.2. Ciclodextrinas.....	24
1.3. CARACTERÍSTICAS Y PROPIEDADES DEL AGUA	26
1.4. INTERACCIONES MOLECULARES	30
1.4.1. Interacciones de puente de hidrógeno	30
1.4.2. Interacciones hidrofóbicas.....	33
2. DESARROLLO DEL MODELO DE DOS EQUILIBRIOS QUÍMICOS EN LA PRIMERA CAPA DE HIDRATACIÓN	35
2.1. CONTRIBUCIONES A LA VARIACIÓN DE LA ENERGÍA DE GIBBS DE UNA DISOLUCIÓN	35

	Pág.
2.2. DESCRIPCIÓN DEL MODELO	36
2.3. OBTENCIÓN DE LA EXPRESIÓN DE $\Delta_{sol}C_p$.....	38
2.4. CONTRIBUCIONES A $\Delta_{sol}C_p$.....	41
OBJETIVOS	43
3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	44
3.1. SUSTANCIAS EMPLEADAS	44
3.2. MEDICIÓN DEL CONTENIDO DE AGUA DE LOS SACÁRIDOS ...	45
3.2.1. Descripción del equipo	46
3.2.2. Preparación de la muestra.....	47
3.3. MEDICIÓN DE LA CAPACIDAD TÉRMICA ISOBÁRICA DE LOS SACÁRIDOS EN ESTADO SÓLIDO	49
3.3.1. Calorimetría diferencial de barrido para sólidos	49
3.3.2. Descripción del equipo	49
3.3.3. Principio de funcionamiento del calorímetro diferencial de barrido	51
3.3.4. Utilización del calorímetro diferencial de barrido para medir capacidad térmica isobárica.....	54
3.3.4.1. Preparación de la muestra.....	57
3.3.4.2. Calibración del equipo.....	58
3.3.4.2.1. Calibración de la escala de entalpía.....	58
3.3.4.2.2. Calibración de la escala de temperatura	58
3.3.4.3. Procedimiento para la obtención de la capacidad térmica de las muestras de sacárido.....	59
3.4. MEDICIÓN DE LA CAPACIDAD TÉRMICA ISOBÁRICA DE DISOLUCIONES ACUOSAS DE SACÁRIDOS	60
3.4.1. Calorimetría diferencial de barrido para líquidos.....	60
3.4.2. Descripción del equipo	62
3.4.3. Llenado y presurización de las celdas del calorímetro	64
3.4.4. Principio de funcionamiento y calibración del calorímetro diferencial de barrido.....	65
3.5. MEDICIÓN DE LA DENSIDAD	70
3.5.1. Descripción del equipo	70
3.5.2. Llenado del densímetro	72
3.5.3. Principio de medición y calibración del densímetro	73
3.6. EFECTO DE LA PRESIÓN EN LAS MEDICIONES DE LAS DENSIDADES Y CAPACIDADES TÉRMICAS ISOBÁRICAS DE LAS DISOLUCIONES ACUOSAS DE SACÁRIDOS	76

4. TRATAMIENTO DE DATOS EXPERIMENTALES	80
4.1. OBTENCIÓN DE DATOS EXPERIMENTALES	80
4.1.1. Tratamiento de datos experimentales para $C_{p,m}(T)$ para sacáridos en estado sólido	81
4.1.2. Obtención de $V_{\phi}(T,m_s)$ a partir de $\rho_s(T,m_s)$	82
4.1.3. Tratamiento de datos experimentales para $C_{p,m,s}(T,m_s)$	83
4.1.4. Obtención de $C_{p,\phi}(T,m_s)$, $C_{p,\phi}^g(T)$ y $\Delta_{sol}C_p(T)$	83
4.2. ESTIMACIÓN DE INCERTIDUMBRES EN LAS MEDICIONES DE LOS DATOS EXPERIMENTALES	85
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	87
5.1. ANÁLISIS CUALITATIVO DE LAS PROPIEDADES TERMODINÁMICAS DE LOS SACÁRIDOS Y SUS SOLUCIONES	87
5.1.1. Análisis cualitativo de $C_{p,m}(T)$ para los sacáridos en estado sólido.....	87
5.1.2. Análisis cualitativo de $C_{p,\phi}(T,m_s)$ y $C_{p,\phi}^g(T)$ para disoluciones acuosas de los sacáridos.....	92
5.1.3. Análisis cualitativo de $\Delta_{sol}C_p(T)$ para disoluciones acuosas de los sacáridos.....	94
5.2. ANÁLISIS CUANTITATIVO DE LAS PROPIEDADES TERMODINÁMICAS DE LOS SACÁRIDOS Y SUS SOLUCIONES	96
5.2.1. Aplicación del modelo de dos equilibrios químicos en la primera capa de hidratación a los datos experimentales de $\Delta_{sol}C_p(T)$	96
5.2.2. Descripción del comportamiento de los dos equilibrios químicos en la primera capa de hidratación como función de la temperatura	113
5.2.3. Descripción del comportamiento de la cantidad de sustancia de las moléculas de agua normales, alteradas y que forman puente de hidrógeno en la primera capa de hidratación como función de la temperatura	116
6. CONCLUSIONES	120
7. RECOMENDACIONES	122
APÉNDICE A. ESTRUCTURA QUÍMICA DE LOS SACÁRIDOS ESTUDIADOS	123
APÉNDICE B. MODELO DE DOS EQUILIBRIOS QUÍMICOS EN LA PRIMERA CAPA DE SOLVATACIÓN. LA ENERGÍA DE GIBBS	127

APÉNDICE C. MODELO DE DOS EQUILIBRIOS QUÍMICOS EN LA PRIMERA CAPA DE SOLVATACIÓN EN TÉRMINOS DEL CAMBIO EN LA CAPACIDAD TÉRMICA ISOBÁRICA MOLAR DE LA DISOLUCIÓN..... 137

APÉNDICE D. ESTIMACIÓN DE LAS INCERTIDUMBRES EN LAS MEDICIONES DE LOS DATOS EXPERIMENTALES..... 144

D.1. Mensurando, incertidumbre y su clasificación..... 144

D.2. Identificación de las fuentes de incertidumbre..... 147

D.3. Leyes de propagación de incertidumbre..... 149

D.4. Estimación de la incertidumbre en la masa molar de las sustancias empleadas..... 150

D.5. Estimación de la incertidumbre en la medición del contenido de humedad de las muestras sólidas de sacáridos 150

D.6. Estimación de la incertidumbre en la medición de la capacidad térmica isobárica molar para los sacáridos en estado sólido 152

D.7. Estimación de la incertidumbre de la concentración molal y fracción mol de las disoluciones acuosas de los sacáridos 155

D.8. Estimación de las incertidumbres en la medición de la densidad de las disoluciones acuosas 159

D.9. Estimación de las incertidumbres de los volúmenes molares aparentes de las disoluciones acuosas de los sacáridos..... 161

D.10. Estimación de las incertidumbres de la capacidad térmica isobárica molar de las disoluciones acuosas de los sacáridos..... 163

D.11. Estimación de las incertidumbres de las capacidades térmicas molares aparentes de las disoluciones acuosas de los sacáridos..... 167

D.12. Estimación de las incertidumbres de las capacidades térmicas isobáricas molares aparentes a dilución infinita..... 168

D.13. Estimación de las incertidumbres del cambio en las capacidades térmicas isobáricas molares aparentes..... 170

D.14. Ajuste del modelo de dos equilibrios químicos en la capa de solvatación a los datos experimentales 170

APÉNDICE E. CAPACIDADES TÉRMICAS ISOBÁRICAS MOLARES DE LOS SACÁRIDOS EN ESTADO SÓLIDO 173

APÉNDICE F. DENSIDADES DE LAS DISOLUCIONES ACUOSAS DE LOS SACÁRIDOS..... 176

APÉNDICE G. CAPACIDADES TÉRMICAS ISOBÁRICAS MOLARES DE LAS DISOLUCIONES ACUOSAS DE LOS SACÁRIDOS.....	186
APÉNDICE H. VOLÚMENES MOLARES APARENTES DE LAS DISOLUCIONES ACUOSAS DE LOS SACÁRIDOS	196
APÉNDICE I. CAPACIDADES TÉRMICAS ISOBÁRICAS MOLARES APARENTES DE LAS DISOLUCIONES ACUOSAS DE LOS SACÁRIDOS.....	206
APÉNDICE J. CAPACIDADES TÉRMICAS ISOBÁRICAS MOLARES APARENTES A DILUCIÓN INFINITA DE LAS DISOLUCIONES ACUOSAS DE LOS SACÁRIDOS	216
APÉNDICE K. CAMBIO EN LAS CAPACIDADES TÉRMICAS ISOBÁRICAS MOLARES DE LAS DISOLUCIONES ACUOSAS DE LOS SACÁRIDOS.....	218
APÉNDICE L. SINTAXIS DE LA FUNCIÓN DE AJUSTE PROGRAMADA EN ORIGIN.....	220
ANEXOS.....	221
ANEXO I: CONSTANCIAS DE PARTICIPACIÓN EN EL CONGRESO INTERNACIONAL PACIFICHEM 2010, HONOLULU, HAWAII, U.S.A.	221
ANEXO II: CARTEL PRESENTADO EN EL CONGRESO INTERNACIONALPACIFICHEM 2010, HONOLULU, HAWAII, U.S.A.	222
ANEXO III: VALOR DE $t_p(\nu)$ DE LA DISTRIBUCIÓN t DE STUDENT, PARA ν GRADOS DE LIBERTAD	223
ANEXO IV: ARTÍCULO PUBLICADO EN LA REVISTA: “JOURNAL OF CHEMICAL THERMODYNAMICS”.....	224
REFERENCIAS.....	228

ÍNDICE DE FIGURAS

Pág.

ANTECEDENTES

Figura 1.1. Proyecciones de Fischer para monosacáridos (cetosa y aldosa).....	13
Figura 1.2. Proyecciones de Fischer para monosacáridos (por el número de carbonos).....	13
Figura 1.3. Proyecciones de Fischer para configuraciones D y L de monosacáridos	14
Figura 1.4. Proyecciones de Fischer para epímeros de monosacáridos (aldohexosas)	15
Figura 1.5. Reacción intramolecular de la ciclación de monosacaridos.....	16
Figura 1.6. Estructuras de silla para los anómeros de la glucosa	17
Figura 1.7. Estructuras de silla para dos unidades de monosacárido unidas (disacárido)...	18
Figura 1.8. Estructura de la celobiosa.....	19
Figura 1.9. Estructura de la maltosa	20
Figura 1.10. Estructura de la sacarosa	21
Figura 1.11. Estructura de la lactosa.....	22
Figura 1.12. Estructura de un polisacárido (celulosa)	23
Figura 1.13. Estructura de la maltotriosa.....	23
Figura 1.14. Estructura de ciclodextrinas nativas (α , β y γ -ciclodextrinas)	24
Figura 1.15. Tamaño y forma de las estructuras de las ciclodextrinas nativas.....	25
Figura 1.16. Distribución y orientación de los grupos hidroxilo en las ciclodextrinas	26
Figura 1.17. Estructura tridimensional del hielo I.....	28
Figura 1.18. Formación de puente de hidrógeno en una disolución agua-etanol	31
Figura 1.19. Formación de cavidad de las moléculas de agua para hospedar n-hexano	33
Figura 1.20. Estructura del clatrato de metano	34

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Figura 3.1. Esquema del dispositivo para la determinación del contenido de humedad.....	47
Figura 3.2. Esquema general del calorímetro diferencial de barrido de sólidos	50
Figura 3.3. Esquema de las celdas del calorímetro diferencial de barrido de sólidos	51
Figura 3.4. Termograma de un experimento típico para evaluar c_p de sólidos	56
Figura 3.5. Termograma de tres experimentos para evaluar c_p de galactosa.....	59
Figura 3.6. Esquema general del calorímetro diferencial de barrido de líquidos.....	62
Figura 3.7. Llenado de las celdas del calorímetro diferencial de barrido de líquidos	65
Figura 3.8. Experimento básico de calorimetría diferencial de barrido de líquidos.....	66
Figura 3.9. Termogramas de agua, disoluciones acuosas de glucosa y NaCl	70
Figura 3.10. Esquema general del dispositivo para medir densidad de líquidos.....	71
Figura 3.11. Esquema de las características esenciales del densímetro	72
Figura 3.12. Comparación de las ρ obtenidas en este trabajo y las de la literatura	76
Figura 3.13. Comparación de las ρ obtenidas en este trabajo y calculados a partir de V_ϕ ...	77
Figura 3.14. Comparación de las c_p obtenidas en este trabajo y las de la literatura.....	78
Figura 3.15. Comparación de las c_p obtenidas en este trabajo y calculados a partir de $C_{p,\phi}$	79

TRATAMIENTO DE DATOS EXPERIMENTALES

Figura 4.1. Gráfica experimental de $\rho_s(T, m_s)$ para las disoluciones acuosas de glucosa.....	80
Figura 4.2. Gráfica experimental de $c_{p,s}(T, m_s)$ para las disoluciones acuosas de glucosa... 81	81

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Figura 5.1. Gráficas experimentales de $C_{p,m}(T)$ para sacáridos en estado sólido	87
Figura 5.2. Gráfica experimental de $C_{p,m}(T)$ para isómeros de glucosa en estado sólido ...	88
Figura 5.3. Desviaciones de $C_{p,m}(T)$ experimentales con respecto a los de la literatura	90
Figura 5.4. Comparación de $C_{p,m}(T)$ de este trabajo con respecto a los de la literatura	91
Figura 5.5. Gráfica experimental de $C_{p,\phi}(T,m_s)$ para disoluciones acuosas de xilosa.....	92
Figura 5.6. Gráficas de $C_{p,\phi}(m_s)$ a diferentes temperaturas para la xilosa.....	93
Figura 5.7. Gráfica de $C_{p,\phi}^{\infty}(T)$ para xilosa	93
Figura 5.8. Gráficas de $C_{p,\phi}^{\infty}(T)$, $C_{p,m}(T)$ y $\Delta C_p(T)$ para maltotriosa y glucosa	94
Figura 5.9. Gráficas de $\Delta C_p(T)$ para diversos sacáridos	95
Figura 5.10. Gráfica que muestra un ajuste del modelo HSCE para benceno y tolueno.....	97
Figura 5.11. Gráfica que muestra la modalidad 1 de ajuste al modelo HSTCE.....	99
Figura 5.12. Dependencia de K_{pH}^0 con número de carbonos y estructura para alcoholes.	101
Figura 5.13. Gráfica que muestra la modalidad 2 de ajuste al modelo HSTCE.....	102
Figura 5.14. Dependencia de K_{pH}^0 con el número de grupos hidroxilo.....	104
Figura 5.15. Dependencia de K_{pH}^0 con número de carbonos y estructura para alcoholes.	105
Figura 5.16. Dependencia de K_{pH}^0 con el número de grupos hidroxilo de sacáridos.....	105
Figura 5.17. Dependencia de K_{pH}^0 con el tamaño molecular y los sitios posibles de las moléculas de sacárido para formar de puente de hidrógeno.....	110
Figura 5.18. Gráfica que muestra modalidad 3 de ajuste al modelo HSTCE (alcoholes).	111
Figura 5.19. Gráfica que muestra modalidad 3 de ajuste al modelo HSTCE (sacáridos).	112
Figura 5.20. Comportamiento de K_{pH}^0 y K_{alt}^0 como función de la temperatura.....	113
Figura 5.21. Comportamiento de n^{pH} , n^{alt} y n^{norm} como función de la temperatura	116

ÍNDICE DE TABLAS

Pág.

ANTECEDENTES

Tabla I. Propiedades de ciclodextrinas.....	25
Tabla II. Propiedades fisicoquímicas del agua.....	27

DESARROLLO DEL MODELO DE DOS EQUILIBRIOS QUÍMICOS EN LA PRIMERA CAPA DE HIDRATACIÓN

Tabla III. Parámetros geométricos de área superficial de los solutos estudiados.....	41
--	----

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Tabla IV. Propiedades físicas de los sacáridos.....	44
Tabla V. Propiedades físicas de las sustancias de referencia.....	45
Tabla VI. Contenidos de agua en las muestras de sacárido.....	48

TRATAMIENTO DE DATOS EXPERIMENTALES

Tabla VII. Incertidumbres máximas asociadas a las propiedades medidas y calculadas....	86
--	----

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla VIII. Comparación entre los datos experimentales de las capacidades térmicas isobáricas molares $C_{p,m}$ con los valores informados en la literatura a 298.15 K.....	89
Tabla IX. Comparación entre los datos experimentales de las capacidades térmicas isobáricas molares $C_{p,m}$ con los valores informados en la literatura a 303.15 K.....	89
Tabla X. Parámetros ajustables del modelo HSCE con ΔH_{alt} y K_{alt}^0 comunes para el benceno y tolueno.....	98
Tabla XI. Modalidad 1. Parámetros del modelo de dos equilibrios químicos en la primera capa de solvatación para disoluciones acuosas de alcoholes a 0.35 MPa y sacáridos a 0.078 MPa.....	100
Tabla XII. Modalidad 2. Parámetros del modelo de dos equilibrios químicos en la primera capa de solvatación para disoluciones acuosas de alcoholes a 0.35 MPa y sacáridos a 0.078 MPa.....	103
Tabla XIII. Modalidad 3. Parámetros del modelo de dos equilibrios químicos en la primera capa de solvatación para disoluciones acuosas de alcoholes a 0.35 MPa y sacáridos a 0.078 MPa.....	109
Tabla XIV. Parámetros del modelo de dos equilibrios químicos en la primera capa de solvatación para disoluciones acuosas de alcoholes a 0.35 MPa y sacáridos a 0.078 MPa.....	115
Tabla XV. Área de contacto entre las moléculas de soluto y agua y número de moléculas que rodea a una molécula de sacárido en la primera capa de solvatación.....	118
Tabla XVI. Comparación del número de moléculas de agua que rodea a una molécula de sacárido en la primera capa de solvatación para los modelos HSTCE y el de los cambios de las áreas de contacto soluto-disolvente.....	119

APÉNDICES

Tabla A.1. Estructura química de los sacáridos estudiados.....	123
Tabla D.1. Incertidumbres tipo B asociadas a las variables experimentales.....	148
Tabla D.2. Resoluciones de los instrumentos de medición empleados.....	148
Tabla D.3. Incertidumbres de las masas atómicas de los elementos que conforman las sustancias empleadas en este trabajo	150
Tabla E.1. Capacidades térmicas isobáricas molares $C_{p,m}(T)$ con sus incertidumbres asociadas para los sacáridos en estado sólido medidos en el intervalo de temperatura (288.15 a 358.15) K.....	173
Tabla E.2. Coeficientes B_i en el ajuste de la ecuación (4.2) sección 4.1.1, a los datos experimentales y sus desviaciones estándar σ para las capacidades térmicas isobáricas molares de los sacáridos en estado sólido	175
Tabla F.1. Densidades $\rho_s(T,m_s)$ con sus incertidumbres asociadas para las disoluciones acuosas de XIL medidas en el intervalo de temperatura (288.15 a 348.15) K.....	176
Tabla F.2. Densidades $\rho_s(T,m_s)$ con sus incertidumbres asociadas para las disoluciones acuosas de RIB medidas en el intervalo de temperatura (288.15 a 348.15) K.....	177
Tabla F.3. Densidades $\rho_s(T,m_s)$ con sus incertidumbres asociadas para las disoluciones acuosas de DRIB medidas en el intervalo de temperatura (288.15 a 348.15) K.....	178
Tabla F.4. Densidades $\rho_s(T,m_s)$ con sus incertidumbres asociadas para las disoluciones acuosas de MeRIB medidas en el intervalo de temperatura (288.15 a 348.15) K.....	179
Tabla F.5. Densidades $\rho_s(T,m_s)$ con sus incertidumbres asociadas para las disoluciones acuosas de GLU medidas en el intervalo de temperatura (288.15 a 348.15) K.....	180
Tabla F.6. Densidades $\rho_s(T,m_s)$ con sus incertidumbres asociadas para las disoluciones acuosas de DGLU medidas en el intervalo de temperatura (288.15 a 348.15) K.....	181
Tabla F.7. Densidades $\rho_s(T,m_s)$ con sus incertidumbres asociadas para las disoluciones acuosas de MAN medidas en el intervalo de temperatura (288.15 a 348.15) K.....	182
Tabla F.8. Densidades $\rho_s(T,m_s)$ con sus incertidumbres asociadas para las disoluciones acuosas de FRU medidas en el intervalo de temperatura (288.15 a 348.15) K.....	183
Tabla F.9. Densidades $\rho_s(T,m_s)$ con sus incertidumbres asociadas para las disoluciones acuosas de MeGLU medidas en el intervalo de temperatura (288.15 a 348.15) K.....	184
Tabla F.10. Densidades $\rho_s(T,m_s)$ con sus incertidumbres asociadas para las disoluciones acuosas de MALT medidas en el intervalo de temperatura (288.15 a 348.15) K.....	185
Tabla G.1. Capacidades térmicas isobáricas molares $C_{p,m,s}(T,m_s)$ con sus incertidumbres asociadas para las disoluciones acuosas de XIL medidas en el intervalo de temperatura (288.15 a 348.15) K.....	186
Tabla G.2. Capacidades térmicas isobáricas molares $C_{p,m,s}(T,m_s)$ con sus incertidumbres asociadas para las disoluciones acuosas de RIB medidas en el intervalo de temperatura (288.15 a 348.15) K.....	187
Tabla G.3. Capacidades térmicas isobáricas molares $C_{p,m,s}(T,m_s)$ con sus incertidumbres asociadas para las disoluciones acuosas de DRIB medidas en el intervalo de temperatura (288.15 a 348.15) K.....	188
Tabla G.4. Capacidades térmicas isobáricas molares $C_{p,m,s}(T,m_s)$ con sus incertidumbres asociadas para las disoluciones acuosas de MeRIB medidas en el intervalo de temperatura (288.15 a 348.15) K.....	189
Tabla G.5. Capacidades térmicas isobáricas molares $C_{p,m,s}(T,m_s)$ con sus incertidumbres asociadas para las disoluciones acuosas de GLU medidas en el intervalo de temperatura (288.15 a 348.15) K.....	190

Tabla G.6. Capacidades térmicas isobáricas molares $C_{p,m,s}(T,m_s)$ con sus incertidumbres asociadas para las disoluciones acuosas de DGLU medidas en el intervalo de temperatura (288.15 a 348.15) K.....	191
Tabla G.7. Capacidades térmicas isobáricas molares $C_{p,m,s}(T,m_s)$ con sus incertidumbres asociadas para las disoluciones acuosas de MAN medidas en el intervalo de temperatura (288.15 a 348.15) K.....	192
Tabla G.8. Capacidades térmicas isobáricas molares $C_{p,m,s}(T,m_s)$ con sus incertidumbres asociadas para las disoluciones acuosas de FRU medidas en el intervalo de temperatura (288.15 a 348.15) K.....	193
Tabla G.9. Capacidades térmicas isobáricas molares $C_{p,m,s}(T,m_s)$ con sus incertidumbres asociadas para las disoluciones acuosas de MeGLU medidas en el intervalo de temperatura (288.15 a 348.15) K.....	194
Tabla G.10. Capacidades térmicas isobáricas molares $C_{p,m,s}(T,m_s)$ con sus incertidumbres asociadas para las disoluciones acuosas de MALT medidas en el intervalo de temperatura (288.15 a 348.15) K.....	195
Tabla H.1. Volúmenes molares aparentes $V_\phi(T,m_s)$ con sus incertidumbres asociadas para las disoluciones acuosas de XIL medidos en el intervalo de temperatura (288.15 a 348.15) K.....	196
Tabla H.2. Volúmenes molares aparentes $V_\phi(T,m_s)$ con sus incertidumbres asociadas para las disoluciones acuosas de RIB medidos en el intervalo de temperatura (288.15 a 348.15) K.....	197
Tabla H.3. Volúmenes molares aparentes $V_\phi(T,m_s)$ con sus incertidumbres asociadas para las disoluciones acuosas de DRIB medidos en el intervalo de temperatura (288.15 a 348.15) K.....	198
Tabla H.4. Volúmenes molares aparentes $V_\phi(T,m_s)$ con sus incertidumbres asociadas para las disoluciones acuosas de MeRIB medidos en el intervalo de temperatura (288.15 a 348.15) K.....	199
Tabla H.5. Volúmenes molares aparentes $V_\phi(T,m_s)$ con sus incertidumbres asociadas para las disoluciones acuosas de GLU medidos en el intervalo de temperatura (288.15 a 348.15) K.....	200
Tabla H.6. Volúmenes molares aparentes $V_\phi(T,m_s)$ con sus incertidumbres asociadas para las disoluciones acuosas de DGLU medidos en el intervalo de temperatura (288.15 a 348.15) K.....	201
Tabla H.7. Volúmenes molares aparentes $V_\phi(T,m_s)$ con sus incertidumbres asociadas para las disoluciones acuosas de MAN medidos en el intervalo de temperatura (288.15 a 348.15) K.....	202
Tabla H.8. Volúmenes molares aparentes $V_\phi(T,m_s)$ con sus incertidumbres asociadas para las disoluciones acuosas de FRU medidos en el intervalo de temperatura (288.15 a 348.15) K.....	203
Tabla H.9. Volúmenes molares aparentes $V_\phi(T,m_s)$ con sus incertidumbres asociadas para las disoluciones acuosas de MeGLU medidos en el intervalo de temperatura (288.15 a 348.15) K.....	204
Tabla H.10. Volúmenes molares aparentes $V_\phi(T,m_s)$ con sus incertidumbres asociadas para las disoluciones acuosas de MALT medidos en el intervalo de temperatura (288.15 a 348.15) K.....	205

Tabla I.1. Capacidades térmicas isobáricas molares aparentes $C_{p,\phi}(T,m_s)$ con sus incertidumbres asociadas para las disoluciones acuosas de XIL medidos en el intervalo de temperatura (288.15 a 348.15) K.....	206
Tabla I.2. Capacidades térmicas isobáricas molares aparentes $C_{p,\phi}(T,m_s)$ con sus incertidumbres asociadas para las disoluciones acuosas de RIB medidos en el intervalo de temperatura (288.15 a 348.15) K.....	207
Tabla I.3. Capacidades térmicas isobáricas molares aparentes $C_{p,\phi}(T,m_s)$ con sus incertidumbres asociadas para las disoluciones acuosas de DRIB medidos en el intervalo de temperatura (288.15 a 348.15) K.....	208
Tabla I.4. Capacidades térmicas isobáricas molares aparentes $C_{p,\phi}(T,m_s)$ con sus incertidumbres asociadas para las disoluciones acuosas de MeRIB medidos en el intervalo de temperatura (288.15 a 348.15) K.....	209
Tabla I.5. Capacidades térmicas isobáricas molares aparentes $C_{p,\phi}(T,m_s)$ con sus incertidumbres asociadas para las disoluciones acuosas de GLU medidos en el intervalo de temperatura (288.15 a 348.15) K.....	210
Tabla I.6. Capacidades térmicas isobáricas molares aparentes $C_{p,\phi}(T,m_s)$ con sus incertidumbres asociadas para las disoluciones acuosas de DGLU medidos en el intervalo de temperatura (288.15 a 348.15) K.....	211
Tabla I.7. Capacidades térmicas isobáricas molares aparentes $C_{p,\phi}(T,m_s)$ con sus incertidumbres asociadas para las disoluciones acuosas de MAN medidos en el intervalo de temperatura (288.15 a 348.15) K.....	212
Tabla I.8. Capacidades térmicas isobáricas molares aparentes $C_{p,\phi}(T,m_s)$ con sus incertidumbres asociadas para las disoluciones acuosas de FRU medidos en el intervalo de temperatura (288.15 a 348.15) K.....	213
Tabla I.9. Capacidades térmicas isobáricas molares aparentes $C_{p,\phi}(T,m_s)$ con sus incertidumbres asociadas para las disoluciones acuosas de MeGLU medidos en el intervalo de temperatura (288.15 a 348.15) K.....	214
Tabla I.10. Capacidades térmicas isobáricas molares aparentes $C_{p,\phi}(T,m_s)$ con sus incertidumbres asociadas para las disoluciones acuosas de MALT medidos en el intervalo de temperatura (288.15 a 348.15) K.....	215
Tabla J.1. Capacidades térmicas isobáricas molares $C_{p,\phi}^{\infty}(T)$ con sus incertidumbres asociadas para los sacáridos en estado sólido medidas en el intervalo de temperatura (288.15 a 358.15) K.....	216
Tabla K.1. Cambio en las capacidades térmicas isobáricas molares $\Delta_{sol}C_p(T)$ con sus incertidumbres asociadas para los sacáridos en disolución acuosa medidos en el intervalo de temperatura (288.15 a 358.15) K.....	218

ANEXOS

Anexo III. Valor de $t_p(v)$ de la distribución t de Student para v grados de libertad.....	223
---	-----

ABREVIATURAS, SÍMBOLOS Y CONSTANTES FÍSICAS

A: constante característica del diapasón contenido en el densímetro

A_k^w : área superficial externa del grupo funcional *k*

A_{ref}^w : área superficial externa del grupo $-CH_2$ ($2.5 \times 10^3 \text{ m}^2/\text{mol}$)

a: aceleración

alt: alteración

B: constante característica del diapasón contenido en el densímetro

b: ordenada al origen

C: capacidad térmica

C_r : capacidad térmica de la referencia

C_s : capacidad térmica de la muestra

c_p : capacidad térmica isobárica específica

$c_{p,s}$: capacidad térmica isobárica específica de la disolución

$c_{p,2}$: capacidad térmica isobárica específica del disolvente puro

C_p : capacidad térmica isobárica

c_{p,H_2O} : capacidad térmica isobárica específica del disolvente puro (agua)

$c_{p,NaCl}$: capacidad térmica isobárica específica de la disolución acuosa de NaCl

C_{p,H_2O} : capacidad térmica isobárica del disolvente puro (agua)

$C_{p,NaCl}$: capacidad térmica isobárica de la disolución acuosa de NaCl

$C_{p,m}$: capacidad térmica molar isobárica de los sacáridos en estado del sólido

$C_{p,m,s}$: capacidad térmica molar isobárica de la disolución

$C_{p,s}$: capacidad térmica isobárica de la muestra

$C_{p,r}$: capacidad térmica isobárica de la referencia

$C_{p,\phi}$: capacidad térmica molar isobárica aparente de la disolución

$C_{p,\phi}^\infty$: capacidad térmica molar isobárica aparente a dilución infinita de la disolución

C_v : capacidad térmica isocórica

$C_{v,s}$: capacidad térmica isocórica de la muestra

$C_{v,r}$: capacidad térmica isocórica de la referencia

dT_s/dt : velocidad de calentamiento

$d.m.$: división mínima

DSC: *Differential Scanning Calorimetry* (calorimetría diferencial de barrido)

E_p : energía potencial

E_r : energía eléctrica suministrada por los elementos de calentamiento en la referencia

E_s : energía eléctrica suministrada por los elementos de calentamiento en la muestra

F : fuerza

G : energía de Gibbs

H : entalpía

HSCE: Hydratation Shell Chemical Equilibrium (equilibrio químico de la capa de hidratación)

HSTCE: Hydratation Shell Two-Chemical Equilibria (dos equilibrios químicos de la capa de hidratación)

K : constante de equilibrio

K_{alt} : constante de equilibrio de alteración

K_{pH} : constante de equilibrio de formación de puente de hidrógeno

K_{alt}^0 : constante de equilibrio de alteración a la temperatura de referencia T_0

K_{pH}^0 : constante de equilibrio de formación de puente de hidrógeno de referencia T_0

K_r : constante del elemento de calentamiento en la referencia

K_s : constante del elemento de calentamiento en la muestra

k : constante de restitución de fuerza del diapasón o factor de cobertura

k_c : constante de calibración del calorímetro diferencial de barrido para líquidos

k_ρ : constante de calibración del densímetro

M : masa molar del sacárido

\bar{M} : masa molar aparente o promedio de la disolución

M_i : masa molar de la especie química i

M_1 : masa molar del soluto

M_2 : masa molar del disolvente (agua)

m : masa de la muestra, molalidad de la disolución, masa del diapasón o pendiente

m_0 : masa del diapasón hueco vacío

m_s : molalidad de la disolución

n : cantidad de sustancia total o número de observaciones independientes

n_i : cantidad de sustancia de la especie química i

NIST: *National Institute of Standards and Technology*

n_1 : cantidad de sustancia del soluto

n_2 : cantidad de sustancia del disolvente (agua)

n_2^{alt} : cantidad de sustancia de las moléculas de agua alteradas

n_2^{norm} : cantidad de sustancia de las moléculas de agua normales

n_2^{pH} : cantidad de sustancia de las moléculas de agua que forman puente de hidrógeno

norm: normal o inalterado

P : presión

p : nivel de confianza

pH : puente de hidrógeno

Q : calor transferido o calor de exceso

Q_b : parámetro geométrico de superficie del benceno

Q_{H_2O} : calor absorbido por el disolvente (agua)

Q_{NaCl} : calor absorbido por la disolución acuosa de NaCl

Q_i : parámetro geométrico de superficie de la especie química i

Q_p : calor transferido a presión constante

Q_k : parámetro geométrico de superficie del grupo funcional k

Q_t : parámetro geométrico de superficie del tolueno

Q_v : calor transferido a volumen constante

Q' : parámetro que es igual al cociente entre Q_1 y \bar{Q}_2

Q_1 : parámetro geométrico de superficie del soluto

\bar{Q}_2 : área proyectada sobre la superficie del soluto que ocupa una molécula de agua

$\dot{q}_{H_2O} = \delta Q_{H_2O} / dt$: flujo de calor absorbido por el disolvente (agua)

$\dot{q}_{NaCl} = \delta Q_{NaCl} / dt$: flujo de calor absorbido por la disolución acuosa de NaCl

q_r : energía térmica disipada por el elemento de calentamiento en la referencia

q_s : energía térmica disipada por el elemento de calentamiento en la muestra

R : Constante Universal de los Gases (en el Sistema Internacional es igual a 8.314 J/molK)

R_1 : parámetro geométrico del volumen para el soluto

R_2 : parámetro geométrico del volumen para el disolvente

r : distancia entre dos moléculas o coeficiente de correlación

r^2 : cuadrado del coeficiente de correlación

S : entropía

s : desviación estándar típica

s_b : desviación estándar de la ordenada al origen

s_m : desviación estándar de la pendiente

s_y : desviación estándar de las ordenadas

sol : disolución

T : temperatura absoluta

T_0 : temperatura de referencia (298.15 K)

T_p : temperatura programada

T_r : temperatura de referencia

T_s : temperatura de la muestra

t : tiempo

U : energía interna

U_{exp} : incertidumbre expandida

UNIFAC: Universal Functional Activity Coefficient

V : volumen

V_c : volumen de la celda

$V_{c,r}$: volumen de la celda de referencia

$V_{c,s}$: volumen de la celda de la muestra (celda de medición)

V_0 : volumen del diapasón hueco vacío

V_ϕ : volumen molar aparente de la disolución

VIM: Vocabulario Internacional de Metrología

x : fracción mol o desplazamiento que sufre el diapasón

x_i : i -ésima observación o dato experimental del conjunto de las abcisas

\bar{x} : media muestral

x_1 : fracción mol del soluto

x_2 : fracción mol del disolvente (agua)

x_2^{alt} : fracción mol de las moléculas de agua alteradas

x_2^{norm} : fracción mol de las moléculas de agua normales

x_2^{pH} : fracción mol de las moléculas de agua que forman puente de hidrógeno

y_i : dato experimental del conjunto de las ordenadas

$y(x_i)$ función de ajuste evaluada en x_i

α : nivel de confianza

Δ_{12} : energía intercambiada entre el soluto (1) y el disolvente (2)

ΔA_i : área de contacto de la molécula de soluto i y las moléculas de agua

ΔA_{ap} : área de contacto de la parte no polar de la molécula de soluto y las moléculas de agua

ΔA_{pol} : área de contacto de la parte polar de la molécula de soluto y las moléculas de agua

ΔC_p : cambio en la capacidad térmica

$\Delta_{sol}C_p$: cambio en la capacidad térmica isobárica de la disolución

ΔE : diferencia de energía entre las dos celdas del calorímetro

ΔG : cambio en la energía de Gibbs de un proceso

ΔG^{comb} : cambio en la energía de Gibbs por efectos combinatorios

ΔG^{int} : cambio en la energía de Gibbs de interacción

$\Delta G^{pH,alt}$: cambio en la energía de Gibbs de formación de puente de hidrógeno y alteración

ΔG_{alt}^0 : cambio en la energía de Gibbs estándar de alteración

ΔG_{pH}^0 : cambio en la energía de Gibbs estándar de la formación de puente de hidrógeno

$\Delta_{sol}G^\infty$: cambio en la energía de Gibbs de la disolución a dilución infinita

ΔH : cambio de entalpía de un proceso

ΔH_{alt} : cambio de entalpía de alteración

ΔH_{pH} : cambio de entalpía de formación de puente de hidrógeno

$\Delta_{sol}H^\infty$: cambio de entalpía de la disolución a dilución infinita

ΔH_1 : cambio de entalpía del proceso 1

ΔH_2 : cambio de entalpía del proceso 2

ΔS : cambio de entropía de un proceso

ΔS_{alt} : cambio de entropía de alteración

ΔS_{mez} : cambio de entropía de la mezcla

ΔS_{pH} : cambio de entropía de formación de puentes de hidrógeno

ΔT : diferencia de temperaturas

$\delta(+)$: carga parcial positiva

$\delta(-)$: carga parcial negativa

$\delta Q/dt$: potencia de compensación

μ : media poblacional

ν : número de grados de libertad

$\nu_k^{(i)}$: número de grupos funcionales k en la molécula i

ρ : densidad

ρ_{H_2O} : densidad del disolvente (agua)

ρ_{NaCl} : densidad de la disolución acuosa de NaCl

ρ_S : densidad de la muestra

ρ_2 : densidad del disolvente (agua)

σ : desviación estándar poblacional

σ_A : incertidumbre tipo A

σ_B : incertidumbre tipo B

σ_C : incertidumbre combinada

σ_i : incertidumbre de cualquier variable i ($M_i, C_{p,m,i}, x_i, \rho_i$, etc.) o función (C, D, x, y, z , etc.)

σ_k : incertidumbre estándar

σ^2 : varianza poblacional

σ_i^2 : varianza poblacional de cualquier variable i ($M_i, C_{p,m,i}, x_i, \rho_i$, etc.) o función (C, D, x, y, z , etc.)

τ : periodo de oscilación del diapasón

τ_{H_2O} : periodo de oscilación del diapasón llenado con el disolvente (agua)

τ_{NaCl} : periodo de oscilación del diapasón llenado con la disolución acuosa de NaCl

τ_S : periodo de oscilación del diapasón llenado con la muestra

χ^2 : parámetro estadístico ji cuadrada

ω : frecuencia angular

ABSTRACT

Apparent molar heat capacities $C_{p,\phi}$ were determined for dilute aqueous solutions (molalities m_s from 0.05 mol/kg to 0.30 mol/kg) of seventeen saccharides in the temperature range 288.15 K to 348.15 K and at a pressure 0.2 MPa. Heat capacities were measured using a twin fixed-cell, power-compensation, differential-output, temperature-scanning microcalorimeter. A Picker vibrating tube densimeter was used to measure the densities $\rho_s(T, m_s)$. Molar heat capacities of the solid-state saccharides $C_{p,m}(T)$ were also measured in the same temperature range, employing a power-compensation differential scanning calorimeter. The calculated $C_{p,\phi}(T, m_s)$ of the solutions were extrapolated to infinite dilution ($m_s \rightarrow 0$) to obtain the molar infinite dilution heat capacities as a function of temperature $C_{p,\phi}^\infty(T)$. Changes in the molar heat capacity at infinite dilution, $\Delta_{sol}C_p$, were calculated from the apparent molar heat capacities $C_{p,\phi}^\infty(T)$ and molar heat capacities of solid state as $\Delta_{sol}C_p(T) = C_{p,\phi}^\infty(T) - C_{p,m}(T)$. A hydration shell two-chemical equilibria model (HSTCE) was developed and applied to the data. The model takes into account the structural changes occurring in the first water solvation shell around the saccharide, due to the polar and non-polar chemical groups of the solute. With only two adjustable parameters, this model gives a satisfactory rendering of the heat capacity data.

RESUMEN

Las capacidades térmicas isobáricas molares aparentes $C_{p,\phi}$ fueron determinadas para disoluciones acuosas diluidas de diecisiete sacáridos (molalidades m_s de 0.05 mol/kg a 0.30 mol/kg) en el intervalo de temperatura de 288.15 K a 353.15 K, a una presión de 0.2 MPa, empleando un calorímetro diferencial de barrido de compensación de potencia. Las densidades $\rho_s(T, m_s)$ fueron medidas utilizando un densímetro de tubo vibratorio, mientras que las capacidades térmicas isobáricas molares $C_{p,m}(T)$ de los sacáridos fueron obtenidas con ayuda de un calorímetro diferencial de barrido de compensación de potencia. Los datos de $C_{p,\phi}(T, m_s)$ calculados de las disoluciones fueron extrapolados a dilución infinita ($m_s \rightarrow 0$) para obtener las capacidades térmicas isobáricas molares aparentes a dilución infinita como función de la temperatura $C_{p,\phi}^\infty(T)$. Los cambios en la capacidad térmica isobárica molar a dilución infinita $\Delta_{sol} C_p$ fueron calculados a partir de los datos de las capacidades térmicas isobáricas molares aparentes a dilución infinita $C_{p,\phi}^\infty(T)$ y las capacidades térmicas isobáricas molares en estado sólido $C_{p,m}(T)$, el cual se obtuvo como $\Delta_{sol} C_p(T) = C_{p,\phi}^\infty(T) - C_{p,m}(T)$. Se desarrolló y aplicó un modelo termodinámico de dos equilibrios químicos en la primera capa de hidratación (HSTCE) a estos datos experimentales. El modelo toma en cuenta los cambios estructurales que ocurren en la primera capa de solvatación alrededor del sacárido debido a los grupos químicos polares y no polares del soluto. Con sólo dos parámetros ajustables, este modelo proporciona una interpretación satisfactoria de los datos de la capacidad térmica.

INTRODUCCIÓN

La investigación de las propiedades de disoluciones acuosas de solutos orgánicos, como son los carbohidratos, así como los polipéptidos tienen gran importancia en el campo de la química y la bioquímica, debido a la necesidad de contar con información termodinámica para entender las interacciones específicas en el reconocimiento biomolecular [1], en el plegamiento y asociación de proteínas, la agregación de moléculas anfifílicas en micelas o bien, para seleccionar las condiciones en procesos industriales, tales como la conversión enzimática de biomasa [2], o en reacciones químicas de interés económico.

Hay poca información disponible en la literatura de propiedades termodinámicas, como la capacidad térmica molar isobárica y el volumen molar de las disoluciones acuosas de los sacáridos en función de temperatura y concentración [3-6] y de la capacidad térmica molar isobárica de los sacáridos en estado sólido [6].

Para lograr una mejor comprensión en el comportamiento de este tipo de sistemas, este trabajo se enfocará en el estudio de las interacciones intermoleculares que existen entre el soluto y el disolvente, como son la formación de puentes de hidrógeno y las interacciones hidrofóbicas, las cuales juegan un papel importante en diversos procesos biológicos.

Esta tesis está dividida en cinco secciones, cuyo contenido es el siguiente de manera resumida:

En la primera sección, se explican detalladamente las características y propiedades de los sacáridos (solutos) y del agua (disolvente), así como de las interacciones de puente de hidrógeno e hidrofóbicas que pueden establecerse entre el soluto y el disolvente.

En la segunda sección, se presentan las contribuciones que constituyen el cambio en la capacidad térmica que experimenta un soluto cuando se trasfiere desde su estado puro al disolvente. Se hace una descripción detallada del modelo de dos equilibrios químicos en la primera capa de solvatación (HSTCE) a partir de la termodinámica clásica y de la interpretación física de los parámetros del mismo.

En la tercera sección, se muestran algunas de las propiedades físicas de las sustancias utilizadas como muestra y referencia durante los experimentos, se lleva a cabo una

descripción detallada de los dispositivos empleados para medir la capacidad térmica y la densidad de las disoluciones acuosas de los sacáridos estudiados como función de la temperatura y la concentración, así como la capacidad térmica de los sacáridos en estado sólido como función de la temperatura, comprendidas en el intervalo de estudio, y se describe el procedimiento para su calibración.

En la cuarta sección, se describe brevemente el procedimiento para el tratamiento y la estimación de las incertidumbres asociadas a las mediciones.

En la quinta sección, se realiza la discusión de los datos experimentales, haciendo un análisis cualitativo y cuantitativo de los mismos, así como las modalidades de ajuste aplicados a dichos datos experimentales, empleando el modelo de dos equilibrios químicos en la primera capa de hidratación (HSTCE).

1. ANTECEDENTES

1.1. GENERALIDADES SOBRE CARBOHIDRATOS

Los azúcares son compuestos orgánicos constituidos por átomos de carbono, hidrógeno y oxígeno, los cuales generalmente son solubles en agua. El término carbohidrato o hidrato de carbono se debe a la mayoría de los azúcares que tienen fórmulas moleculares del tipo $C_n(H_2O)_m$, lo que sugiere la combinación de átomos de carbono con moléculas de agua. En la definición actual, el término carbohidrato incluye a los polihidroxialdehídos (aldosas), polihidroxicetonas (cetosas) y a compuestos que se hidrolizan con facilidad a los dos compuestos anteriores. Los carbohidratos son las biomoléculas más abundantes de la naturaleza cuyas propiedades varían en función de la estructura y tamaño moleculares [7].

Casi todas las plantas y los animales sintetizan y metabolizan carbohidratos, usándolos para almacenar energía y repartirla entre sus células. Las plantas sintetizan carbohidratos mediante la fotosíntesis, una serie de reacciones complejas que utilizan la luz del Sol como fuente de energía para transformar el CO_2 y el H_2O en glucosa y O_2 . La unión de muchas moléculas de glucosa da lugar a la formación de almidón, que es la sustancia que la planta emplea como reserva energética, o la celulosa, que es material de soporte de la planta.

La mayor parte de los seres vivos oxidan la glucosa a CO_2 y H_2O para obtener la energía que requieren sus células. Las plantas pueden recuperar unidades de glucosa a partir del almidón cuando lo necesitan; de hecho, la función del almidón es almacenar energía para que la planta pueda usarla cuando la necesite. La celulosa y la hemicelulosa forman la pared de las células vegetales, y además conforman parte del soporte o estructura de las plantas. La celulosa es el componente mayoritario de la madera, sustancia resistente y a la vez flexible, con la cual se elabora el papel y se emplea para la construcción de las casas y como combustible para calentarlas. El algodón y el lino, fibras de las que están hechas algunos tejidos, tienen como componente principal la celulosa [8].

Los animales también poseen sustancias de reserva energética, como el glucógeno, que es similar al almidón y resulta también de la combinación de varias moléculas de glucosa.

En casi todos los aspectos de la vida humana están implicados los carbohidratos en una forma u otra. De la misma forma que el resto de los animales, el ser humano utiliza el contenido energético de los carbohidratos que forman parte de los alimentos para producir y almacenar energía en las células.

La química de los carbohidratos es una de las áreas más interesantes de la bioquímica, puesto que estas sustancias son esenciales para los seres vivos. Por las razones antes descritas, un estudio termodinámico sistemático de estos compuestos es de suma importancia, ya que constituye los cimientos de investigaciones posteriores, principalmente cuando son consideradas algunas de sus funciones y su relación con su estructura desde el punto de vista bioquímico [7].

En este trabajo se estudiarán 18 sacáridos, cuyos nombres y estructuras químicas se muestran en el Apéndice A.

1.2. CLASIFICACIÓN DE LOS CARBOHIDRATOS

1.2.1. Monosacáridos

Los monosacáridos o azúcares simples, son carbohidratos que no pueden hidrolizarse a compuestos más simples. Su clasificación se hace de acuerdo con los siguientes criterios que a continuación se describen.

1.2.1.1. Clasificación de los monosacáridos

1.2.1.1.1. Presencia de un grupo aldehído o cetona

Los monosacáridos lineales son comúnmente representados con ayuda de las proyecciones de Fischer. En estas, la cadena principal de átomos de carbono se dispone verticalmente, de tal manera que el grupo carbonilo es colocado en la parte superior.

Los monosacáridos con un grupo aldehído se les denomina *aldosas* y a los que poseen un grupo cetona se les llama *cetosas* (-osa es el sufijo que se utiliza para designar a los azúcares). En la Figura 1.1 se muestra las proyecciones de Fischer de los monosacáridos glucosa y fructosa. La glucosa es un ejemplo de un polihidroxialdehído, mientras que la fructosa es un ejemplo de una polihidroxicetona [7-14].

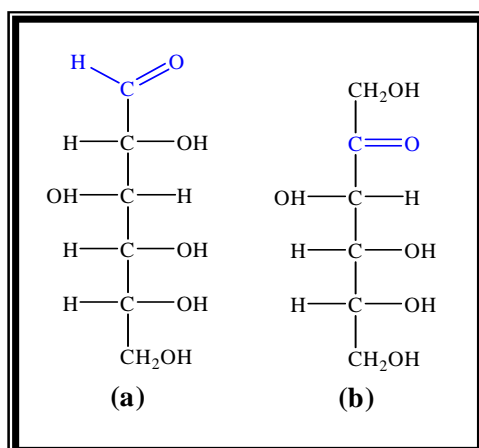


Figura 1.1. Proyecciones de Fischer para: (a) glucosa (aldosa); (b) fructosa (cetosa).

1.2.1.1.2. Número de átomos de carbono de la cadena hidrocarbonada

Los monosacáridos generalmente poseen generalmente entre tres y siete átomos de carbono, denominándose *triosa* (tres carbonos), *tetrosa* (cuatro carbonos), *pentosa* (cinco carbonos), *hexosa* (seis carbonos) y *heptosa* (siete carbonos). Con frecuencia se combinan las dos clasificaciones anteriores y por ejemplo, la glucosa tiene un grupo aldehído y contiene seis átomos de carbono, por lo que es una *aldohexosa* [7-14]. La fructosa también contiene seis átomos de carbono, pero contiene un grupo cetona, por lo que se denomina *cetohexosa*. Los azúcares más frecuentes son las aldopentosas y las aldohexosas, cuyas proyecciones de Fischer de algunos de ellos se muestran en la Figura 1.2. La mayor parte de las cetosas tienen el grupo cetona en el segundo carbono de la cadena [7-14].

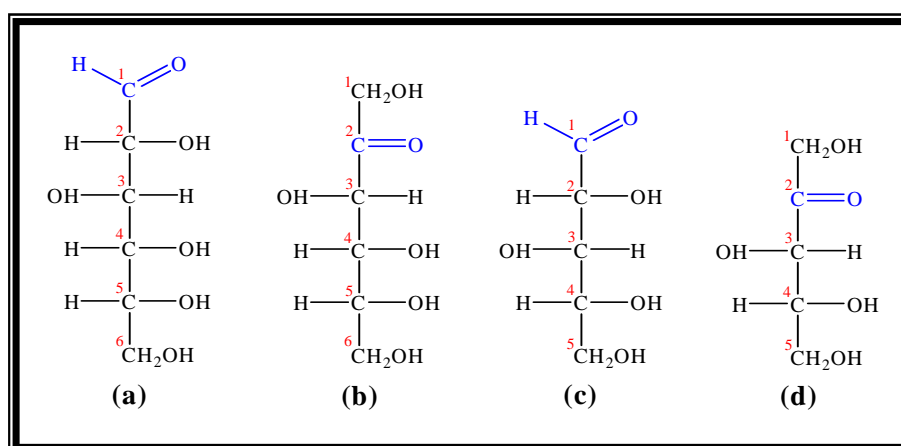


Figura 1.2. Proyecciones de Fischer para: (a) aldohexosa (glucosa); (b) cetohexosa (fructosa); (c) aldopentosa (xilosa) y (d) cetotetrosa (xilulosa).

1.2.1.1.3. Configuración estereoquímica

Se ha observado que al degradar cualquier azúcar natural hasta gliceraldehído, se obtiene el enantiómero dextrorrotatorio (+) del gliceraldehído, y por otra parte, al llevar a cabo este proceso con azúcares sintéticos, se obtiene el enantiómero levorrotatorio (-) del gliceraldehído. Se comenzó utilizando la convención de Fischer-Rosanoff, que emplea una D para designar a los azúcares que se degradan a (+)-gliceraldehído y una L para los que se degradan a (-)-gliceraldehído. Comúnmente la configuración D de los azúcares es la que se encuentra en la naturaleza, mientras que la configuración L, es en general de origen sintético [7-12,14].

Las configuraciones D y L en el nombre de un compuesto orgánico como son los sacáridos, cuyo centro quiral más alejado que contiene el ligando de referencia (grupo -OH), se encuentra en el lado derecho (D) o en el lado izquierdo (L) de la línea vertical en su proyección de Fischer. Esto quiere decir que la conformación L es imagen especular (enantiómero) de la conformación D, lo que implica que estas estructuras no son superponibles. En la Figura 1.3 se muestra a manera de ejemplo las configuraciones D y L para las moléculas de gliceraldehído y glucosa respectivamente [7-12,14]. Es importante mencionar que las notaciones D y L no tienen relación con la dirección en la que un azúcar dado hace rotar la luz polarizada en un plano; un azúcar D puede ser dextrorrotatorio o levorrotatorio.

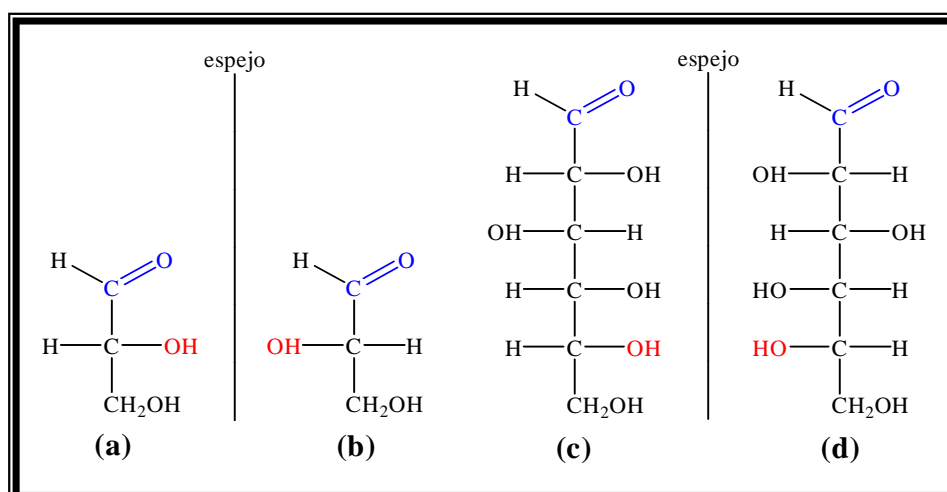


Figura 1.3. Proyecciones de Fischer para las configuraciones de: (a) D-gliceraldehído; (b) L-gliceraldehído; (c) D-glucosa y (d) L-glucosa. En color azul se indica el grupo carbonilo, mientras que en color rojo se señala el grupo -OH del centro quiral más alejado del grupo carbonilo.

1.2.1.1.4. Epímeros

Muchos de los sacáridos más comunes están relacionados entre ellos, diferenciándose sólo por la estequiometría de un solo átomo de carbono. Por ejemplo, la glucosa y la manosa, sólo difieren en el primer carbono asimétrico C2. Los azúcares que sólo difieren en la estequiometría de un átomo de carbono se denominan *epímeros* y el átomo de carbono cuya configuración es opuesta, generalmente se especifica y, en el caso de que no se especifique, se asume que es en el C2. En la Figura 1.4, se presentan algunas proyecciones de Fischer de ejemplos de epímeros. Como puede observarse, la D-glucosa y la D-manosa son epímeros en C2, mientras que la D-glucosa y la D-galactosa son epímeros en C4 [7-14].

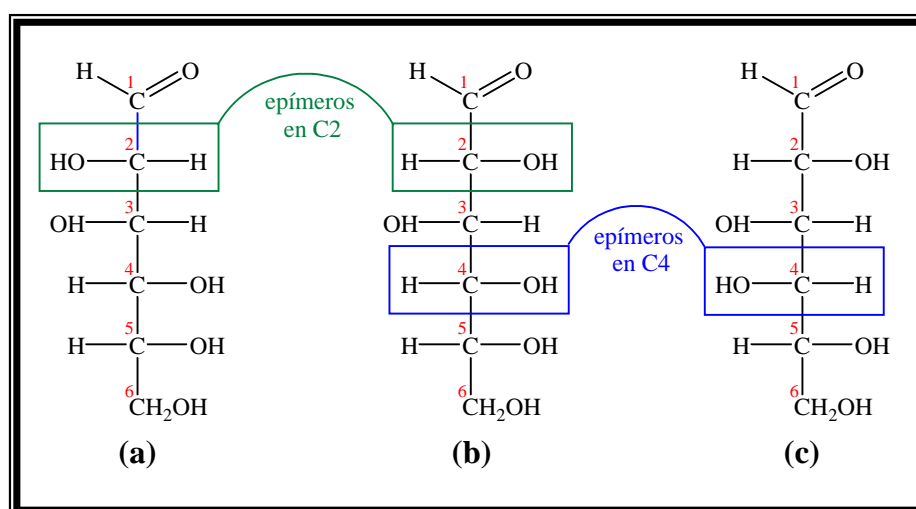


Figura 1.4. Proyecciones de Fischer para epímeros de aldohexosas: (a) D-manosa; (b) D-glucosa y (c) D-galactosa.

1.2.1.2. Estructura cíclica de los monosacáridos

Las aldosas contienen grupos carbonilo e hidroxilo que se encuentran en la misma molécula, y en donde se puede efectuar una adición nucleofílica intramolecular que da origen a un hemiacetal cíclico. La forma sólida, cristalina, de una aldosa generalmente es un hemiacetal cíclico. En disolución, la aldosa se encuentra como una mezcla en equilibrio del hemiacetal cíclico y la forma de cadena abierta. En la mayoría de los azúcares, el equilibrio está desplazado hacia el hemiacetal cíclico. Los hemiacetales de cinco y seis miembros son muy estables, por lo que hay muchos carbohidratos en equilibrio entre las formas de cadena abierta y de cadena cíclica. Por ejemplo, en disolución acuosa la glucosa

está principalmente como ciclo de seis miembros o *piranosa* (nombre derivado del éter cíclico de seis miembros, llamado *pirano*), forma que proviene de la adición nucleofílica intramolecular del grupo –OH del C5 al grupo carbonilo en C1. Esta adición en C1 puede producir dos diastereoisómeros, los cuales se discutirán en detalle en la sección 1.2.1.3. La forma cíclica de la D-glucosa se muestra, a manera de ejemplo, en la Figura 1.5 [7-14]. A este tipo de azúcares pertenecen también la manosa, galactosa, metilglucosa, 2-desoxiglucosa y N-acetilglucosamina.

Por su parte, la fructosa se encuentra en una proporción aproximada de 80 % en la forma *piranosa* y alrededor del 20 % como la forma cíclica de cinco miembros o *furanosa* (nombre derivado del éter cíclico de seis miembros, llamado *furano*), que es el resultado de la adición del grupo –OH del C5 al grupo carbonilo en C1 [7-14]. A este grupo pertenecen también la xilosa, ribosa, metilribosa y 2-desoxirribosa.

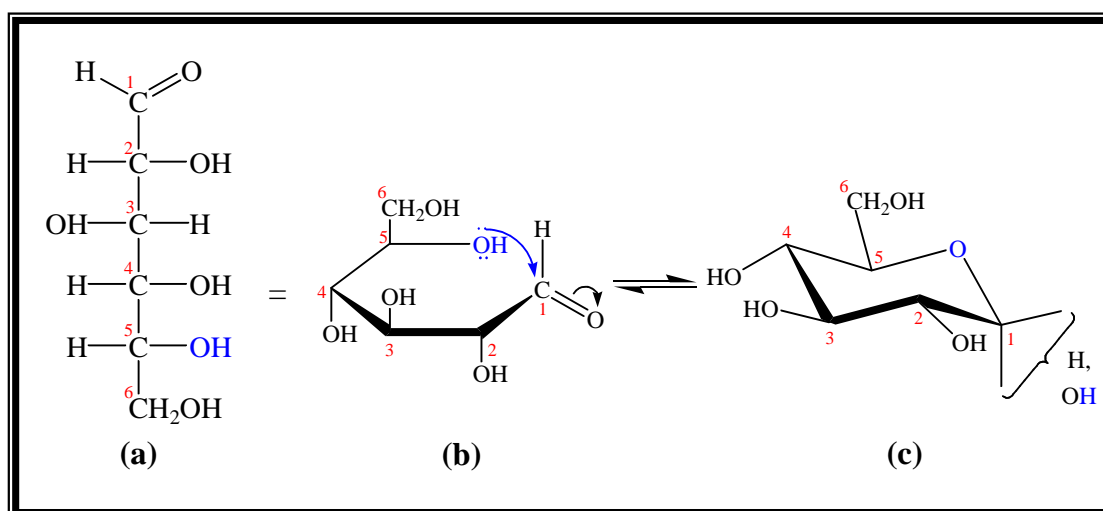


Figura 1.5. (a) Proyección de Fischer para la D-glucosa; (b) reacción intramolecular del grupo –OH del C5 al grupo carbonilo C1; (c) estructura de silla para los dos posibles estereoisómeros cíclicos de la D-glucosa (piranosa).

Al igual que los anillos del ciclohexano, los anillos de piranosa tienen una geometría parecida a una silla con sustituyentes axiales y ecuatoriales. Por convención, los anillos se dibujan colocando el átomo de oxígeno del hemiacetal arriba a la derecha (véase la Figura 1.5). Para los azúcares D, el grupo terminal –CH₂OH se encuentra hacia arriba del anillo, mientras que para los azúcares L, este grupo se localiza hacia abajo [7-12,14].

1.2.1.3. Anómeros de los monosacáridos: mutarrotación

Cuando el anillo de una piranosa o furanosa se cierra, el átomo de carbono hemiacetal se transforma de grupo carbonilo plano a carbono asimétrico. Dependiendo del lado del grupo carbonilo (protonado) al que esté unido, el grupo -OH del hemiacetal puede estar dirigido hacia arriba o hacia abajo. Estas dos orientaciones del grupo -OH del hemiacetal dan lugar a los diastereoisómeros denominados *anómeros*. Al átomo de carbono hemiacetal se le denomina carbono anomérico, el cual se identifica fácilmente, ya que es el único átomo de carbono que está enlazado a dos oxígenos, uno de ellos es el heteroátomo que se encuentra en el anillo y el otro es el del grupo -OH , al cual se le denomina hidroxilo anomérico. En la Figura 1.6 se puede observar que el anómero con el hidroxilo anomérico -OH hacia abajo (axial) se le denomina anómero α (alfa), mientras que al que tiene el grupo anomérico -OH hacia arriba (ecuatorial) se le llama anómero β (beta). Los anómeros α y β de la mayoría de las aldohexosas se pueden representar recordando que la forma β , por ejemplo, de la glucosa (β -D-glucopiranososa), tiene todos sus sustituyentes en posiciones ecuatoriales, a diferencia del anómero α (α -D-glucopiranososa), en donde el grupo anomérico -OH se encuentra en posición axial [7-15].

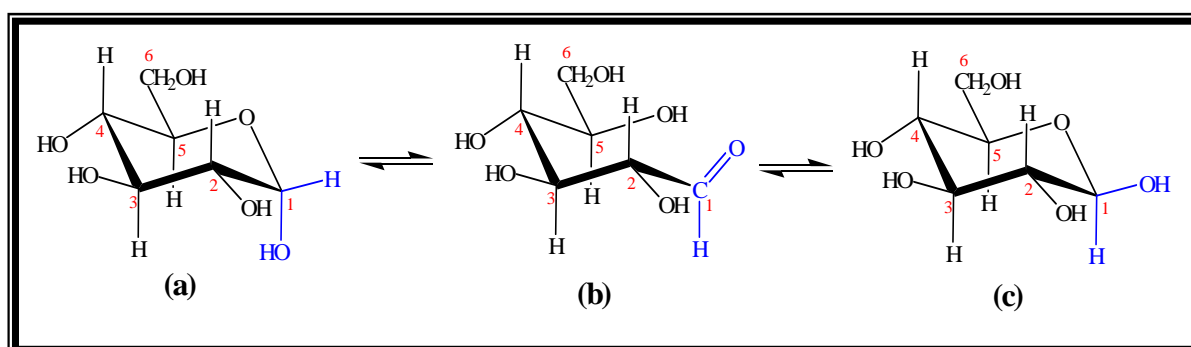


Figura 1.6. Estructuras de silla para los anómeros de la glucosa: (a) anómero α para la D-glucosa (α -D-glucopiranososa); (b) forma de silla abierta; (c) anómero β de la D-glucosa (β -D-glucopiranososa).

Como los anómeros son diastereoisómeros, generalmente tienen propiedades diferentes: por ejemplo, la α -D-glucopiranososa tiene un punto de fusión de 146°C y una rotación específica de $[\alpha]_D^{20} +112.2^{\circ}$, mientras que la β -D-glucopiranososa tiene un punto de fusión de 150°C y una rotación específica de $[\alpha]_D^{20} +18.7^{\circ}$. Cuando se cristaliza glucosa en disolución acuosa a temperatura ambiente, se obtiene la α -D-glucopiranososa pura, pero si se hace que el

agua se evapore a temperatura superior a 98°C , se obtienen cristales puros de la β -D-glucopiranososa. En cada uno de estos casos, toda la glucosa cristaliza en la forma del anómero más estable. En disolución acuosa, los dos anómeros están en equilibrio a través de una pequeña cantidad de la forma de silla abierta [7-15].

Cuando se disuelve el anómero α de la glucosa, su rotación específica va gradualmente decreciendo desde un valor inicial de $[+112.2^{\circ}]$ hasta $[+52.6^{\circ}]$. Este cambio en la rotación específica se denomina mutrorrotación, y esta se produce ya que los dos anómeros se interconvierten en la disolución. Cuando cualquiera de los anómeros puros se disuelve en agua, su rotación cambia gradualmente a una rotación intermedia que se obtiene a partir de las concentraciones en el equilibrio de los anómeros. La rotación específica de la glucosa generalmente se considera de $[+52.6^{\circ}]$, valor que se obtiene de la mezcla en equilibrio de los anómeros [7-15].

1.2.2. Disacáridos

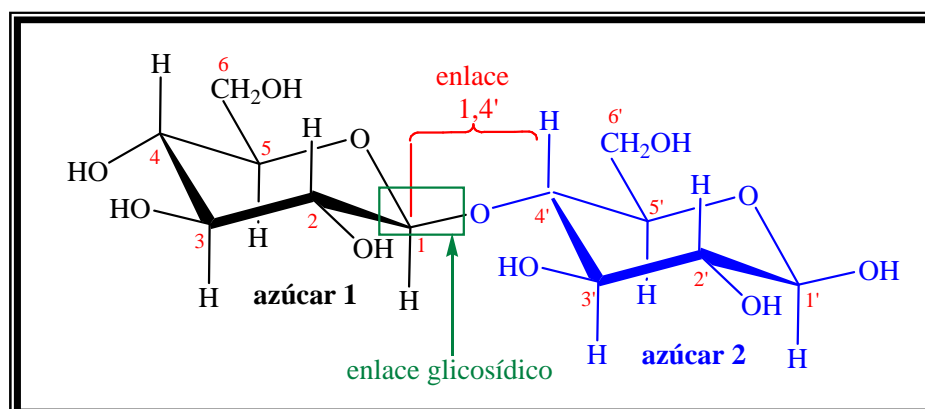


Figura 1.7. Estructuras de silla para las dos unidades de monosacáridos unidas a través de un enlace glicosídico que conforman un disacárido.

Los disacáridos son biomoléculas que se forman cuando el carbono anomérico de un azúcar reacciona con el grupo hidroxilo de otra molécula similar, eliminándose una molécula de agua y dando lugar a un glicósido conformado por dos unidades de monosacáridos, unidas a través de un enlace glicosídico (véase la Figura 1.7) [7-11].

En principio, el carbono anomérico puede reaccionar con cualquiera de los grupos hidróxido de otro azúcar para dar lugar a un disacárido. Cuando son de origen natural estas moléculas se pueden producir enlazándose generalmente de las formas siguientes [7-11]:

1. Enlace 1,4'. El carbono se enlaza al átomo de oxígeno de C4 del segundo azúcar. El símbolo prima (') en 1,4' indica que C4 se encuentra en el segundo azúcar.
2. Enlace 1,6'. El carbono anomérico se enlaza al átomo de oxígeno de C6 del segundo azúcar.
3. Enlace 1,1'. El carbono anomérico del primer azúcar se enlaza a través de un átomo de oxígeno al carbono anomérico del segundo azúcar.
4. Enlace 1,2'. El carbono anomérico del primer azúcar se enlaza a través de un átomo de oxígeno al carbono unido al C6 del segundo azúcar.

1.2.2.1. Celobiosa: enlace glucosídico β -1,4'

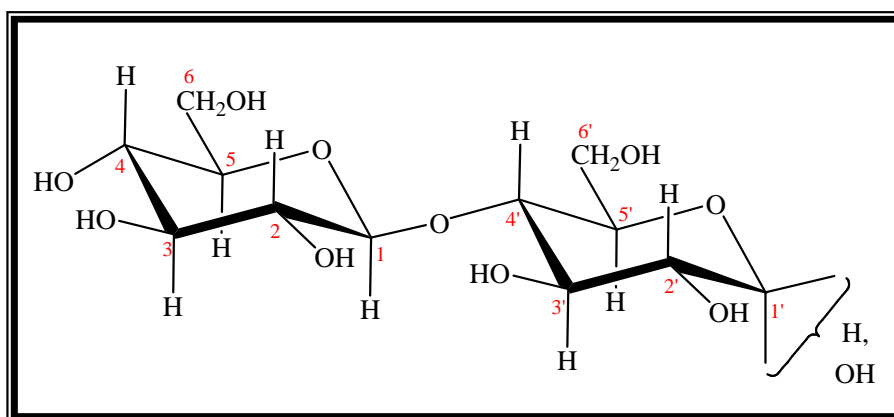


Figura 1.8. Estructuras de silla para las dos unidades de monosacáridos unidas a través de un enlace β -1,4' glucosídico que conforman a la molécula de celobiosa.

La celobiosa es un disacárido que consta de dos unidades de D-glucopiranososa y se obtiene por hidrólisis parcial de la celulosa. En este compuesto, el carbono anomérico de una unidad de glucosa está enlazado a través de una unión ecuatorial β carbono-oxígeno al C4 de otra unidad de glucosa. Este enlace β -1,4' de un acetal de glucosa se llama enlace β -1,4' glucosídico. Como se observa en la Figura 1.8, la celobiosa tiene un anillo hemiacetal libre (a la derecha), que está en equilibrio con su forma de cadena abierta, y

puede mutorrotar y formar los anómeros α y β , mientras que el anillo de la izquierda no puede mutorrotar. La estructura de este disacárido le confiere propiedades biológicas diferentes a las de otros disacáridos, ya que no puede ser digerida por los seres humanos y no puede ser fermentada por las levaduras [7-11].

1.2.2.2. Maltosa: enlace glucosídico α -1,4'

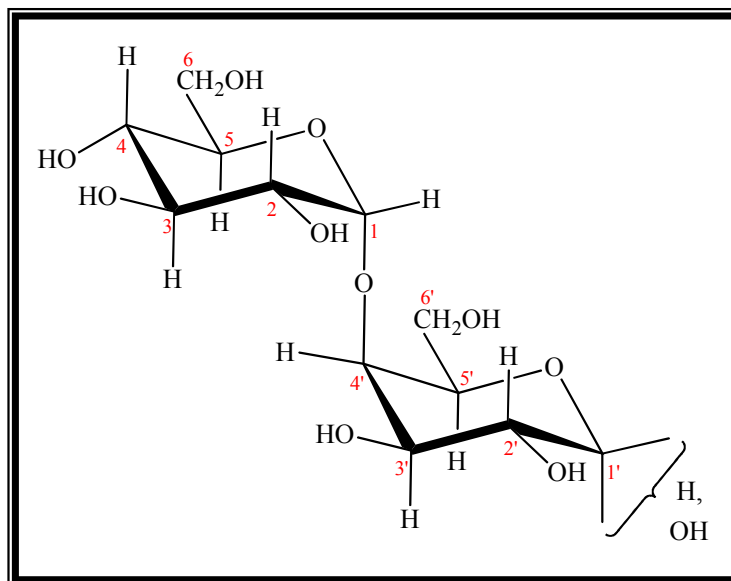


Figura 1.9. Estructuras de silla para las dos unidades de monosacáridos unidas a través de un enlace α -1,4' glucosídico que conforman a la molécula de maltosa.

La maltosa es un disacárido que consta de dos unidades de D-glucopiranososa y se obtiene cuando se trata almidón con cebada germinada o malta. Este proceso de malteado es el primer paso en la fabricación de la cerveza, que convierten los polisacáridos en disacáridos y monosacáridos que fermentan más fácilmente. La maltosa contiene un átomo de carbono anomérico de una unidad de glucosa que está enlazado a través de una unión ecuatorial α carbono-oxígeno al C4 de otra unidad de glucosa. Este enlace α -1,4' de un acetal de glucosa se llama enlace α -1,4' glucosídico [7-11].

Como se puede observar en la Figura 1.9, al igual que la celobiosa, este disacárido tiene un anillo hemiacetal libre (a la derecha), Este hemiacetal está en equilibrio con su forma de cadena abierta y mutorrota, y por lo tanto, puede existir en las formas anoméricas α o β [7-11].

1.2.2.3. Sacarosa: enlace glucosídico α -1, β -2'

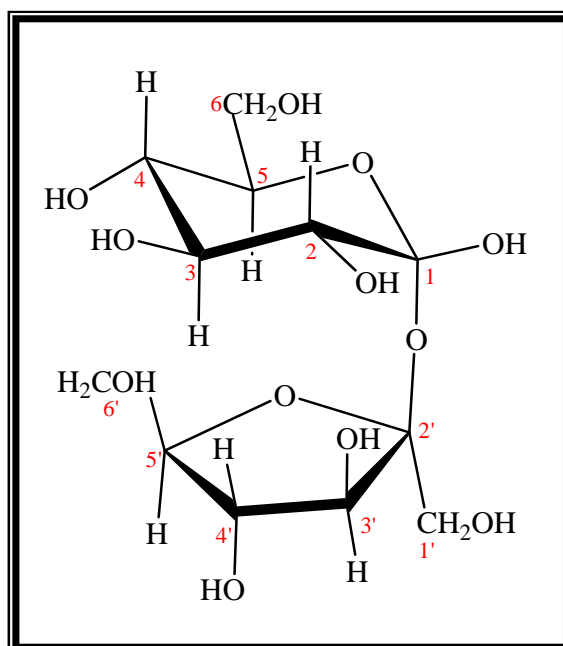


Figura 1.10. Estructuras de silla para las dos unidades de monosacáridos unidas a través de un enlace α -1, β -2, glucosídico que conforman a la molécula de sacarosa.

La sacarosa es el azúcar común de mesa, la cual es un disacárido compuesto de una unidad de glucopiranososa unida en el carbono anomérico C1 en la posición α a un átomo de oxígeno, que a su vez se une a una unidad de fructofuranosa en el carbono anomérico C2 en la posición β . Las dos unidades de monosacárido en la sacarosa están presentes como acetales o glicósidos. Ninguno de los anillos está en equilibrio con su aldehído o su cetona correspondiente, de modo que esta molécula no puede mutorrotar (véase la Figura 1.10).

Las enzimas llamadas invertasas hidrolizan la sacarosa, y se encuentran en las abejas y las levaduras, y específicamente hidrolizan al enlace β -D-fructofuranósido. La mezcla resultante de glucosa y fructosa se llama *azúcar invertido*, porque la hidrólisis convierte a la rotación positiva de la sacarosa [$+66.5^\circ$], en rotación negativa, que es el promedio de la de la glucosa [$+52.7^\circ$] y la de la fructosa [-92.4°]. La forma más común de azúcar invertido es la miel, que es una mezcla sobresaturada de glucosa y fructosa, como resultado de la hidrólisis de la sacarosa a través de la enzima invertasa de las abejas [7-11].

1.2.2.4. Lactosa: enlace glucosídico β -1,4'

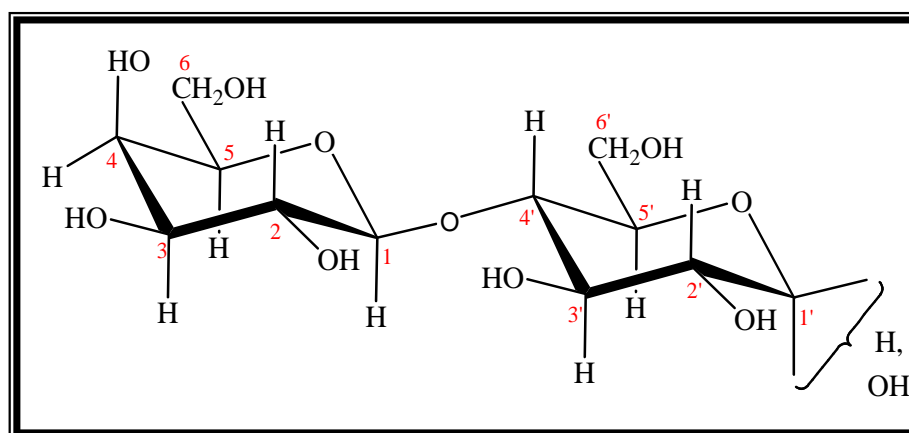


Figura 1.11. Estructuras de silla para las dos unidades de monosacáridos unidas a través de un enlace β -1,4' glucosídico que conforman a la molécula de lactosa.

La lactosa es un disacárido natural que se encuentra en la leche de los mamíferos, incluyendo vacas y seres humanos. Se utiliza con frecuencia en pastelería y en fórmulas comerciales de leche para bebés. Al igual que la celobiosa y la maltosa, presenta mutorrotación y es un glicósido con enlace β -1,4'. Sin embargo, a diferencia de los dos disacáridos anteriores, la lactosa contiene una unidad de galactopiranososa unida entre el C1 y el C4 de la glucopiranososa, a través de un enlace glucosídico- β (véase la Figura 1.11) [7-11].

1.2.3. Polisacáridos

Los polisacáridos son carbohidratos que contienen muchas unidades de monosacárido unidas por enlaces glucosídicos. Son un tipo de biopolímeros o polímeros naturales. En general, los polisacáridos que contienen entre tres y diez unidades de monosacáridos se les llaman oligosacáridos. Sin embargo, la mayor parte de los polisacáridos tienen cientos o miles de unidades simples de azúcares enlazados entre sí en largas cadenas poliméricas. Exceptuando la unidad aislada al extremo de la cadena, todos los átomos de carbono anoméricos de un polisacárido intervienen en enlaces glucosídicos de acetal. Por lo tanto, todos los polisacáridos no mutorrotan (véase la Figura 1.12). A esta clasificación pertenecen la celulosa, los almidones, la maltotriosa y su serie homóloga de unidades de glucopiranososa ascendiente, así como las ciclodextrinas [7-11].

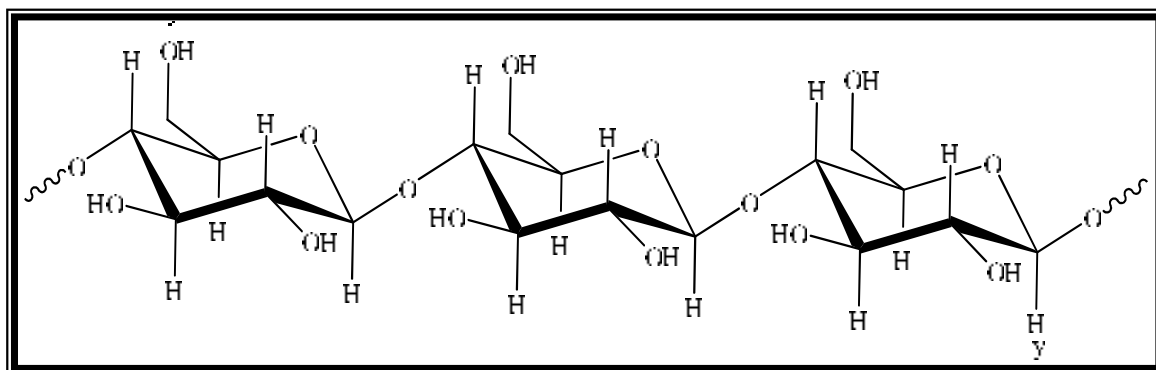


Figura 1.12. Estructuras de silla de varias unidades de glucopiranosas unidas a través de un enlace β -1,4' glucosídico que conforman al biopolímero de celulosa.

1.2.3.1. Maltotriosa: enlace α -1,4' glucosídico

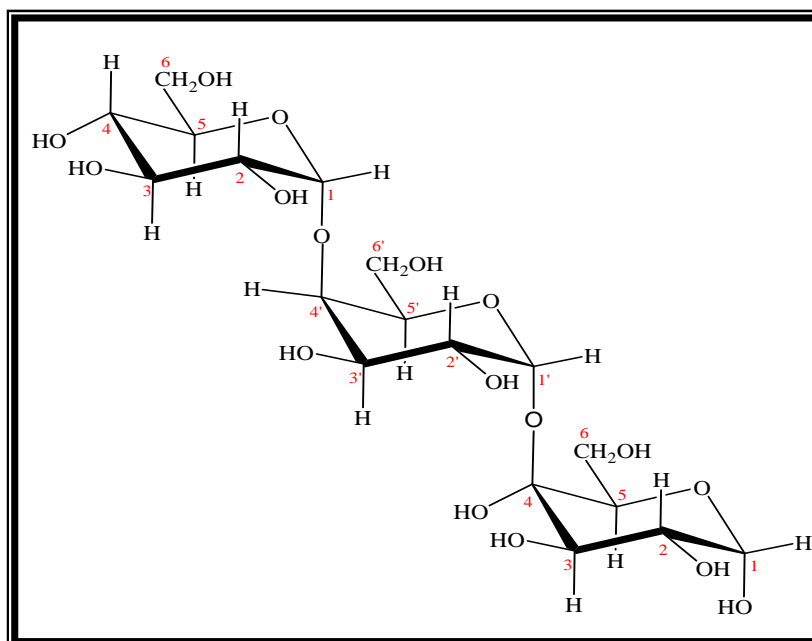


Figura 1.13. Estructuras de silla de tres unidades de glucopiranosas unidas a través de un enlace α -1,4' glucosídico que conforman a la molécula de maltotriosa.

La maltotriosa es un trisacárido que se obtiene a partir de la hidrólisis de la amilosa, debido a la acción de la enzima α -amilasa [7-13].

Este oligosacárido consta de tres unidades de D-glucopiranosas, cuyo átomo de carbono anomérico de una unidad de glucosa está enlazado a través de una unión ecuatorial α carbono-oxígeno al C4 de otra unidad de glucosa. Este enlace α -1,4' de un acetal de glucosa es un enlace α -1,4' glucosídico (véase la Figura 1.13).

1.2.3.2. Ciclodextrinas

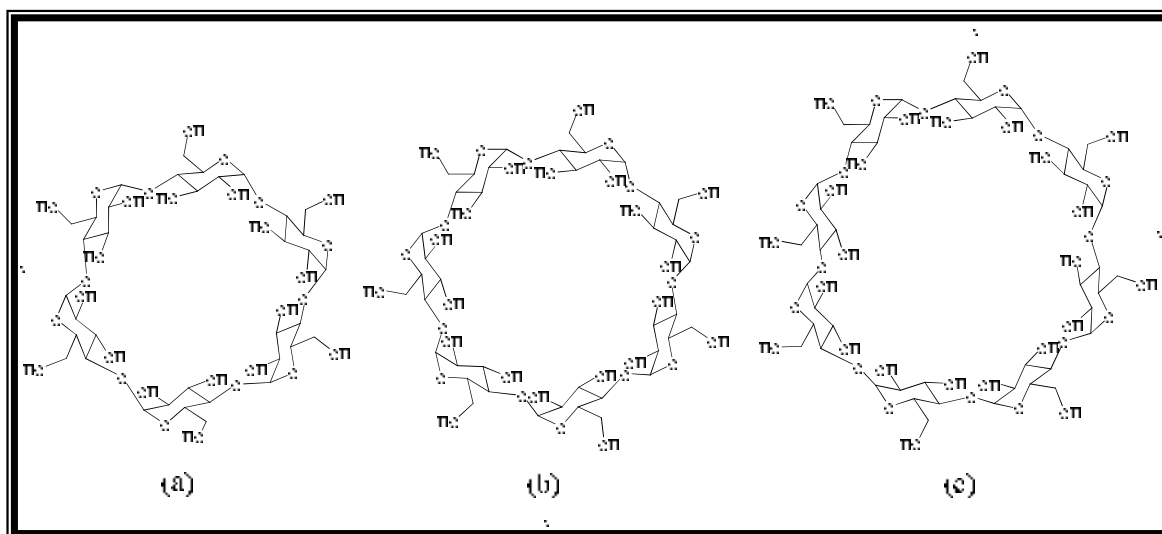


Figura 1.14. Estructuras de silla para varias unidades de glucopiranosas unidas a través de un enlace α -1,4' glucosídico que conforman a las moléculas de: (a) α -ciclodextrina; (b) β -ciclodextrina y (c) γ -ciclodextrina.

Las ciclodextrinas (CD) son oligosacáridos cíclicos derivados de la degradación del almidón por el efecto de la enzima *ciclodextrin glucosiltransferasa*, la cual es producida por microorganismos como el *Bacillus macerans* y el *Klebsiella oxitoca* [16-20]. Este tipo de polisacáridos se encuentran formados por anillos de α -D-glucopiranosas, cuya estructura se asemeja a la de un cono truncado. En la Figura 1.14 se muestran las estructuras de las tres ciclodextrinas nativas que destacan por sus aplicaciones, además de ser las más comunes y son la α , β y γ -ciclodextrina (con 6, 7 y 8 unidades de α -D-glucopiranosas, respectivamente), las cuales están unidas entre sí por enlaces α -1,4' glucosídicos. Las propiedades físicas de las ciclodextrinas se ven modificadas por el número de unidades de glucopiranosas, algunas de ellas se presentan en la Tabla I [16-20].

Como consecuencia de la presencia del enlace α -1,4' glucosídico y de la falta de rotación en torno a él, estos compuestos tienen forma toroidal cónica (véase la Figura 1.15), con las siguientes características: a) los grupos hidroxilo primarios en el C6 se encuentran orientados hacia el borde más estrecho del cono; b) los grupos hidroxilo secundarios en el C2 y C3 forman una cavidad delimitada por un anillo de átomos de hidrógeno; c) otro anillo está formado por los átomos de oxígeno de los enlaces glucosídicos y d) otro anillo está constituido por los átomos de hidrógeno unidos al C3. La estructura de las moléculas

de ciclodextrinas presenta una cavidad hidrofóbica con bordes hidrofílicos (véase la Figura 1.16). Una de las propiedades más importantes de este tipo de oligosacáridos es su capacidad para formar compuestos de inclusión con moléculas hidrofóbicas (como aromáticos y alifáticos), cuyo tamaño deberá ser el adecuado para entrar en su cavidad hidrofóbica, el cual queda definido por el número de unidades de glucopiranososa.

Las tres ciclodextrinas más comunes tienen una profundidad de 7.9 Å, mientras que los diámetros internos de la parte inferior a la superior van de (4.7 a 5.7) Å para la α -CD, de (6.0 a 7.8) Å para la β -CD, y de (7.5 a 9.5) Å para la γ -CD (véase la Figura 1.15). Sin embargo, existen otras ciclodextrinas de mayor tamaño. A partir de 9 unidades de glucopiranososa, son llamadas anillos largos de ciclodextrina y se han encontrado formadas por cientos de unidades de glucosa [16-20].

Tabla I. Propiedades de las ciclodextrinas más comunes [16,20].

Propiedad:	α -CD	β -CD	γ -CD
Unidades de glucopiranososa	6	7	8
Masa molar (g/mol)	972.844	1134.984	1297.125
Solubilidad a 298.15 K (g CD/100 mL H ₂ O)	14.5	1.85	23.2
Profundidad (Å)	7.9	7.9	7.9
Volumen de la cavidad (Å ³)	174	262	427
Rotación específica a 298.15 K	+150.5°	+162.5°	+177.4°
Temperatura normal de fusión (K)	551	571	540
pK_a a 298.15 K	12.33	12.20	12.08
Número de moléculas de agua en su cavidad	6	12	17
ΔH° disolución a 298.15 K (kJ/mol)	32.1	34.7	32.3
ΔS° disolución a 298.15 K (J/K mol)	57.7	48.9	61.4

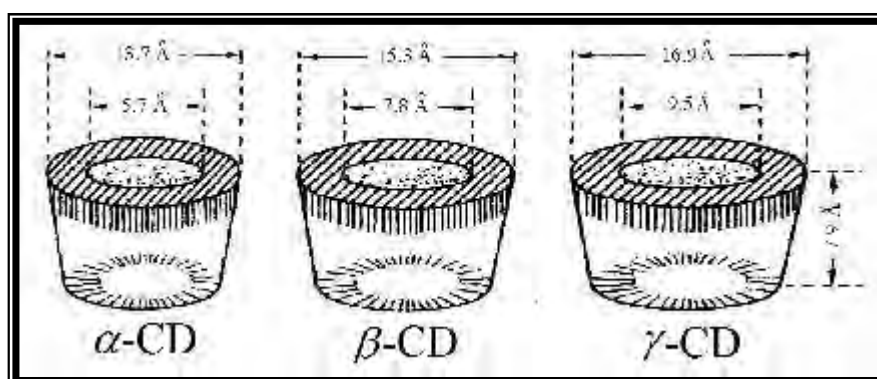


Figura 1.15. Tamaño y forma de las estructuras de las tres ciclodextrinas nativas comunes.

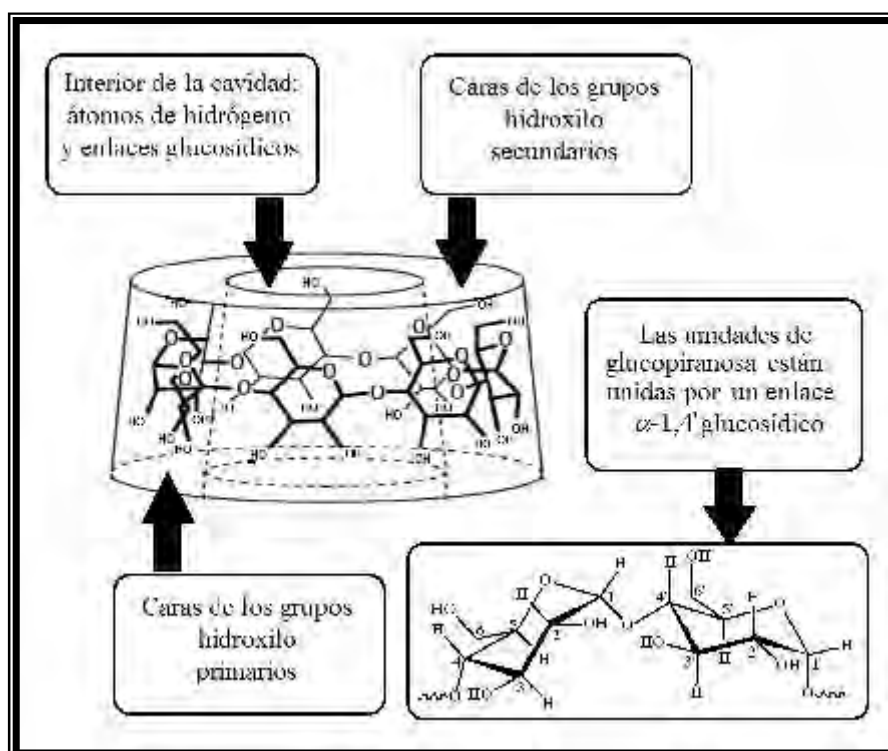


Figura 1.16. Distribución y orientación de los grupos hidroxilo en las ciclodextrinas.

Las ciclodextrinas cristalizan en agua como hidratos, conteniendo varias moléculas de agua en su estructura. La solubilidad de estos oligosacáridos depende de la temperatura y disminuye en disolventes orgánicos. La β -CD es la de menor solubilidad, asociada con la rigidez estructural debido a las interacciones presentes de los grupos hidroxilo unidos a los átomos de carbono en las posiciones C2 y C3. En la α -CD los grupos hidroxilo forman un cinturón de cuatro puentes de hidrógeno haciéndola más soluble en agua, ya que en su estructura una de las unidades de glucopiranososa se encuentra en una posición torcida. La γ -CD es de estructura no coplanar con mayor flexibilidad, y por consiguiente es la más soluble de las tres ciclodextrinas nativas [16-20].

1.3. CARACTERÍSTICAS Y PROPIEDADES DEL AGUA

El agua es una sustancia extraordinaria, anómala en casi todas sus propiedades fisicoquímicas. Esta sustancia constituye un ambiente altamente polar que afecta las interacciones intramoleculares e intermoleculares.

Tabla II. Propiedades fisicoquímicas del agua [21].

Propiedad:	Valor:
Temperatura normal de fusión (K)	273.15
Temperatura normal de ebullición (K)	373.15
Densidad del agua líquida a 273.15 K y 1 bar (g/cm ³)	0.99987
Densidad del agua sólida a 273.15 K y 1 bar (g/cm ³)	0.91670
Capacidad térmica molar del agua líquida a 298.15 K y 1 bar (J/K mol)	75.3
Entalpía molar de fusión a 273.15 K y 1 bar (kJ/mol)	6.01
Entalpía molar de evaporación a 373.15 K y 1 bar (kJ/mol)	40.79
Constante dieléctrica a 298.15 K y 1 bar	78.54
Momento dipolar (D)	1.82
Viscosidad a 293.15 K y 1 bar (N·s/m ²)	0.001
Tensión superficial a 293.15 K y 1 bar (N/m)	0.07275
Coefficiente de difusión a 298.15 K y 1 bar (m ² /s)	2.4 x 10 ⁻⁹

Se sabe que el origen de las propiedades fisicoquímicas únicas que presenta el agua como disolvente (véase la Tabla II), se encuentran en un pequeño volumen molar y en su gran capacidad para formar una extensa estructura intermolecular.

El arreglo estructural que posee el agua en el estado líquido, surge de la geometría tetraédrica que presentan las moléculas de agua. El oxígeno se encuentra en el centro del tetraedro, mientras que en los extremos se encuentran los hidrógenos y los dos pares de electrones libres, cuya estructura y diagrama de potencial electrostático creado con el programa PC Spartan, se muestra en la Figura 1.17 [21-23].

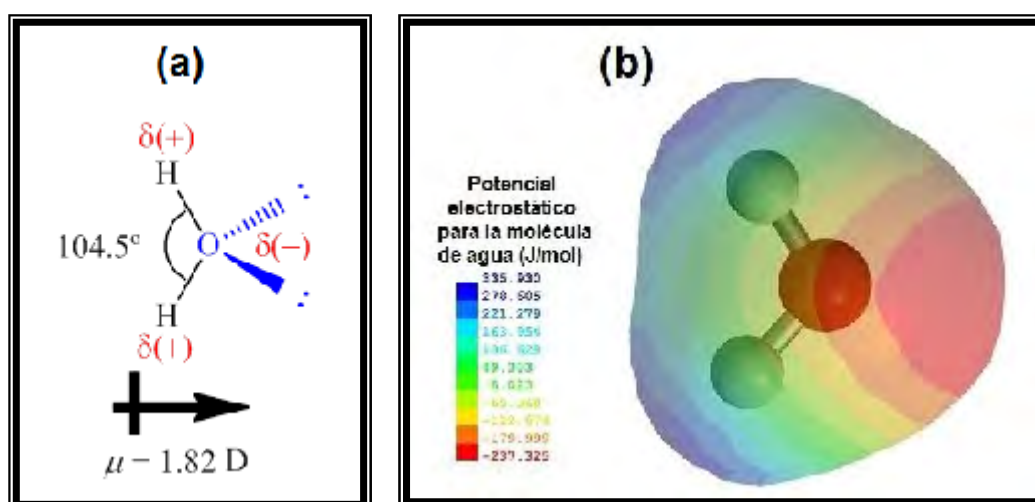


Figura 1.17. (a) Estructura química de la molécula de agua; (b) diagrama de potencial electrostático que muestra la distribución de la densidad electrónica en la molécula de agua: la región de color azul presenta menor densidad electrónica, mientras que la de color rojo mayor densidad electrónica.

La Figura 1.17 (a) muestra que en la molécula de agua se presenta una longitud del enlace O–H es de 0.958 \AA , mientras que el ángulo de enlace H–O–H es de 104.5° . En la Figura 1.17 (b) se observa que como el oxígeno es el átomo más electronegativo de la molécula, la densidad electrónica se concentra más en él (véase región de color rojo) que en los átomos de hidrógeno (véase región de color azul), lo que le confiere un momento dipolar de 1.82 D que permite que cada molécula de agua participe en la formación de cuatro puentes de hidrógeno en arreglos hexagonales [21-23].

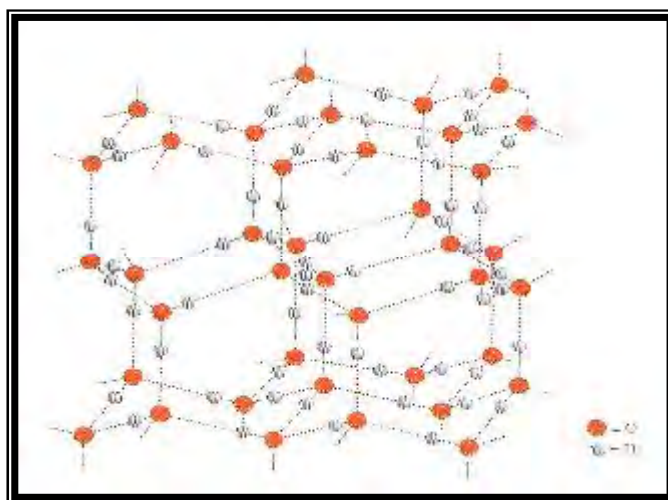


Figura 1.18. Estructura tridimensional del hielo I. Cada átomo de oxígeno está enlazado a cuatro átomos de hidrógeno. Los enlaces covalentes se muestran mediante líneas sólidas pequeñas y los puentes de hidrógeno más débiles por medio de las líneas largas punteadas entre el oxígeno y el hidrógeno. El espacio vacío en la estructura explica la baja densidad del hielo I.

El agua no es el único compuesto capaz de formar puentes de hidrógeno, sin embargo tiene la característica especial de formar agregados intermitentes. Estos agregados, junto con las moléculas monoméricas que se encuentran en los espacios intersticiales, se encuentran distribuidas de tal manera que dan origen a la estructura intermolecular del agua y son responsables de las propiedades peculiares que presenta. En comparación con otras moléculas dihidrogenadas formadas por elementos del mismo grupo de la tabla periódica al que pertenece el oxígeno (H_2S , H_2Se y H_2Te), el agua tiene una alta temperatura de fusión y ebullición, así como un amplio intervalo de temperatura en el cual se encuentra en estado líquido a presión atmosférica. Otras propiedades termodinámicas que hacen al agua un compuesto especial son [21]:

1. Posee una de las constantes dieléctricas más grandes entre todos los líquidos, lo que la convierte en un disolvente excelente de los compuestos iónicos, y su capacidad para formar puentes de hidrógeno le permite disolver carbohidratos, ácidos carboxílicos, alcoholes y aminas.
2. Su entalpía molar de vaporización es alta debido a la ruptura de los puentes de hidrógeno al pasar el agua líquida a vapor. Por ello la sudoración es un mecanismo eficaz para regular la temperatura corporal.
3. Su alta capacidad térmica le permite absorber una gran cantidad de calor para elevar su temperatura 1 K. Esta propiedad es importante porque permite regular la temperatura de una célula a partir del calor generado por los procesos metabólicos, además de que influye en el clima de todo el planeta Tierra.
4. Su entalpía molar de fusión, aunque no es excepcionalmente alta, ayuda a proteger al organismo contra el congelamiento.
5. Durante la fusión, las moléculas monómeras de agua líquida van ocupando los espacios vacíos en la red cristalina que queda de agua sólida, lo que provoca que la densidad del agua líquida sea mayor que la del agua sólida. Al aumentar la temperatura, se rompen más puentes de hidrógeno, pero al mismo tiempo aumenta la energía cinética de las moléculas. En consecuencia, quedan atrapadas más moléculas de agua, pero la elevada energía cinética disminuye la densidad porque las moléculas ocupan más volumen. Al principio, el atrapamiento de las moléculas monómeras de agua supera la expansión de volumen debida a la energía cinética, y en consecuencia, el valor de la densidad del agua líquida aumenta de 0°C a 4°C. Más allá de esta temperatura predomina la expansión, por lo que la densidad disminuye al aumentar la temperatura.
6. La interacción intermolecular fuerte debido a los puentes de hidrógeno, provoca que la tensión superficial del agua sea de las más altas. Esta propiedad obliga a que los organismos produzcan moléculas de tensoactivos naturales para disminuir la tensión superficial, que de otra manera inhibiría varios procesos biológicos.
7. La viscosidad del agua, a diferencia de muchas de sus propiedades, es comparable a la de muchos otros líquidos. Como la presencia de macromoléculas (por ejemplo proteínas o ácidos nucleicos) aumenta en forma apreciable la viscosidad de una disolución, el hecho de

que el agua no sea un fluido viscoso facilita el flujo de la sangre y la difusión de moléculas e iones en el medio.

Numerosos estudios de sus propiedades termodinámicas, cinéticas, espectroscópicas y de transporte muestran que la estructura del agua en estado líquido es semejante a la del hielo I (véase la Figura 1.18) [22], pero mucho más dinámica, ya que el arreglo de los puentes de hidrógeno cambia cada picosegundo. Se conocen 9 formas distintas de agua en estado sólido, cada una caracterizada por su estructura cristalina. El hielo I es la forma que toma el agua cuando se congela bajo condiciones normales (273.15 K y 1 atm), y cuyos puentes de hidrógeno pueden flexionarse y distorsionarse [22].

1.4. INTERACCIONES MOLECULARES

Cuando dos moléculas neutras se acercan entre sí, ocurren varias interacciones entre los electrones y los núcleos de una de ellas y los electrones y núcleos de la otra y generan energía potencial E_p . A una distancia muy grande, donde no hay interacción intermolecular, se puede establecer arbitrariamente que la energía potencial del sistema es cero. Cuando las moléculas se acercan entre sí, las atracciones intermoleculares superan a las repulsiones electrostáticas, y las moléculas son impulsadas una hacia la otra, y la energía potencial de la interacción es negativa. Esta tendencia continúa hasta que la energía potencial llega a un mínimo. Más allá de ese punto (esto es, cuando decrece más la separación) las fuerzas repulsivas predominan y la energía potencial aumenta (se vuelve más positiva). El comportamiento de la materia en fases condensadas (como en las disoluciones acuosas), depende del equilibrio entre las fuerzas de atracción y repulsión [21].

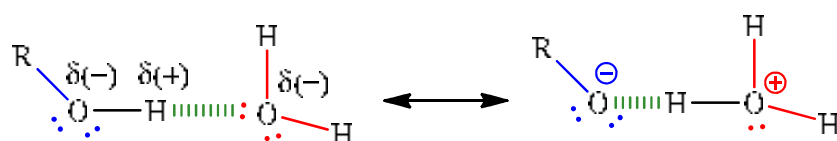
La fuerza F entre dos moléculas se relaciona con la energía potencial E_p mediante la ecuación:

$$F = -\frac{dE_p}{dr} \quad (1.1)$$

donde r es la distancia entre ellas. Existen diversos tipos de interacciones moleculares, pero aquí el texto se enfocará a las interacciones de puente de hidrógeno y a las interacciones hidrofóbicas, que son los dos tipos de interacciones moleculares que son el objeto de estudio de este trabajo.

1.4.1. Interacciones de puente de hidrógeno

La interacción intermolecular tipo puente de hidrógeno es un tipo especial de las interacciones dipolo-dipolo, el cual se forma entre el átomo de hidrógeno de un enlace polar y un par de electrones no compartido o libre de un átomo electronegativo como puede ser O, N o F de una molécula vecina. Es una interacción intermolecular de atracción que observa cierto carácter covalente, lo que implica que pueden presentarse las siguientes estructuras de resonancia [21-25]:



En este tipo de interacciones se tiene que distinguir entre el átomo donador del hidrógeno (aquel al que está unido covalentemente el hidrógeno o par donador H-A) y el aceptor B, que es al átomo de O, N o F al cual se va a enlazar dicho hidrógeno.

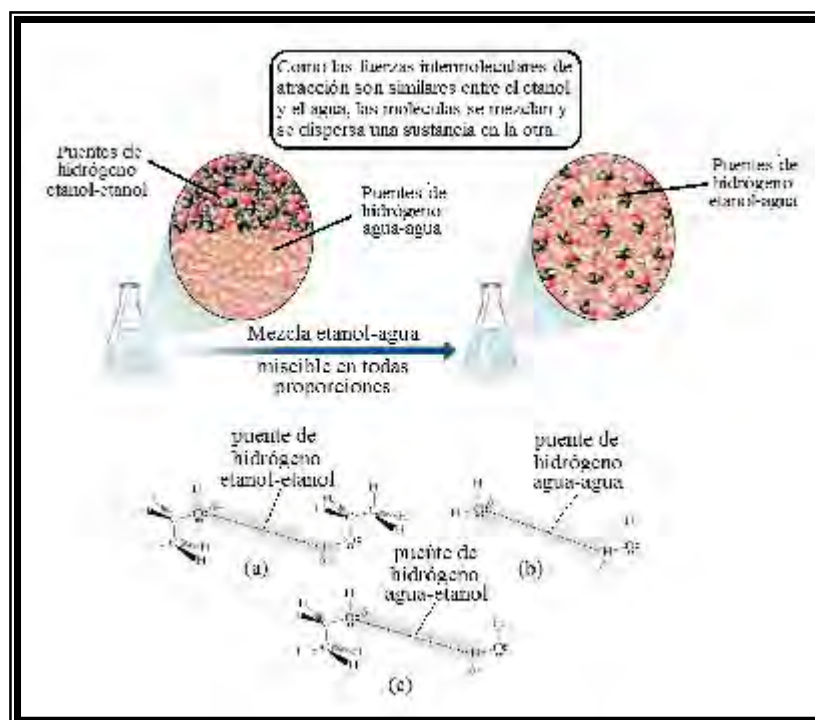


Figura 1.19. Formación de puente de hidrógeno en una disolución acuosa de agua-etanol: (a) interacciones soluto-soluto; (b) interacciones disolvente-disolvente y (c) interacciones soluto-disolvente.

Para el caso del par donador H–A, por ejemplo, en un enlace O–H está muy polarizado por la elevada electronegatividad del oxígeno y por el hecho de que el único protón del núcleo del hidrógeno atrae débilmente a los electrones del enlace.

En el caso de que el átomo electronegativo sea nitrógeno la situación es similar, aunque dada la menor electronegatividad del nitrógeno la polarización del enlace va a ser algo menor. Los grupos O–H y el N–H van a actuar como donadores de hidrógeno en el puente de hidrógeno. A pesar de la similitud química, el grupo S–H es un mal donador, debido a la baja electronegatividad del azufre.

El átomo aceptor del hidrógeno B, será aquel que sea electronegativo (otra vez oxígeno o nitrógeno) pero con la peculiaridad de que el hidrógeno se va a unir a un orbital ocupado por un par de electrones solitarios. Estos orbitales tienen una densidad de carga negativa alta, y por consiguiente, se pueden unir a la carga positiva del hidrógeno [21-25].

Cuando dos de este tipo de moléculas interactúan, lo hacen de manera específica y selectiva, colocándose las cargas parciales positivas del hidrógeno $\delta(+)$ unido a un átomo muy electronegativo de una molécula, opuesta a otra molécula que tiene un átomo electronegativo con pares de electrones no compartidos y por consiguiente, posee carga parcial negativa $\delta(-)$ (véase la Figura 1.19). Para que el puente de hidrógeno sea estable, el ángulo entre el átomo aceptor B y el par donador H–A, generalmente es de 180° . Algunas sustancias pueden formar puentes de hidrógeno intramoleculares, como es el caso de algunos tipos de proteínas [21].

La formación del puente de hidrógeno es un proceso exotérmico ($\Delta H < 0$), cuyas entalpías promedio de la formación del puente de hidrógeno van de $(-4$ a $-40)$ kJ/mol, las cuales pueden ser medidas calorimétricamente. Para la interacción O–H•••O, que puede presentarse en sistemas que contienen solutos polares como alcoholes o carbohidratos es de aproximadamente $\Delta H = -20$ kJ/mol, la cual es significativamente mayor que la interacción intermolecular dipolo-dipolo. Por su parte la entropía total del sistema disminuye ($\Delta S < 0$), debido a que las fuertes interacciones agua-soluto polar provocan que el agua se estructure y en consecuencia, este proceso es altamente favorable ($\Delta G < 0$).

La longitud del enlace O–H es de 0.958 \AA , mientras que la del puente de hidrógeno H•••O varía entre $(1.5$ a $2.0) \text{ \AA}$. Por esta razón, este tipo de enlace constituye una poderosa fuerza que determina la estructura, la estabilidad y las propiedades de muchos compuestos,

como es el caso de las proteínas, ya que los puentes de hidrógeno intermoleculares formados entre los grupos $>C=O$ y $>N-H$ de una cadena de polipéptido, causan la formación de la hélice α . Por su parte, los puentes de hidrógeno intermoleculares entre dos cadenas de polipéptido causan la formación de estructuras de la lámina plegada β [21].

Uno de los resultados más espectaculares de su presencia es que para separar las moléculas enlazadas por puentes de hidrógeno, se tiene que suministrar mayor cantidad de energía que a moléculas de tamaño y propiedades similares que no presentan puentes de hidrógeno. Como consecuencia de este comportamiento, la asociación intermolecular debida a la formación de puentes de hidrógeno, provoca que la presión de vapor en líquidos y disoluciones sea menor de la esperada, además de mostrar puntos de ebullición y fusión más altos que los observados en moléculas análogas que no son capaces de formar puentes de hidrógeno [21,25].

1.4.2. Interacciones hidrofóbicas

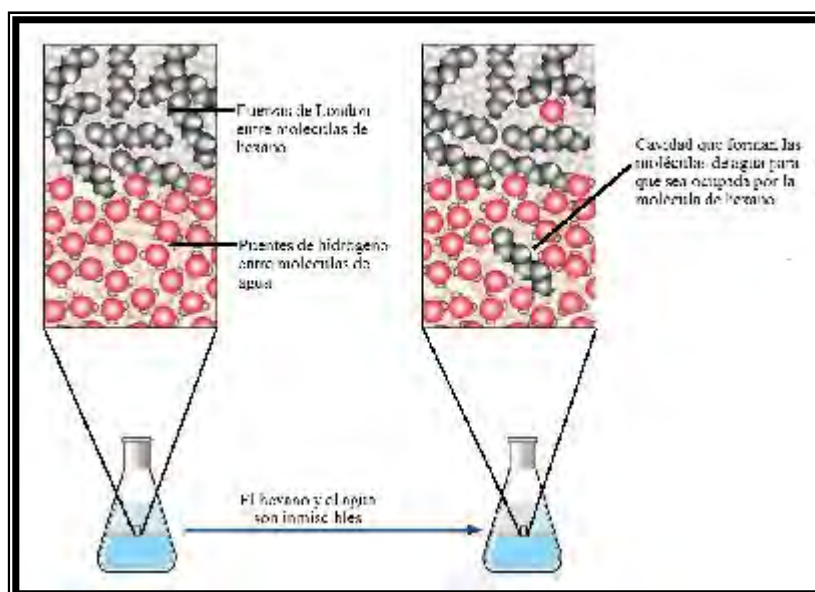


Figura 1.20. Formación de la cavidad por parte de las moléculas de agua para albergar a la molécula no polar de hexano debido a la interacción hidrofóbica.

La interacción intermolecular hidrofóbica se lleva a cabo cuando especies químicas no polares son inducidas por el disolvente (agua) a asociarse a través de interacciones no covalentes (fuerzas de London) para minimizar sus contactos con el agua, produciendo un ordenamiento local en el ambiente acuoso. El proceso que causa las interacciones

hidrofóbicas ha sido nombrado *hidratación hidrofóbica*, y se refiere a la manera en que un soluto no polar afecta en su vecindad inmediata a la estructura local del agua, es decir, la presencia de un soluto no polar modifica la orientación y la posición espacial de las moléculas de agua vecinas al soluto no polar, respecto a las moléculas de agua que se encuentran más alejadas del soluto, y se dice que estas moléculas de agua en la primera capa de hidratación se encuentran alteradas (véase la Figura 1.20).

Cuando las moléculas no polares entran al medio acuoso, deben romperse algunos puentes de hidrógeno para hacer espacio o crear una cavidad para que sean ocupadas por las moléculas de soluto. Esta parte de la interacción es endotérmica ($\Delta H > 0$), porque los puentes de hidrógeno que se rompen son mucho más fuertes que las interacciones dipolo-dipolo inducido y de dispersión. Cada molécula de soluto queda atrapada en una estructura de jaula de moléculas de agua unidas por puentes de hidrógeno, llamado clatrato (véase la Figura 1.21) [22].

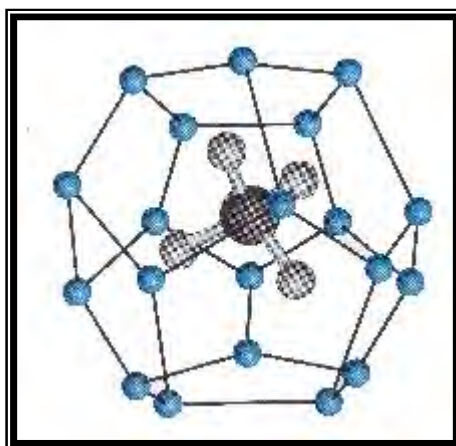


Figura 1.21. Estructura del clatrato de metano. La molécula de metano se encuentra encerrada en una jaula de moléculas de agua, unidas por puentes de hidrógeno. Cada esfera azul representa una molécula de agua.

La formación del clatrato tiene dos consecuencias importantes: la primera es que los puentes de hidrógeno recién formados (proceso exotérmico $\Delta H < 0$) pueden compensar en parte, o totalmente, los puentes de hidrógeno que se rompieron al principio para formar la cavidad. Esto explica por qué ΔH es negativa, positiva o cero en el proceso total, la cual tiene un orden de magnitud entre 3 y 10 kJ/mol [11]. Además, como la estructura de jaula es muy ordenada, se produce una disminución apreciable de entropía, que supera con mucho el aumento de entropía debido a la mezcla de las moléculas de soluto y agua, y por

ello el ΔS total es negativo. Entonces, la inmiscibilidad de las moléculas no polares y el agua, o la interacción hidrofóbica, está impulsada por la entropía y no por la entalpía.

La interacción hidrofóbica juega un papel importante sobre la estructura de las proteínas. Cuando la cadena de polipéptido de una proteína se dobla y forma una estructura tridimensional en disolución, los aminoácidos no polares (como glicina, alanina, leucina, isoleucina, proplina fenilalanina y valina), se sitúan en el interior de la macromolécula y tienen poco o ningún contacto con el agua, mientras que los aminoácidos polares (como ácido aspártico, ácido glutámico, arginina y lisina), se encuentran predominantemente en el exterior. La interacción hidrofóbica provoca que las moléculas no polares se unan en una sola cavidad para reducir las interacciones desfavorables con el agua, al disminuir el área de la superficie. Esto destruye parte de la estructura del agua y causa un aumento de la entropía ($\Delta S > 0$) y en consecuencia, una disminución de la energía de Gibbs ($\Delta G < 0$). Además, la entalpía aumenta ($\Delta H > 0$) porque se rompen algunos de los puentes de hidrógeno en las estructuras originales. De igual modo, la agregación de moléculas anfifílicas en micelas, la formación de membranas biológicas y el plegamiento y asociación de proteínas [21].

2. DESARROLLO DEL MODELO DE DOS EQUILIBRIOS QUÍMICOS EN LA PRIMERA CAPA DE HIDRATACIÓN

2.1. CONTRIBUCIONES A LA VARIACIÓN DE LA ENERGÍA DE GIBBS DE UNA DISOLUCIÓN

La variación de la energía de Gibbs de una disolución ($\Delta_{sol}G^\infty$), en donde se lleva a cabo un proceso en el cual el soluto es transferido del estado puro al agua a dilución infinita, puede considerarse compuesto por tres contribuciones [26]:

$$\Delta_{sol}G^\infty = \Delta G^{comb} + \Delta G^{int} + \Delta G^{pH,alt} \quad (2.1)$$

en donde están considerados los efectos combinatorios (ΔG^{comb}), las interacciones moleculares (ΔG^{int}) y la formación de puentes de hidrógeno (pH) entre las moléculas de agua y los grupos polares del soluto, así como la alteración de la estructura de las moléculas de agua que rodea al soluto debido a la interacción hidrofóbica con grupos no polares del soluto (alt), ambos en la primera capa de solvatación ($\Delta G^{pH,alt}$). Las tres contribuciones dependen de la geometría molecular de las especies involucradas.

Denotando al soluto como el componente 1 y al disolvente (agua) como el componente 2, entonces ΔG^{comb} y ΔG^{int} se expresan como [26]:

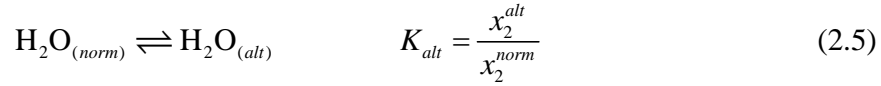
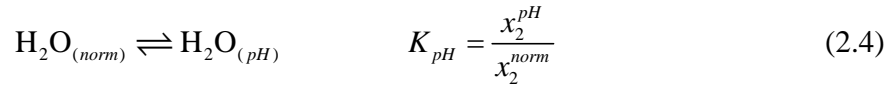
$$\Delta G^{comb} = RT \left(1 + \ln \frac{R_1}{R_2 x_2} - \frac{R_1}{R_2 x_2} \right) \quad (2.2)$$

$$\Delta G^{int} = Q_1 \Delta_{12} \quad (2.3)$$

donde x_2 es la fracción molar del disolvente en la capa de hidratación, R_1 y R_2 son parámetros geométricos del volumen para el soluto y el disolvente respectivamente, Q_1 es un parámetro geométrico de superficie para el soluto, Δ_{12} representa la energía intercambiada entre el soluto y el disolvente. El modelado termodinámico de la contribución de $\Delta G^{pH,alt}$ se describirá detalladamente en la siguiente sección.

2.2. DESCRIPCIÓN DEL MODELO

La contribución de $\Delta G^{pH,alt}$ se modela partiendo de la idea básica de asumir que las moléculas de agua que se ubican en la capa de solvatación que rodean al soluto (agua normal) $H_2O_{(norm)}$, algunas de ellas se encuentran formando puente de hidrógeno con grupos polares del soluto $H_2O_{(pH)}$, o bien, se encuentran alteradas por la presencia de grupos no polares del soluto $H_2O_{(alt)}$, de tal manera que se pueden definir las siguientes constantes de equilibrio:



donde K_{pH} es la constante de equilibrio de formación de puente de hidrógeno, K_{alt} es la constante de equilibrio de alteración, x_2^{pH} es la fracción mol de las moléculas de agua que forman puente de hidrógeno, x_2^{alt} es la fracción mol de las moléculas de agua alteradas, mientras que x_2^{norm} es la fracción mol de las moléculas de agua que permanecen inalteradas o normales. Para la primera capa de solvatación, la relación entre x_2^{pH} , x_2^{alt} y x_2^{norm} es:

$$x_2 = x_2^{pH} + x_2^{alt} + x_2^{norm} \quad (2.6)$$

donde x_2 corresponde a la fracción mol de moléculas de agua total que se encuentra en la capa de solvatación, que será igual a la composición de agua en la disolución. Al combinar la ecuación (2.6) con las ecuaciones (2.4) y (2.5), se pueden definir x_2^{pH} , x_2^{alt} y x_2^{norm} en términos de x_2 y de las constantes de equilibrio K_{pH} y K_{alt} :

$$x_2^{pH} = x_2 \frac{K_{pH}}{1 + K_{alt} + K_{pH}} \quad (2.7)$$

$$x_2^{alt} = x_2 \frac{K_{alt}}{1 + K_{alt} + K_{pH}} \quad (2.8)$$

$$x_2^{norm} = x_2 \frac{1}{1 + K_{alt} + K_{pH}} \quad (2.9)$$

La deducción de las ecuaciones (2.7), (2.8) y (2.9) se presenta en el Apéndice B. Por lo tanto, el cambio total de la energía de Gibbs debido a los procesos de formación de puentes de hidrógeno y a la alteración que experimentan las moléculas de agua en la primera capa de solvatación es:

$$\Delta G^{pH,alt} = n_2^{pH} \Delta G_{pH}^0 + n_2^{alt} \Delta G_{alt}^0 + n \left[G(x_2^{pH}, x_2^{alt}) - G(x_2^{pH} = 0, x_2^{alt} = 0) \right] \quad (2.10)$$

Cuando se alcanza el equilibrio en el estado final, se tienen moléculas de agua formando puentes de hidrógeno x_2^{pH} , alteradas x_2^{alt} y normales x_2^{norm} en la primera capa de solvatación, y la energía de Gibbs se define a través de reglas de mezclado, considerando que la disolución líquida se comporta idealmente:

$$G(x_2^{pH}, x_2^{alt}) = RT \left(x_2^{pH} \ln x_2^{pH} + x_2^{alt} \ln x_2^{alt} + x_2^{norm} \ln x_2^{norm} \right) \quad (2.11)$$

En el estado inicial, las moléculas de agua en la primera capa de solvatación que rodea al soluto no se encuentran formando algún tipo de interacción, y por lo tanto $x_2^{pH} = 0$ y $x_2^{alt} = 0$, y entonces, de acuerdo con la ecuación (2.6):

$$x_2^{norm} = x_2 \quad (2.12)$$

Al aplicar esta condición a la ecuación (2.11), la energía de Gibbs se define como:

$$G(x_2^{pH} = 0, x_2^{alt} = 0) = RT \left(x_2^{norm} \ln x_2^{norm} \right) \quad (2.13)$$

Sustituyendo la ecuación (2.12) en la (2.13):

$$G(x_2^{pH} = 0, x_2^{alt} = 0) = x_2 RT \ln x_2 \quad (2.14)$$

Al sustituir las ecuaciones (2.11) y (2.14) en la ecuación (2.10) se obtiene:

$$\Delta G^{pH,alt} = n_2^{pH} \Delta G_{pH}^0 + n_2^{alt} \Delta G_{alt}^0 + n \left[RT(x_2^{pH} \ln x_2^{pH} + x_2^{alt} \ln x_2^{alt} + x_2^{norm} \ln x_2^{norm}) - x_2 RT \ln x_2 \right] \quad (2.15)$$

De acuerdo con la termodinámica clásica, la relación entre la constante de equilibrio y la variación de la energía de Gibbs estándar [27-29] puede aplicarse para el proceso de formación de puente de hidrógeno y la alteración de las moléculas de agua, y entonces:

$$\Delta G_{pH}^0 = -RT \ln K_{pH} \quad (2.16)$$

$$\Delta G_{alt}^0 = -RT \ln K_{alt} \quad (2.17)$$

Sustituyendo las ecuaciones (2.16) y (2.17) en la ecuación (2.15):

$$\begin{aligned} \Delta G^{pH,alt} = & -n_2^{pH} RT \ln K_{pH} - n_2^{alt} RT \ln K_{alt} + \\ & + n \left[RT(x_2^{pH} \ln x_2^{pH} + x_2^{alt} \ln x_2^{alt} + x_2^{norm} \ln x_2^{norm}) - x_2 RT \ln x_2 \right] \end{aligned} \quad (2.18)$$

De acuerdo con las ecuaciones (2.7), (2.8) y (2.9), las fracciones mol x_2^{pH} , x_2^{alt} y x_2^{norm} pueden escribirse en términos de x_2 y de las constantes de equilibrio K_{pH} y K_{alt} . Realizando el álgebra correspondiente, la ecuación (2.18) se transforma en:

$$\Delta G^{pH,alt} = -n_2 RT \ln(1 + K_{alt} + K_{pH}) \quad (2.19)$$

De acuerdo con la Ref. [26], la cantidad de sustancia total de moléculas de agua que rodean al soluto en la primera capa de solvatación, se encuentra relacionada con los parámetros geométricos de superficie Q_1 de los solutos y el área proyectada sobre la superficie del soluto que ocupa una molécula de agua \bar{Q}_2 a través de la siguiente ecuación:

$$n_2 = \frac{Q_1}{\bar{Q}_2} \quad (2.20)$$

donde $\bar{Q}_2 = 0.109$ [26]. Sustituyendo la ecuación (2.20) en la (2.19), se obtiene:

$$\Delta G^{pH,alt} = -\frac{Q_1}{\bar{Q}_2} RT \ln(1 + K_{alt} + K_{pH}) \quad (2.21)$$

La deducción detallada de la ecuación (2.21) se muestra en el Apéndice B. Al sustituir las ecuaciones (2.3), (2.4) y (2.21) en la ecuación (2.2), la expresión de la energía de Gibbs de la disolución a dilución infinita se transforma en:

$$\Delta_{sol} G^\infty = RT \left(1 + \ln \frac{R_1}{R_2 x_2} - \frac{R_1}{R_2 x_2} \right) + Q_1 \Delta_{12} - \frac{Q_1}{\bar{Q}_2} RT \ln(1 + K_{alt} + K_{pH}) \quad (2.22)$$

2.3. OBTENCIÓN DE LA EXPRESIÓN DE $\Delta_{sol} C_p$

El cambio en capacidad térmica de la disolución a dilución infinita $\Delta_{sol} C_p$, la cual se encuentra relacionada con $\Delta_{sol} G^\infty$ a partir de la siguiente expresión [26,30]:

$$\Delta_{sol} C_p = \left(\frac{\partial \Delta_{sol} H^\infty}{\partial T} \right)_P = -T \left(\frac{\partial^2 \Delta_{sol} G^\infty}{\partial T^2} \right)_P \quad (2.23)$$

$$\text{o bien} \quad \Delta_{sol}C_p = -T \left[\left(\frac{\partial^2 \Delta G^{comb}}{\partial T^2} \right)_p + \left(\frac{\partial^2 \Delta G^{int}}{\partial T^2} \right)_p + \left(\frac{\partial^2 \Delta G^{pH,alt}}{\partial T^2} \right)_p \right] \quad (2.24)$$

Al nivel actual de desarrollo del modelo [26], ΔG^{comb} es una función lineal de T (véase la ecuación (2.2)), mientras que de acuerdo con la ecuación (2.3), Δ_{12} es independiente de T , y por lo tanto, ΔG^{int} también lo será. Entonces:

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G^{comb}}{\partial T^2} \right)_p = 0 \quad (2.25)$$

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G^{int}}{\partial T^2} \right)_p = 0 \quad (2.26)$$

Por lo tanto, la única contribución a $\Delta_{sol}C_p$ proviene de $\Delta G^{pH,alt}$, esto es:

$$\Delta_{sol}C_p = -T \left(\frac{\partial^2 \Delta G^{pH,alt}}{\partial T^2} \right)_p \quad (2.27)$$

El modelo termodinámico original que resultó a partir de la ecuación (2.27), fue construido considerando un sólo equilibrio químico en la primera capa de solvatación y aplicable para solutos no polares, el cual es el modelo del equilibrio químico para la primera capa de solvatación (HSCE por sus siglas en inglés) [23,26]. Esto presentaba una desventaja porque el modelado termodinámico que se pretende aplicar en este trabajo es para solutos que poseen grupos no polares (que pueden interactuar hidrofólicamente con el agua), y grupos polares (que pueden formar puente de hidrógeno con el agua). Por esta razón, en este trabajo se desarrolló una extensión del modelo HSCE para aplicarlo a solutos con grupos polares y no polares.

Al aplicar la ecuación (2.27) a la (2.21), la ecuación resultante es:

$$\Delta_{sol}C_p(T) = \frac{Q_1}{Q_2} \frac{1}{RT^2} \left[\frac{K_{pH}(\Delta H_{pH})^2 + K_{alt}(\Delta H_{alt})^2 + (\Delta H_{pH} - \Delta H_{alt})^2 K_{pH}K_{alt}}{(1 + K_{pH} + K_{alt})^2} \right] \quad (2.28)$$

La deducción detallada de la ecuación (2.28) se presenta en el Apéndice C.

La dependencia de las constantes de equilibrio K_{pH} y K_{alt} con la temperatura quedan descritas con la ecuación integrada de van't Hoff, asumiendo que ΔH es independiente de la temperatura (véase Apéndice C) [27-29]:

$$\ln K_{pH} = \ln K_{pH}^0 - \frac{\Delta H_{pH}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \quad (2.29)$$

$$\ln K_{alt} = \ln K_{alt}^0 - \frac{\Delta H_{alt}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \quad (2.30)$$

donde ΔH_{pH} es la entalpía de formación de puente de hidrógeno entre las moléculas de agua y el soluto, ΔH_{alt} es la entalpía de la alteración que sufren las moléculas de agua debido a la interacción hidrofóbica con el soluto, mientras que K_{pH}^0 y K_{alt}^0 son las constantes de equilibrio de formación de puente de hidrógeno y alteración a la temperatura de referencia T_0 que corresponde a 298.15 K. Cabe mencionar que utilizar ΔH_{pH} y ΔH_{alt} como funciones que dependen de la temperatura ($\Delta C_{p,pH} \neq 0$ y $\Delta C_{p,alt} \neq 0$), introduciría al menos dos parámetros ajustables adicionales (asumiendo que $\Delta H(T) = A + BT$ para ambos equilibrios). Además, el número de datos disponibles particularmente para solutos no polares no parece justificar el aumento en el número de parámetros ajustables sin perder el significado físico de los mismos.

Usando el método UNIFAC (Universal Functional Activity Coefficient) [31-34], los datos de los parámetros geométricos de superficie Q_i , fueron calculados para cada soluto y para el agua, empleando la siguiente ecuación:

$$Q_i = \sum_k v_k^{(i)} Q_k \quad (2.31)$$

donde $v_k^{(i)}$ es un entero que corresponde al número de grupos funcionales k en la molécula i , mientras que Q_k es el parámetro geométrico de superficie propio del grupo funcional k . Los datos de Q_k son obtenidos como se informa en las Refs. [31-33], a partir del cociente de las áreas superficiales de van der Waals de cada grupo funcional A_k^w y el área superficial externa del grupo $-\text{CH}_2$, la cual se toma como referencia $A_{ref}^w = 2.50 \times 10^5 \text{ m}^2/\text{mol}$.

Los datos de los parámetros geométricos de superficie Q_i de los solutos estudiados en este trabajo y del agua se informan en la Tabla III.

Tabla III. Parámetros geométricos de área superficial de los solutos estudiados [31-33].

Sustancia:	Q_i	Sustancia:	Q_i
agua	1.400	β -fructosa	4.182
etanol	2.588	D-ribosa	3.642
1-propanol	3.128	metil-D-ribosa	4.288
2-propanol	3.124	2-desoxi-D-ribosa	3.200
1-butanol	3.668	α -D-manosa	4.312
2-butanol	3.664	α -D-galactosa	4.312
isobutanol	3.664	N-acetil-D-glucosamina	5.666
terbutanol	3.744	celobiosa	8.940
etanodiol	5.480	α -lactosa monohidratada	8.940
1,2-propanodiol	4.016	maltosa monohidratada	8.940
1,3-propanodiol	4.020	sacarosa	9.252
α -D-glucosa	4.312	maltotriosa	13.568
metil- α -D-glucosa	4.958	α -ciclodextrina	27.768
2-desoxi-D-glucosa	3.870	β -ciclodextrina	32.396
α -D-xilosa	3.330	γ -ciclodextrina	37.024
benceno	2.400	tolueno	2.968

Empleando las ecuaciones (2.28), (2.29) y (2.30) se pueden ajustar a los datos experimentales de $\Delta_{sol}C_p(T)$, obtenidos experimentalmente, cuya definición y contribuciones se discutirán en la siguiente sección.

Es importante mencionar que ΔH^o_{alt} , ΔH^o_{pH} , K^0_{alt} y K^0_{pH} son los parámetros ajustables del modelo y que se refieren al comportamiento del agua en la vecindad de las zonas hidrofóbicas e hidrofílicas de los solutos, y que no se refieren al comportamiento de los solutos en sí mismos.

2.4. CONTRIBUCIONES A $\Delta_{sol}C_p$

El cambio de la capacidad térmica isobárica molar a dilución infinita que experimenta el soluto $\Delta_{sol}C_p$, puede calcularse como la diferencia entre la capacidad térmica isobárica molar aparente a dilución infinita del soluto $C_{p,\phi}^\infty$ y la capacidad térmica isobárica molar del soluto en su estado puro $C_{p,m}$, esto es [35]:

$$\Delta_{sol}C_p(T) = C_{p,\phi}^\infty(T) - C_{p,m}(T) \quad (2.32)$$

La capacidad térmica isobárica molar aparente a dilución infinita del soluto $C_{p,\phi}^\infty$ se encuentra relacionada con la capacidad térmica molar isobárica aparente de disoluciones acuosas $C_{p,\phi}$ a distintas concentraciones molales m_s , empleando la siguiente ecuación [36]:

$$C_{p,\phi} = b_c m_s + C_{p,\phi}^{\infty} \quad (2.33)$$

La capacidad térmica isobárica molar aparente a dilución infinita del soluto $C_{p,\phi}^{\infty}$ corresponde al valor de la ordenada al origen, cuando la concentración molal del soluto tiende a cero ($m_s \rightarrow 0$). Tomando este límite, se eliminan las contribuciones a la capacidad térmica de la disolución debido a las interacciones soluto-soluto.

La capacidad térmica de una solución binaria que contiene a un soluto y a un disolvente puede expresarse como:

$$C_{p,s} = n_1 C_{p,\phi} + n_2 C_{p,m2} \quad (2.34)$$

La capacidad térmica molar aparente del soluto $C_{p,\phi}$ se obtiene al sustraer la contribución del disolvente puro ($n_2 C_{p,m2}$) a la de la solución ($C_{p,s}$), por mol de soluto. De la ecuación (2.34), despejando la magnitud de la capacidad térmica molar aparente del soluto $C_{p,\phi}$ se obtiene:

$$C_{p,\phi} = \frac{C_{p,s} - n_2 C_{p,m2}}{n_1} \quad (2.35)$$

Al dividir la expresión anterior entre la cantidad de sustancia total de la disolución (n), la ecuación (2.35) se transforma en [36]:

$$C_{p,\phi} = \frac{C_{p,m,s} - x_2 C_{p,m2}}{x_1} \quad (2.36)$$

La ecuación (2.36) puede transformarse en términos de la capacidad térmica isobárica específica de la disolución $c_{p,s}$, la capacidad térmica isobárica específica del agua (disolvente) y la concentración molal de la disolución m_s [37]:

$$C_{p,\phi}(T, m) = M_1 c_{p,s}(T, m) + \frac{1000 [c_{p,s}(T, m) - c_{p,2}(T)]}{m_s} \quad (2.37)$$

OBJETIVOS

Objetivo General:

- Medición, modelaje e interpretación de las capacidades térmicas isobáricas molares aparentes de una serie de disoluciones acuosas de -mono, -di, -tri y oligosacáridos, como función de la temperatura y la composición.

Objetivos Particulares:

- Obtener los valores de las capacidades térmicas isobáricas molares para la serie de sacáridos en estado sólido así como las capacidades térmicas isobáricas molares y densidades de las disoluciones acuosas de la serie de sacáridos en el intervalo de temperatura (288.15 a 348.15) K. A partir de estos valores, obtener las propiedades termodinámicas que describen la hidratación de estos azúcares.
- Generar un modelo para describir los resultados obtenidos.
- Interpretar los resultados en términos de distintas contribuciones a la capacidad térmica isobárica tales como la hidrofobicidad y de la formación/destrucción de puentes de hidrógeno.

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.1. SUSTANCIAS EMPLEADAS

Casi todos los sacáridos utilizados fueron productos de Aldrich Chemical Company, excepto la celobiosa, que fue comprada en Fluka. El cloruro de sodio (NaCl) fue adquirido en J. T. Baker, mientras que el agua que se utilizó como sustancia de referencia y para preparar las disoluciones acuosas de NaCl (referencia) y de los sacáridos, fue destilada en un destilador Barnstead Mega-Pure system MP-1 y purificada en un sistema desionizador Nanopure Infinitive Barnstead (18.3 MΩ/cm). A continuación, en las Tablas IV y V se muestran respectivamente algunas de las propiedades físicas de los sacáridos y de las sustancias de referencia (H₂O y NaCl).

Tabla IV. Propiedades físicas de los sacáridos.

Sustancia:	Acrónimo:	Fórmula:	$M / (\text{g/mol})^{\text{§}}$	$t_{fus} / (^\circ\text{C})$ a 1 bar	Pureza [¶] :
2-desoxi-D-ribosa	DRIB	C ₅ H ₁₀ O ₄	134.131 ± 0.002	85 ^f	97 %
α-D-xilosa	XIL	C ₅ H ₁₀ O ₅	150.130 ± 0.002	154-158 ^a	99 %
D-ribosa	RIB	C ₅ H ₁₀ O ₅	150.130 ± 0.002	88 ^{a,e}	98 %
metil-β-D-ribosa	MeRIB	C ₆ H ₁₂ O ₅	164.156 ± 0.002	83-84 ^c	99 %
2-desoxi-D-glucosa	DGLU	C ₆ H ₁₂ O ₅	164.156 ± 0.002	146.5 ^e	99 %
α-D-glucosa	GLU	C ₆ H ₁₂ O ₆	180.156 ± 0.002	146 ^{d,e}	99 %
α-D-manosa	MAN	C ₆ H ₁₂ O ₆	180.156 ± 0.002	132 ^{d,e}	99 %
α-D-galactosa	GAL	C ₆ H ₁₂ O ₆	180.156 ± 0.002	168-170 ^a	98 %
β-D-fructosa	FRU	C ₆ H ₁₂ O ₆	180.156 ± 0.002	119-122 ^a	99 %
metil-α-D-glucosa	MeGLU	C ₇ H ₁₄ O ₆	194.182 ± 0.002	163.7 ^b	99 %
N-acetil-D-glucosamina	NAGA	C ₈ H ₁₅ NO ₆	221.208 ± 0.002	211 ^a	99 %
sacarosa	SAC	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	342.296 ± 0.003	185.5 ^{a,e}	99 %
celobiosa	CEL	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	342.296 ± 0.003	239 ^a	99 %
maltosa monohidratada	MAL	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ ·H ₂ O	360.311 ± 0.003	119-121 ^c	99 %
α-lactosa monohidratada	LAC	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ ·H ₂ O	360.311 ± 0.003	201 ^{d,e}	99 %
maltotriosa	MALT	C ₁₈ H ₃₂ O ₁₆	504.437 ± 0.004	132-135 ^c	95 %
α-ciclodextrina	α-CD	C ₃₆ H ₆₀ O ₃₀	972.844 ± 0.005	>278 ^{a,d}	98 %
β-ciclodextrina	β-CD	C ₄₂ H ₇₀ O ₃₅	1134.984 ± 0.006	260 ^{d,e}	98 %

[§]Masas molares calculadas con sus incertidumbres a partir de la Ref. [38]; [¶]Purezas obtenidas de la Ref. [39];

^aRef [39]; ^bRef [12]; ^cRef [40]; ^eRef [41]; ^fRef [42]

^dDescompone

Tabla V. Propiedades físicas de las sustancias de referencia.

Sustancia:	Fórmula:	$M / (\text{g/mol})^{\text{§}}$	$t_{\text{fus}} / (^{\circ}\text{C})$ a 1 atm	Pureza:
agua	H ₂ O	18.0153 ± 0.0002	100 ^a	>99.99 %
cloruro de sodio	NaCl	58.4425 ± 0.0009	801	99 % [¶]

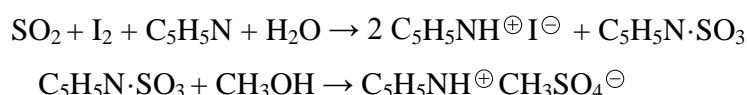
[§]Masas molares calculadas con sus incertidumbres a partir de la Ref. [38]; [¶]Purezas obtenidas de la Ref. [39];

^aTemperatura normal de ebullición del agua pura.

Para preparar las muestras de los sacáridos en estado sólido con el objeto de medir sus capacidades térmicas isobáricas, se utilizó una balanza analítica Mettler Toledo UMX2, con una división mínima de 0.01 mg, perteneciente al Laboratorio de Termoquímica del Departamento de Química en el Centro de Investigación de Estudios Avanzados Zacatenco del Instituto Politécnico Nacional (CINVESTAV-IPN). Para el caso de las densidades y las capacidades térmicas isobáricas de las disoluciones acuosas de los sacáridos, estas fueron preparadas con agua bidestilada, desionizada y desgasificada a seis concentraciones nominales (0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25 y 0.30) mol/kg. La disolución acuosa de NaCl que se usó como referencia, fue preparada a una concentración nominal de 1 mol/kg. Para preparar las disoluciones, se empleó una balanza analítica Sartorius BP 210S (calibrada previamente) perteneciente a la Unidad de Metrología, adscrita al Departamento de Física y Química Teórica, Facultad de Química, UNAM. Esta balanza posee una división mínima de 0.0001 g y una incertidumbre de 5×10^{-5} g.

3.2. MEDICIÓN DEL CONTENIDO DE AGUA DE LOS SACÁRIDOS

Se empleó el método de Karl Fischer para determinar el contenido de agua en los compuestos usados. Este método está basado en una reacción en la que se utiliza una disolución de dióxido de azufre, yodo, y piridina anhidra en metanol anhidro (reactivo de Karl Fischer). El agua proveniente de la muestra reacciona cuantitativamente con esta disolución y se puede detectar la desaparición de un mol de yodo por cada mol de agua presente. Las reacciones que se llevan a cabo son las siguientes [43]:



La reacción original de Karl Fischer se realizaba con un exceso de metanol, que a veces resultaba inestable y requería de una estandarización frecuente. Sin embargo, se encontró que el metanol puede ser sustituido por el 2-metoxietanol, que le proporciona mayor estabilidad al reactivo [44]. Después de que el agua reacciona con el yodo libre en la disolución, se produce un cambio de color y el punto final de la titulación puede determinarse electrométricamente utilizando un microamperímetro, debido a que se produce una diferencia de potencial en el seno de la reacción. Para llevar a cabo esta titulación, es indispensable tomar las precauciones necesarias para evitar que los reactivos y el recipiente donde se efectúa la reacción, tengan contacto con la humedad atmosférica. La estequiometría de la reacción no es exacta y la reproducibilidad de la determinación depende de factores tales como: a) las concentraciones relativas de los ingredientes del reactivo; b) la presencia de impurezas en las muestras que pueden influir en el resultado final de la valoración, lo que debe considerarse en el momento de evaluar la precisión de la medición; c) la técnica utilizada en la determinación específica, que por esta razón, es necesario estandarizar la técnica para alcanzar la precisión adecuada y d) la naturaleza del disolvente empleado para disolver a la muestra.

De acuerdo con la Ref. [44], una mezcla de metanol absoluto y formamida en relación 2:1 resulta ser la más adecuada para disolver los sacáridos y de esta manera asegurar una buena determinación.

3.2.1. Descripción del equipo

La determinación del contenido de humedad de las muestras de los sacáridos, se realizó en el Departamento de Control Analítico, Facultad de Química, UNAM. Para este propósito, se empleó un equipo 701 KF-Trinitro, Metrom, Suiza, cuyo esquema general se muestra en la Figura 3.1. Este tipo de equipos comerciales pueden determinar el contenido de agua en un intervalo de 0.0001 al 100 % en masa, y generalmente constan de un sistema cerrado con dos buretas automáticas y un vaso de titulación cubierto herméticamente, equipado con los electrodos necesarios y un agitador magnético. El aire dentro del sistema se mantiene seco con un desecante adecuado y el vaso de titulación se puede purgar mediante una corriente de nitrógeno o aire secos. El punto final se determina electrométricamente con un equipo que emplea un circuito eléctrico simple que sirve para

registrar aproximadamente 200 mV de potencial aplicado entre un par de electrodos de platino sumergidos en la disolución por titular. En el punto final de la titulación, un ligero exceso del reactivo aumenta la intensidad de corriente entre 50 μA y 150 μA durante 30 s a 30 min, dependiendo de la disolución que se esté titulando. El tiempo es más corto en sustancias que se disuelven en el reactivo. Con algunos tituladores automáticos, el cambio abrupto de la intensidad de corriente o en el potencial en el punto final sirve para cerrar una válvula operada por un solenoide que controla la liberación del titulante desde la bureta. El microprocesador del instrumento controla el procedimiento analítico y muestra los resultados en la pantalla [44,45].

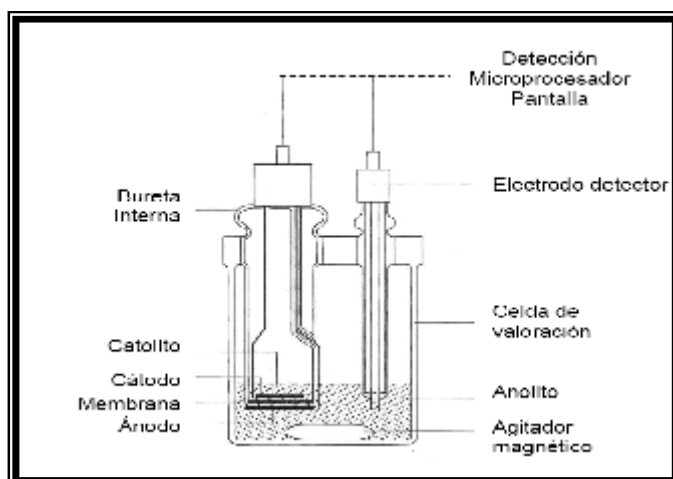


Figura 3.1. Esquema general que muestra el dispositivo empleado para la determinación del contenido de humedad de las muestras de sacáridos.

El reactivo de Karl Fischer empleado fue de la marca comercial Riedel-de Haën, cuyo nombre comercial es Hydranal®-composite 5. Un volumen de 1 mL de esta disolución equivale aproximadamente a 5 mg de agua, pero se descompone gradualmente, por lo que debe estandarizarse antes de su uso y se debe proteger la disolución de la luz mientras está en uso.

3.2.2. Preparación de la muestra

Antes de determinar el contenido de humedad de los sacáridos, estos fueron secados previamente al vacío por varios días (presión residual de 20 Pa) a 313 K [46]. A menos que se especifique otra cosa, se usa una cantidad de la muestra exactamente pesada, que se

estime contenga de 10 a 250 mg de agua. Si la muestra es higroscópica, como es el caso de los sacáridos, se pesa rápidamente la muestra en un envase con tapón, previamente llevado a masa constante a 100°C durante 3 h [44].

Se introduce al interior de la celda de valoración la mezcla metanol absoluto-formamida 2:1 y con una microjeringa limpia y seca, se inyecta por quintuplicado 25 μL de agua destilada y desionizada para la determinación del blanco. Posteriormente, se introduce la muestra sólida al interior de la disolución y se agita durante 5 min, se efectúa la titulación coulombimétrica hasta el punto final y por último se lee directamente el contenido de agua en la pantalla del instrumento en porciento en masa. La determinación del contenido de agua se hace por triplicado para cada muestra y se calcula el promedio y la desviación estándar, la cual se emplea para estimar la incertidumbre de la medición (véase la sección D.5. del Apéndice D). Los contenidos de agua promedio determinados a las muestras de los sacáridos en porciento en masa con sus respectivas desviaciones estándar se muestran a continuación en la Tabla VI.

Tabla VI. Contenidos de agua en las muestras de sacáridos.

Acrónimo:	Fórmula:	% en masa H ₂ O
DRIB	C ₅ H ₁₀ O ₄	0.15 ± 0.02
XIL	C ₅ H ₁₀ O ₅	0.19 ± 0.02
RIB	C ₅ H ₁₀ O ₅	0.21 ± 0.03
MeRIB	C ₆ H ₁₂ O ₅	0.79 ± 0.05
DGLU	C ₆ H ₁₂ O ₅	0.15 ± 0.02
GLU	C ₆ H ₁₂ O ₆	0.04 ± 0.01
MAN	C ₆ H ₁₂ O ₆	0.10 ± 0.02
GAL	C ₆ H ₁₂ O ₆	0.07 ± 0.01
FRU	C ₆ H ₁₂ O ₆	0.13 ± 0.02
MeGLU	C ₇ H ₁₄ O ₆	0.15 ± 0.03
NAGA	C ₈ H ₁₅ NO ₆	0.26 ± 0.03
SAC	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	0.11 ± 0.02
CEL	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	0.25 ± 0.02
MAL	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ ·H ₂ O	0.49 ± 0.04
LAC	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ ·H ₂ O	0.49 ± 0.05
MALT	C ₁₈ H ₃₂ O ₁₆	0.39 ± 0.03
α -CD	C ₃₆ H ₆₀ O ₃₀	2.96 ± 0.13
β -CD	C ₁₈ H ₃₂ O ₁₆	2.81 ± 0.10

3.3. MEDICIÓN DE LA CAPACIDAD TÉRMICA ISOBÁRICA DE LOS SACÁRIDOS EN ESTADO SÓLIDO

3.3.1. Calorimetría diferencial de barrido para sólidos

La Calorimetría Diferencial de Barrido (*"Differential Scanning Calorimetry"*, DSC por sus siglas en inglés), es una técnica en la que se determina el flujo de calor intercambiado entre la muestra y el sistema detector del calorímetro como función de la temperatura (o el tiempo), mientras la temperatura de la muestra, la cual suele estar en una atmósfera controlada, está habitualmente programada mediante una velocidad de calentamiento fija. La detección se realiza mediante un montaje diferencial entre la muestra y una referencia inerte [47,48].

Con esta técnica es posible determinar la temperatura a la cual se producen algunos procesos experimentados por diversos materiales en estado sólido y líquido, como entalpías de transiciones de fase, velocidades de reacción en procesos químicos, así como el flujo de calor asociado, bien sea éste exotérmico o endotérmico. También puede medir propiedades de materiales como función de la temperatura, tales como la conductividad térmica, conductividad eléctrica, emisividad térmica, entalpías de fusión, vaporización y sublimación y la capacidad térmica [47,48], esta última objeto de estudio de este trabajo.

3.3.2. Descripción del equipo

La determinación de las capacidades térmicas isobáricas de los sacáridos en estado sólido, se llevó a cabo en el Laboratorio de Termoquímica del Departamento de Química en el Centro de Investigación de Estudios Avanzados Zacatenco del Instituto Politécnico Nacional (CINVESTAV-IPN). En este trabajo, se utilizó un calorímetro diferencial de barrido de compensación de potencia DSC-7 (Perkin-Elmer Co. Norwalk, CT, USA), cuyo esquema general del dispositivo experimental se muestra en la Figura 3.2 [48]. Este equipo consta básicamente de un sistema de control de temperatura computarizado (G), y un analizador Perkin-Elmer TAC 7/DX (C). Con este calorímetro es posible programar y controlar los barridos de temperatura de forma lineal entre 0.1 a 200°C/min, con incrementos mínimos de 0.1°C/min, en un intervalo de temperatura de 10°C a 400°C.

La precisión de este sistema es de hasta $\pm 0.1\%$, con una sensibilidad de hasta 0.01 mW y un control de temperatura de $\pm 0.1^\circ\text{C}$ [12,49].

Las muestras analizadas en este trabajo no requieren de un manejo a muy bajas temperaturas, por lo que para el sistema de enfriamiento del bloque metálico de medición (E), se hace uso de una mezcla de etilenglicol al 30 % en agua destilada, que proviene de un recirculador (A) con control de temperatura Lauda RM6 de Brinkmann (B). La atmósfera de gas inerte consiste de un flujo constante de nitrógeno gaseoso de alta pureza (Infra, $> 99.997\%$) (H), con un flujo de $20\text{ cm}^3/\text{min}$, con la finalidad de disminuir la humedad del ambiente en la atmósfera de trabajo, atenuar los efectos de la condensación y para propiciar el intercambio continuo de energía térmica por convección [12,49].

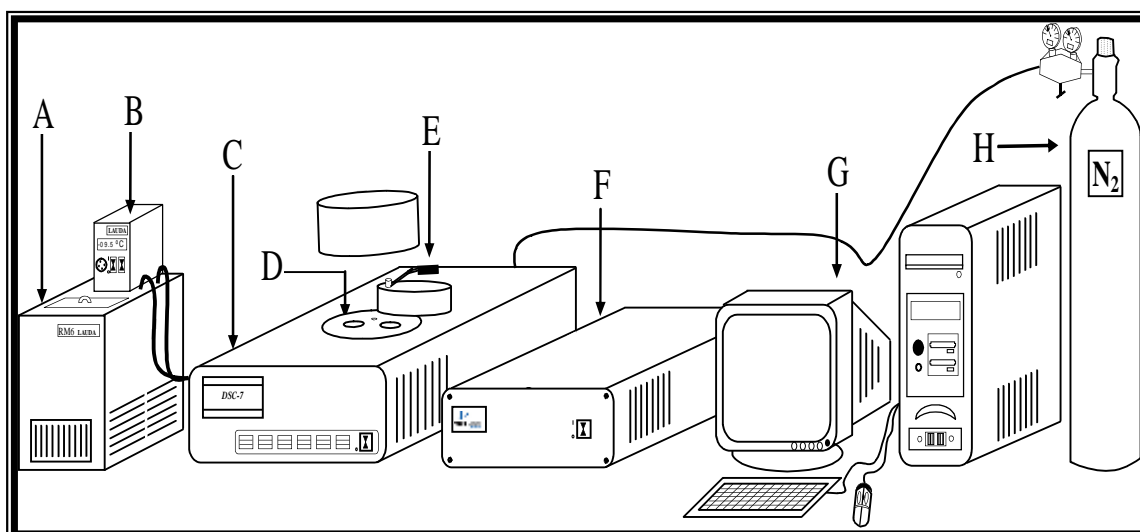


Figura 3.2. [49] Esquema general que muestra el dispositivo empleado para la medición de la capacidad térmica isobárica de los sacáridos en estado sólido: (A) recirculador; (B) control de temperatura; (C) analizador; (D) sensores; (E) bloque cilíndrico de aluminio; (F) interfase; (G) computadora y (H) cilindro con nitrógeno de alta pureza.

La adquisición y el procesamiento de los datos experimentales, se lleva a cabo a través de un programa de Perkin-Elmer, llamado Pyris, el cual permite calcular áreas bajo la curva, entalpías, transiciones vítreas, etc., a partir de las gráficas de potencia contra temperatura (termogramas).

Basándose en el manual de operación [47], el equipo es calibrado periódicamente con dos estándares calorimétricos, los cuales deben tener las siguientes características: alta pureza (al menos 99.999%), no tóxicos, insensibles a la luz, no higroscópicos,

químicamente estables, que no sufran descomposición térmica, con presión de vapor despreciable, que no reaccione con la atmósfera o con el material con el que está hecho el crisol que portará la muestra, y que el tamaño de partícula no sea demasiado pequeño [50]. Los estándares calorimétricos empleados fueron: zafiro sintético $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ SRM 720 e indio In SRM 1745, los cuales fueron comprados al “*National Bureau of Standards*” (Washington, D.C., USA) y al “*National Institute of Standards and Technology*” (NIST), respectivamente, sin ninguna purificación adicional [12]. El procedimiento de calibración se explicará detalladamente en la sección 3.3.4.2. de este trabajo.

3.3.3. Principio de funcionamiento del calorímetro diferencial de barrido

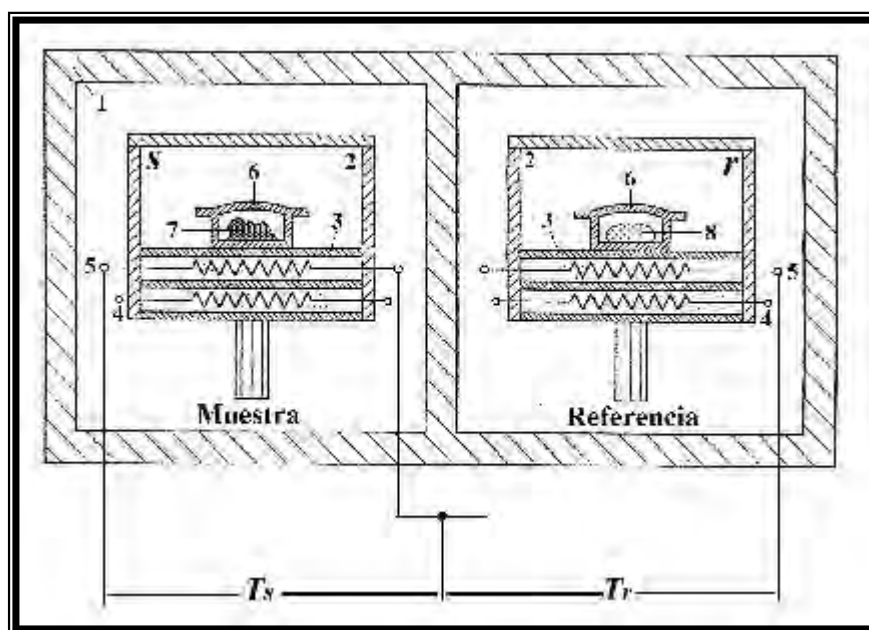


Figura 3.3. Esquema general de las celdas de un calorímetro diferencial de barrido de compensación de potencia: (1) bloque calorimétrico; (2) compartimento de las muestras (r , para la referencia y s , para la muestra); (3) portamuestras; (4) elementos de calentamiento independientes; (5) sensores de temperatura; (6) crisoles de aluminio; (7) muestra y (8) referencia.

En la Figura 3.3 se presenta un esquema de las celdas de un calorímetro diferencial de barrido de compensación de potencia. Las celdas calorimétricas constan de un bloque cilíndrico de aluminio (1) con dos oquedades separadas una de la otra que constituyen los compartimentos para las muestras (2). En cada oquedad se encuentra alojado un portamuestras (3), en donde son colocados los crisoles de aluminio (4) los cuales van a contener la muestra (5) y la referencia (6). Cada celda se encuentra equipada con un sensor

de temperatura (7), y un elemento de calentamiento independiente para cada una de ellas (8) [50].

Es importante mencionar que en la masa térmica de los portamuestras debe ser lo más pequeña posible, de tal manera que la resistencia térmica entre el crisol y el portamuestras se reduzca al mínimo posible para asegurar un buen control de la temperatura de la muestras.

En los calorímetros diferenciales de compensación de potencia los sensores de temperatura mantienen ambas celdas a la temperatura programada T_p . Las temperaturas instantáneas de las celdas que contienen a la muestra y la referencia (T_s y T_r) se miden y comparan continuamente con el valor programado T_p , de tal manera que $\Delta T = T_s - T_r = 0$. El ajuste continuo y automático de la temperatura se realiza mediante los elementos calefactores, que aportan la energía térmica mediante efecto Joule y los sensores de temperatura, los cuales se encuentran envueltos en un bloque a temperatura constante y situados bajo los crisoles de la muestra (s) y la referencia (r) (Véase la Figura 3.3).

El sistema trabaja de modo que la energía eléctrica suministrada en cada momento por cada elemento de calentamiento, es función de la diferencia entre las temperaturas de cada celda y la temperatura programada, es decir [51]:

$$\text{Para la muestra:} \quad E_s = K_s (T_s - T_p) \quad (3.1)$$

$$\text{Para la referencia:} \quad E_r = K_r (T_r - T_p) \quad (3.2)$$

donde E_s y E_r son las energías eléctricas suministradas por los elementos de calentamiento mientras que K_s y K_r son constantes del sistema que dependen de las características de cada material. La diferencia de energía entre las dos celdas $\Delta E = E_s - E_r$ es la requerida para mantener las dos celdas a la temperatura programada T_p y la cual equivale a la energía térmica suministrada Q para compensar las dos celdas:

$$Q = \Delta E = E_s - E_r \quad (3.3)$$

Como la cantidad de energía eléctrica suministrada equivale a la energía térmica disipada por los elementos de calentamiento debido al efecto Joule, entonces $q_s = E_s$ y $q_r = E_r$, y:

$$\text{Para la muestra: } q_s = C_s (T_s - T_p) \quad (3.4)$$

$$\text{Para la referencia: } q_r = C_r (T_r - T_p) \quad (3.5)$$

donde C_s y C_r son las capacidades térmicas de la muestra y de la referencia respectivamente. Sustituyendo las ecuaciones (3.4) y (3.5) en la ecuación (3.3) [52]:

$$Q = q_s - q_r = C_s (T_s - T_p) - C_r (T_r - T_p) \quad (3.6)$$

$$Q = C_s (T_s - T_p) - C_r (T_r - T_p) \quad (3.7)$$

En la celda de referencia se coloca el crisol vacío de tal manera que la ecuación (3.7) se simplifica en:

$$Q = C_s (T_s - T_p) \quad (3.8)$$

Al derivar la ecuación (3.8) con respecto al tiempo se tiene:

$$\frac{\delta Q}{dt} = C_s \frac{d}{dt} (T_s - T_p) \quad (3.9)$$

$$\frac{\delta Q}{dt} = C_s \frac{dT_s}{dt} \quad (3.10)$$

donde $\delta Q/dt$ representa la potencia de compensación [53]. La temperatura programada T_p es constante por lo que $dT_p/dt = 0$.

Durante el calentamiento, los dos calefactores proporcionan la misma potencia, produciendo así el cambio de temperatura correspondiente a la velocidad de calentamiento programada. En caso de producirse una diferencia de las temperaturas medidas en el horno de la muestra y de la referencia, ésta se compensa casi inmediatamente mediante un circuito de control que intenta igualar el flujo de calor incrementando o disminuyendo la potencia calefactora. Dicha potencia es proporcional a la diferencia de temperatura remanente y se registra en función de la temperatura de referencia o el tiempo, visualizándose como una desviación de la línea de base en el tiempo sobre la potencia de compensación ($\delta Q/dt$), la cual es proporcional al calor absorbido o desarrollado por la muestra, por lo que [53,54]:

$$Q = \int \frac{\delta Q}{dt} dt \quad (3.11)$$

donde Q es el calor de la transformación. Estas desviaciones de la línea de base, tanto en la dirección exotérmica como endotérmica, dependen de la mayor o menor energía que se ha

tenido que suministrar a la muestra respecto a la referencia. El criterio seguido en todos los termogramas, a menos que se indique lo contrario, es que los picos hacia arriba están asociados a procesos endotérmicos, mientras que los picos hacia abajo están asociados a procesos exotérmicos [53].

3.3.4. Utilización del calorímetro diferencial de barrido para medir la capacidad térmica isobárica

La capacidad térmica es una función termodinámica que de forma particular es aplicable para describir la energía transferida en un sistema. Para establecer su definición, se considera un experimento ideal en el cual se tiene un recipiente con paredes adiabáticas completamente lleno de un fluido con un termómetro y un calentador eléctrico en su interior. Si las paredes son rígidas el recipiente tiene un volumen constante, a partir desde un estado de equilibrio inicial en donde el sistema se encuentra a una temperatura T_1 y después se hace pasar una cierta cantidad de corriente a través de un calentador eléctrico, se establecerá un nuevo estado de equilibrio a una temperatura más alta T_2 , por lo que se define una diferencia de temperatura como $\Delta T = T_2 - T_1$. La energía eléctrica suministrada se disipa como una cierta cantidad de calor Q . Haciendo el cociente entre Q y ΔT y tomando el límite cuando $\Delta T \rightarrow 0$ se tiene [12]:

$$\lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{Q}{\Delta T} = C \quad (3.12)$$

La cantidad C se define como capacidad térmica. Si el volumen del recipiente es constante, entonces aplicando la ecuación (2.12) [12]:

$$\lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left(\frac{Q}{\Delta T} \right)_v = C_v \quad (3.13)$$

donde C_v es la capacidad térmica isocórica. Al emplear la primera ley de la termodinámica, cuando no se realiza ningún tipo de trabajo en el sistema, se establece que el cambio de su energía interna es igual al calor transferido a volumen constante, es decir $\Delta U = Q_v$, por lo que al sustituir en la ecuación (3.13) [55]:

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \quad (3.14)$$

Ahora si el experimento anterior no es realizado en un recipiente rígido, sino en un sistema adiabático pero en forma de un pistón con libre movimiento a presión constante, entonces [12]:

$$\lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left(\frac{Q}{\Delta T} \right)_p = C_p \quad (3.15)$$

donde C_p representa la capacidad térmica isobárica. Al relacionar la ecuación (3.15) con la entalpía definida como: $H = U + PV$ [55], se obtiene que para un proceso a presión constante $\Delta H = Q_p$, y al sustituirlo en la ecuación (3.15) se obtiene [55]:

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (3.16)$$

En este trabajo, la determinación de esta propiedad se llevó a cabo con ayuda de un calorímetro diferencial de barrido DSC-7 de Perkin-Elmer. Como ya se mencionó, este instrumento mide directamente la cantidad de energía eléctrica suministrada que es disipada en forma de calor y que se relaciona directamente con la ecuación (3.13). Entonces, como el calorímetro es un recipiente de paredes rígidas $dU = \delta Q_v$ y la ecuación (3.10) queda de la siguiente manera:

$$\frac{dU}{dt} = C_{v,s} \frac{dT_s}{dt} \quad (3.17)$$

Para una muestra sólida a presiones bajas ($P \rightarrow 0$), $dU \approx dH$, por consiguiente, $C_v \approx C_p$. El equipo mide C_p a una velocidad de barrido contante, dT_s/dt , entonces la ecuación (3.17) se convierte en [12]:

$$\frac{dH}{dt} = C_{p,s} \frac{dT_s}{dt} \quad (3.18)$$

La capacidad térmica isobárica C_p , en términos de la capacidad térmica específica isobárica c_p , es $C_p = mc_p$. Para una muestra de masa m , la ecuación (3.18) se transforma en:

$$\frac{dH}{dt} = mc_{p,s} \frac{dT_s}{dt} \quad (3.19)$$

donde T_s es la temperatura instantánea de la muestra en todo el barrido de temperatura, mientras que $c_{p,s}$ es la capacidad térmica específica isobárica de la muestra. Un termograma típico para la evaluación de la capacidad térmica isobárica se muestra en la Figura 3.4.

En esta técnica experimental las temperaturas que se miden son las de las propias celdas metálicas donde se introducen ambas muestras. Esto hace que sea necesario un calibrado previo, que generalmente, es diferente para cada velocidad de calentamiento o enfriamiento.

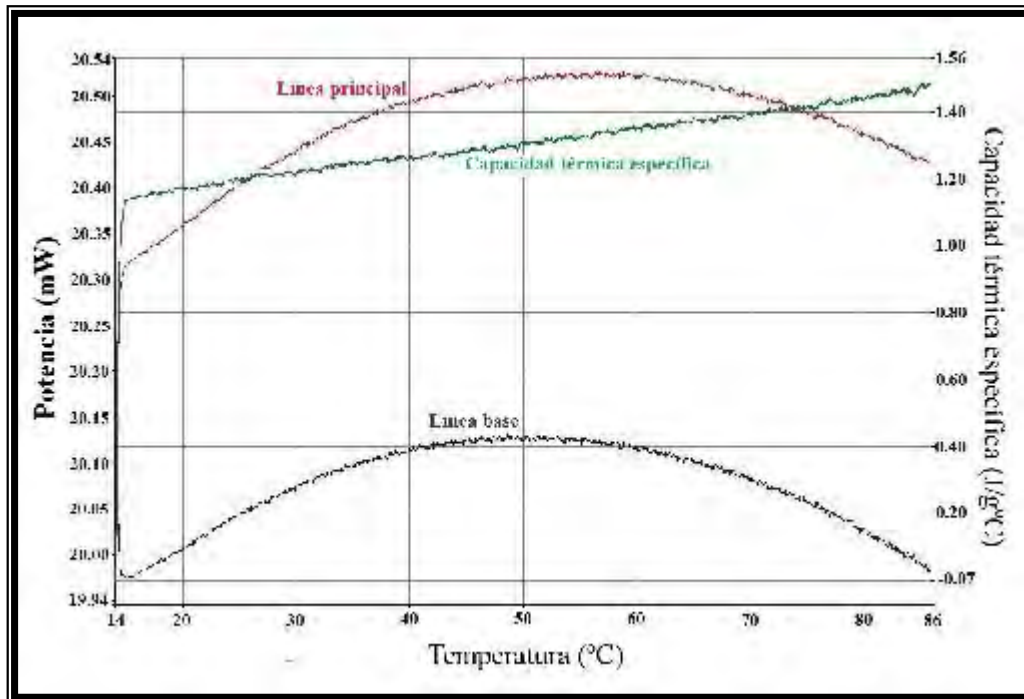


Figura 3.4. Termograma principal de un experimento típico para la evaluación de la capacidad térmica específica mediante calorimetría diferencial de barrido.

Aunque los principios básicos en los que se basa esta técnica son sencillos, sin embargo, existen muchas variables que deben tenerse siempre muy presentes y que, muchas veces, son difíciles de controlar. Las más importantes se muestran a continuación [54]:

a) De tipo instrumental:

- Velocidad de calentamiento (enfriamiento)
- Geometría de las celdas
- Tipo de sensor de temperatura
- Tipo de registro del termograma

b) De la muestra:

- Tamaño de la muestra
- Contenido de impurezas y humedad de la muestra
- Grado de división de la muestra (gránulos, polvo grueso, polvo fino, etc.)
- Empaquetamiento
- Control de la atmósfera ambiente
- Tratamiento previo de la muestra

3.3.4.1. Preparación de la muestra

Las muestras de sacáridos previamente tratadas como ya se describió anteriormente [46], se colocaron en crisoles de aluminio con una capacidad entre 10 μL y 50 μL . Normalmente estos crisoles se sellan con una tapa de aluminio para impedir que por problemas de dilatación o descomposición de la muestra, ésta se proyecte fuera del crisol contaminando el portamuestras. Existen casos en los que los crisoles de aluminio no se sellan o bien se utilizan tapas especiales de cuarzo, oro o platino para evitar que se detecten interacciones no deseables entre la sustancia problema y la superficie del crisol de aluminio.

La cantidad de muestra utilizada puede ser variable, desde 3 mg hasta 30 mg, así como el estado y forma de la misma. No obstante, la cantidad y forma de la muestra influyen bastante en la calidad y precisión de la medida. Debido a la baja conductividad térmica de la muestra, cuanto mayor sea la superficie de contacto entre la misma y el foco calefactor, más rápidamente se difundirá el calor a toda la masa de la muestra. Para mejorar la conductividad térmica de la muestra se emplean tapas de platino sobre los portamuestras, además de comprimir las muestras sólidas empleando una prensa antes de colocarla en el crisol para su empaquetamiento.

En el proceso de empaquetamiento se utiliza un crisol de aluminio, una tapa del mismo material pero de diámetro ligeramente menor y una prensa especial, obteniendo tras el proceso de compresión las piezas totalmente compactadas. En el caso de la referencia, el proceso es exactamente el mismo, pero con la diferencia de que el crisol se encuentra vacío (de igual tipo y forma que la que contiene la muestra a analizar).

3.3.4.2. Calibración del equipo

Cuando se llevan a cabo experimentos cuantitativos, es necesario hacer una calibración en el intervalo de temperaturas de trabajo cada vez que se produzca un cambio que pueda alterar la respuesta del calorímetro. Esto incluye situaciones como variaciones en el gas de purgado o el flujo del mismo, modificaciones en las velocidades de calentamiento en los experimentos o situaciones singulares, como el cambio de la celda del equipo. Otros factores a considerar que pueden alterar, en mayor o menor medida la calibración, son los siguientes: la conductividad térmica, capacidad térmica, masa y estructura (hoja, polvo, gránulos, etc.) de la muestra o la resistencia térmica entre esta y el sensor de temperatura, la cantidad de calor de la transformación y las variaciones en la simetría entre la muestra y la referencia.

En los instrumentos comerciales, la calibración se lleva a cabo a dos niveles, los cuales se describen a continuación.

3.3.4.2.1. Calibración de la escala de entalpía

Para la calibración de la escala de entalpía, se suele realizar un experimento de calentamiento con un material patrón (por ejemplo indio) en un intervalo de temperaturas en torno al punto de fusión y con los valores reportados en la literatura ($T_{fus} = 429.75$ K, $\Delta H_{fus} = 28.6$ J/g) [12]. El cruce de la tangente de la máxima pendiente con la línea base indica la temperatura de fusión registrada en el experimento y ésta se compara con la esperada, así como también se compara la entalpía de fusión calculada a partir del termograma con el valor teórico. Estos valores se introducen en el programa, el cual hará los ajustes necesarios cada vez que se realice una medida con el calorímetro.

3.3.4.2.2. Calibración de la escala de temperatura

Para la calibración de la escala de temperatura, se mide una sustancia como patrón calorimétrico cuyos datos de esta propiedad son conocidos. Para ello, se emplearon aproximadamente 30 mg de zafiro sintético como estándar calorimétrico el cual fue colocado en un crisol e introducido en la celda de medición, a una velocidad de calentamiento de 1°C/min en el intervalo de interés (288.15 a 358.15 K) para 15 sacáridos, mientras que para la RIB, MeRIB y DRIB el intervalo fue de (288.15 a 328.15) K, debido a

los efectos de la proximidad del punto de fusión de estos tres sacáridos (aproximadamente 358 K, véase la Tabla IV) [46]. El valor teórico de la capacidad térmica molar isobárica del zafiro ($C_{p,m} = 79.01 \text{ J/K mol}$ a 298.15 K) [56,57], es introducido al programa, el cual compara este dato con el medido experimentalmente y realiza los ajustes pertinentes, de tal manera que este procedimiento se repite las veces necesarias tal que el error entre el valor teórico y experimental sea menor al 1%. Cabe mencionar que esta calibración se realizó cada vez que se cambió de muestra.

3.3.4.3. Procedimiento para la obtención de la capacidad térmica de las muestras de sacáridos.

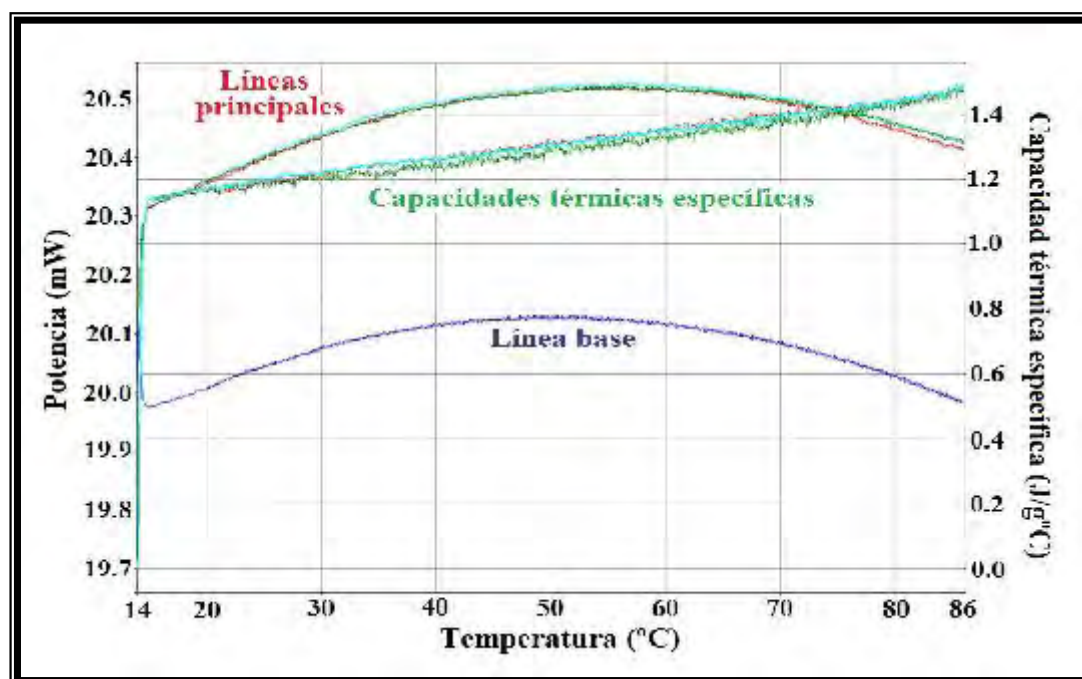


Figura 3.5. Termograma de tres corridas de una muestra de galactosa para la evaluación de la capacidad térmica específica mediante calorimetría diferencial de barrido.

Una vez calibrado el equipo, se realiza un primer barrido con las dos celdas (muestra y referencia) con los crisoles vacíos a una velocidad de calentamiento de $1^\circ\text{C}/\text{min}$ con el objeto de obtener la línea base. Aquí, la señal de flujo de calor debe ser aproximadamente cero debido a que no hay muestra en ninguna de las celdas. El siguiente paso es colocar aproximadamente 15 mg de la muestra del sacárido (previamente tratada y comprimida) en el crisol para su empaquetamiento, y su posterior introducción a la celda de medición.

Es importante mencionar que se emplearon dos muestras de sacárido y que para cada una de ellas, se llevaron a cabo tres barridos a una velocidad de calentamiento de 1°C/min en el intervalo de temperatura antes mencionado, obteniéndose un total de seis barridos en temperatura. Con los datos de la línea base y de los barridos en temperatura, el programa calcula los datos de la capacidad térmica isobárica específica cada grado para cada uno de los barridos (véase la Figura 3.5). Finalmente se promedian los datos de la capacidad térmica isobárica específica de los seis barridos y se estima su incertidumbre.

3.4. MEDICIÓN DE LA CAPACIDAD TÉRMICA ISOBÁRICA DE DISOLUCIONES ACUOSAS DE LOS SACÁRIDOS

3.4.1. Calorimetría diferencial de barrido para líquidos

La calorimetría diferencial de barrido, comúnmente conocida como DSC, acrónimo de su nombre en inglés “*Differential Scanning Calorimetry*”, es la técnica experimental más directa y precisa para estudiar sistemas moleculares, cuyas estructuras están estabilizadas por numerosas fuerzas débiles y, por consiguiente, susceptibles de experimentar transiciones conformacionales y/o cambios de fase al calentar o enfriar en un intervalo de temperatura experimentalmente accesible de -20°C a 130°C . Es, consecuentemente, la técnica más adecuada para caracterizar termodinámicamente sistemas macromoleculares y, especialmente en sus implementaciones de alta sensibilidad, para biopolímeros y sus complejos [58]. Esta técnica experimental mide la capacidad térmica aparente de una disolución macromolecular como una función continua de la temperatura. A partir de esta función es posible, si el sistema macromolecular está bien definido, la determinación de los parámetros termodinámicos asociados a la transición inducida por temperatura: cambios de entalpía, ΔH , de entropía, ΔS , de energía de Gibbs ΔG y de la capacidad térmica ΔC_p [59].

Así, la calorimetría diferencial de barrido es la única técnica que mide directamente la función de partición a través del observable $\Delta H(T)$; esta peculiaridad le diferencia del resto de las técnicas experimentales en el estudio del equilibrio conformacional de biopolímeros. El conocimiento de los valores de los parámetros termodinámicos y su dependencia de las condiciones de entorno, tales como pH, fuerza iónica, naturaleza del disolvente, presencia de ligandos, etc., unidos al conocimiento detallado de la estructura tridimensional de las macromoléculas, la posibilidad de observar los cambios introducidos por mutaciones

específicas y la modelización computacional, permite interpretar y relacionar la energética de los procesos de plegamiento/desplegamiento de los biopolímeros en términos de los cambios estructurales asociados [58].

Los estudios realizados con esta técnica experimental de sistemas macromoleculares de interés biológico abarcan lípidos, proteínas, ácidos nucleicos y carbohidratos. Una excelente revisión de las aplicaciones biotecnológicas de la calorimetría diferencial de barrido ha sido publicada por Chowdry y Cole [60]. Revisiones recientes sobre esta técnica recopilan aspectos formales, metodológicos, de análisis y sus aplicaciones, como lo reportan Privalov [61] Chowdry y Cole [60], Freire y cols. [62] y Sánchez Ruiz [63], entre otros.

El primer calorímetro de barrido de alta sensibilidad con el diseño de celdas gemelas, que mide por compensación para muestras líquidas y capaz de medir la energética del proceso de desnaturalización térmicamente inducida de biopolímeros, fue descrita por Privalov y Khechinasvili en 1972 [64], y comercializado como DASM-1M por el “*Bureau of Biological Instrumentation of the Academy of Sciences of the U.S.S.R.*”. Posteriormente, los mejores microcalorímetros diferenciales de barrido de alta sensibilidad, diseñados para muestras líquidas de sistemas biológicos, fueron los DASM-4 y DASM-4A comercializados por el “*Bureau of Biological Instrumentation of the Academy of Sciences of the U.S.S.R.*” en 1980 y 1986, respectivamente.

Otro calorímetro que posee las características de diseño análogas a los anteriores, fue comercializado en 1982 por MicroCal (USA). En 1997, dicha compañía lanzó al mercado el modelo VP-DSC, el cual es sin duda el calorímetro diferencial de barrido que ofrece más ventajas y cuyas características se describirán con detalle en la siguiente subsección [65-68].

Por su parte, la compañía Perkin-Elmer ha comercializado una familia de calorímetros de barrido tipo isoperibol, con diseño de celdas gemelas de platino de tamaño reducido para muestras sólidas, DSC-2, DSC-4 y DSC-7, en los cuales la temperatura de los alrededores se mantiene constante mediante el uso de un termostato, mientras que la temperatura del sistema de medición puede variar con el tiempo. Además, tienen la capacidad de admitir un amplio intervalo de velocidades que van desde 0.3 hasta 320 K/min, y pueden alcanzar temperaturas hasta de 1000 K.

Sin embargo, este tipo de calorímetros no son adecuados para muestras biológicas líquidas ni alcanza el nivel de sensibilidad del anterior DASM-1.

3.4.2. Descripción del equipo

La determinación de las capacidades térmicas isobáricas de las disoluciones de los sacáridos, se realizó en el Laboratorio de Biofisiología, adscrito al Departamento de Fisicoquímica, Facultad de Química, UNAM. En este trabajo, se utilizó un calorímetro diferencial de barrido de compensación de potencia VP-DSC (MicroCal, Northampton, MA, USA), cuyo esquema general se presenta en la Figura 3.6.

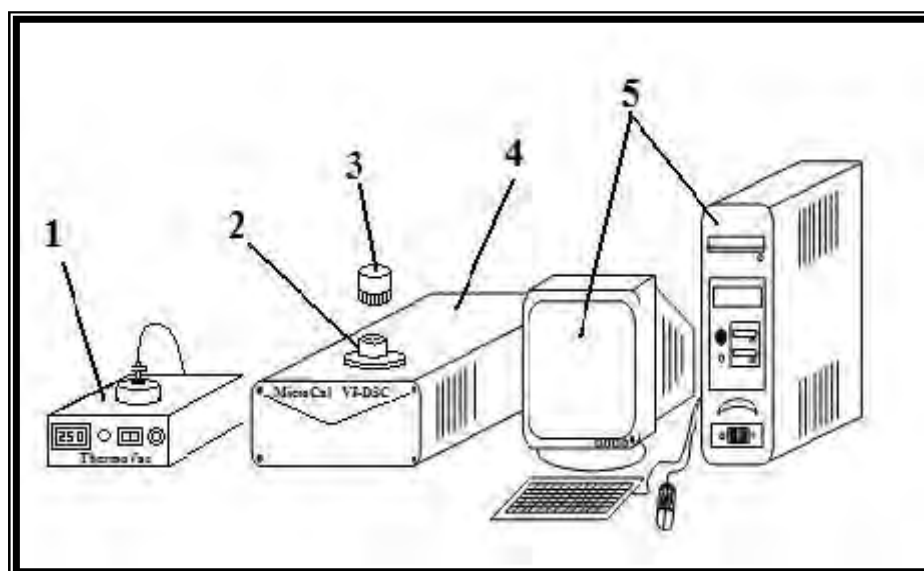


Figura 3.6. Esquema general que muestra el dispositivo empleado para la medición de la capacidad térmica isobárica de los sacáridos en disolución acuosa: (1) equipo de vacío; (2) bloque calorimétrico; (3) tapón de presurización; (4) analizador; (5) computadora.

Las disoluciones acuosas son previamente desgasificadas durante 15 min en un equipo de vacío ThermoVac (1) antes de ser introducidas en las celdas. Dichas celdas se encuentran montadas en un bloque fijo de forma cilíndrica (2), las cuales tienen forma de disco circular hueco con tubos de llenado de 1.5 mm de diámetro interno, con un volumen efectivo de 0.532 mL. Ambas celdas están hechas de una aleación de tantalio denominada comercialmente Tantaloy 61, cuyas propiedades químicas se asemejan en gran medida a las de un material cristalino, siendo inerte a una gran cantidad de sustancias, en especial a casi todos los ácidos [66].

Para trabajar a una temperatura igual o superior a la de ebullición, este equipo ha sido diseñado con un sistema de presurización a través de un tapón con rosca (3) que al cerrar el sistema que contiene a ambas celdas, permite mantener una presión constante en el intervalo de 0 a 30 psig, evitando la ebullición de la muestra y la formación de burbujas.

Por otra parte, este equipo consta de un analizador (4) que permite programar y controlar los barridos de temperatura y que pueden variar desde 1 a 90°C/min en modo de incremento de temperatura o calentamiento, mientras que para el modo de descenso de temperatura o enfriamiento puede ir de 1 a 60°C/min. El intervalo de temperatura de operación del calorímetro es de 5°C a 110°C. La repetibilidad de los barridos sucesivos de 5°C a 110°C es de 2.5 μ cal/min, con una sensibilidad de hasta 1 μ cal/min [66]. El microcalorímetro utiliza un mecanismo interno basado en el efecto Peltier, de manera que no requiere dispositivos externos de calentamiento o enfriamiento. Este calorímetro permite trabajar en modo isotérmico muy conveniente si lo que se pretende es el seguimiento de la cinética de alguna reacción o bien la determinación de la estabilidad de alguna sustancia. Las principales ventajas de este calorímetro se basan en el gran avance en sensibilidad, reproducibilidad, estabilidad y mejora de la adiabaticidad (asegurada por medio de dos corazas, interna y externa de geometría cilíndrica). El ruido y la repetitividad han sido mejorados un orden de magnitud, permitiendo obtener resultados de mayor calidad incluso con 50 μ g de proteína en la celda de la muestra.

La adquisición y el procesamiento de los datos experimentales, se lleva a cabo a través de una computadora (5) la cual posee un programa de Microcal, llamado VP-Viewer, y que permite calcular áreas bajo la curva, entalpías, transiciones conformacionales de proteínas, etc., a partir de las gráficas de potencia contra temperatura (termogramas) [66,67].

Las características generales de este tipo de microcalorímetros son las siguientes [58]:

1. A este tipo de equipos se les denomina diferenciales ya que lo que se mide es la potencia de compensación que el equipo suministra para igualar la temperatura entre dos celdas semejantes. Una de ellas, actúa como referencia, que en un experimento convencional contiene el disolvente, mientras que la otra contiene la muestra, que es una disolución de la macromolécula, la cual es el objeto de estudio.
2. El barrido de temperatura se realiza de manera continua calentando o enfriando la muestra a una velocidad constante dentro del intervalo de temperatura preestablecido. Se

obtiene de esta forma la diferencia de capacidad calorífica como una función continua de la temperatura, lo que permite hacer un análisis termodinámico completo. La principal desventaja de un barrido continuo de la temperatura es la dificultad de que la muestra se encuentre en todo momento en equilibrio térmico. Este hecho impone restricciones a la velocidad de barrido, la cual debe ser menor o igual a 2°C/min, lo cual determina en gran parte el tamaño y forma de las celdas que se diseñan para optimizar la velocidad de transferencia de calor.

3. Estos equipos funcionan de modo adiabático, lo cual se consigue recubriendo ambas células con dos corazas concéntricas, una coraza interna y otra externa que las separan del medio exterior y cuyas temperaturas, siempre muy próximas a las de las celdas, están controladas por sistemas de retroalimentación.

4. El bloque calorimétrico es fijo (celdas no desmontables), lo que permite una mayor reproducibilidad de los datos experimentales.

5. Con el fin de trabajar a temperaturas iguales o superiores a la de ebullición del agua, poseen un sistema de presurización para evitar la formación de burbujas que afectan la confiabilidad en las mediciones.

6. Carecen de agitación mecánica, evitándose el flujo de calor por efecto Joule. La ausencia de agitación facilita la hermeticidad de las celdas necesaria para presurizarlas.

3.4.3. Llenado y presurización de las celdas del calorímetro

En la Figura 3.7 se muestra un esquema que describe el llenado de las celdas. En una jeringa de vidrio limpia y seca de 3 mL Hamilton (Reno, NV, USA) (1) se llena con la disolución acuosa previamente desgasificada. Para auxiliar en este proceso, se utiliza un embudo de llenado (2), que se coloca en el reservorio superior de la celda. La aguja de la jeringa se inserta en el agujero y se desliza al interior de la celda teniendo precaución de llegar a una altura de 2 mm con respecto al fondo de la celda. La disolución es introducida con ayuda del émbolo de la jeringa de manera que no se formen burbujas en el interior de la celda. El siguiente paso consiste en retirar cuidadosamente la aguja al interior de las celdas y posteriormente se elimina el exceso del fluido en el reservorio utilizando una jeringa de

ajuste de llenado. Se repite el mismo procedimiento en la otra celda. Una vez que ambas celdas fueron llenadas, se coloca el tapón presurizador (véase (3) de la Figura 3.6) sobre el bloque de acero inoxidable (3) de tal manera que al atornillarlo con la rosca (5) el bloque calorimétrico se cierra herméticamente y se presuriza [66].

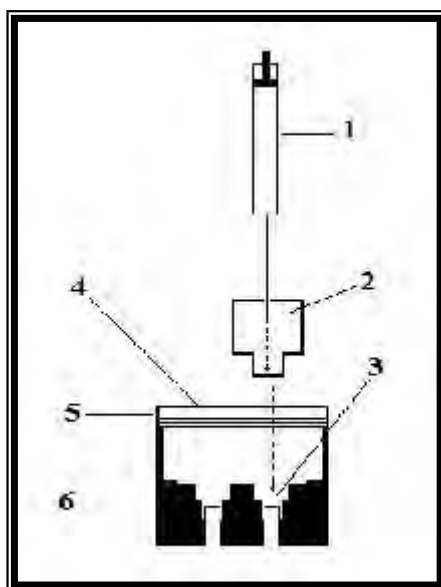


Figura 3.7. Esquema que muestra la manera en que se lleva a cabo el proceso de llenado de las celdas del calorímetro VP-DSC Microcal: (1) jeringa; (2) embudo de llenado; (3) reservorio de la celda; (4) bloque de acero inoxidable; (5) rosca para el tapón de presurización; (6) soporte de teflón.

3.4.4. Principio de funcionamiento y calibración del calorímetro diferencial de barrido

En un experimento básico de calorimetría diferencial de barrido (véase la Figura 3.8), la energía es suministrada simultáneamente a la celda de medición (que contiene a la molécula de interés) y a la de referencia (que contiene sólo al disolvente), empleando resistencias eléctricas en contacto con cada celda, y cuya intensidad está fijada por la velocidad de calentamiento seleccionada. El flujo de calor requerido para incrementar la temperatura en la celda de medición (q_s) es mayor que aquella requerida para la celda de referencia (q_r) para un obtener un mismo ΔT en ambas celdas, debido al calor de exceso absorbido o cedido por las moléculas en la muestra (Q). La diferencia de temperatura momentánea entre las dos celdas es detectada por un sensor de temperatura, el cual consta de una termopila de múltiples uniones bimetálicas, cuya señal eléctrica comanda un sistema de

compensación que suministra un exceso de potencia eléctrica a la celda de menor temperatura para restablecer rápidamente la igualdad de temperaturas entre las dos celdas [65,69].

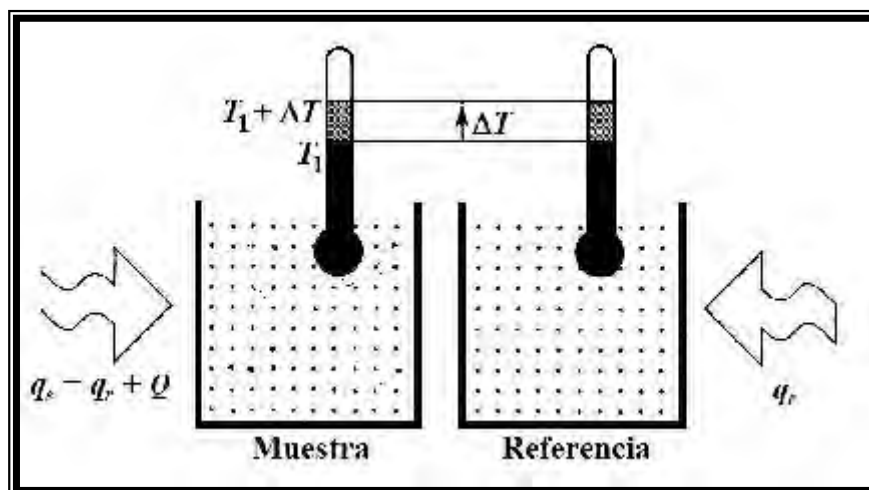


Figura 3.8. [68]. Esquema que presenta un experimento básico de la calorimetría diferencial de barrido de líquidos.

La señal resultante es la diferencia entre el flujo de calor suministrado a la celda de medición (q_s) y el de la celda de referencia (q_r) o sea el calor de exceso Q como función de la temperatura, el cual es proporcional a la diferencia de capacidades térmicas entre ambas celdas, esto es:

$$Q = q_s - q_r = C_s(T_s - T_p) - C_r(T_r - T_p) \quad (3.20)$$

$$Q = C_s(T_s - T_p) - C_r(T_r - T_p) \quad (3.21)$$

donde C_s y C_r son las capacidades térmicas de la muestra y de la referencia respectivamente, T_p es la temperatura programada, T_s es la temperatura de la muestra, mientras que T_r es la temperatura de la referencia. Si el volumen de las celdas es constante, entonces de acuerdo con la ecuación (3.13) aplicada a la ecuación (3.21) se tiene:

$$Q = C_{v,s}(T_s - T_p) - C_{v,r}(T_r - T_p) \quad (3.22)$$

Dado que para una muestra líquida a presiones bajas ($P \rightarrow 0$), $C_v \approx C_p$, la ecuación (3.22) se transforma en:

$$Q = C_{p,s}(T_s - T_p) - C_{p,r}(T_r - T_p) \quad (3.23)$$

A partir de la ecuación (3.23) y realizando dos calibraciones, es posible estar en condiciones de medir la capacidad térmica isobárica de una muestra de interés. La primera calibración, llamada “*blanco*”, consiste en medir el calor de compensación entre las celdas de medición y referencia llenadas con agua, lo que implica que $C_{p,s} = C_{p,r} = C_{p,H_2O}$, y entonces:

$$\begin{aligned} Q_{H_2O} &= C_{p,H_2O}(T_s - T_p) - C_{p,H_2O}(T_r - T_p) \\ Q_{H_2O} &= C_{p,H_2O}(T_s - T_r) \end{aligned} \quad (3.24)$$

La segunda calibración, se lleva a cabo con la celda de referencia llena con agua, y con la celda de medición llena con una disolución acuosa de NaCl a una concentración nominal 1 mol/kg que se usó como referencia. El calor de compensación entre las celdas y está representado por:

$$Q_{NaCl} = C_{p,NaCl}(T_s - T_p) - C_{p,H_2O}(T_r - T_p) \quad (3.25)$$

Al derivar las ecuaciones (3.24) y (3.25) con respecto al tiempo se obtiene respectivamente:

$$\dot{q}_{H_2O} = \frac{\delta Q_{H_2O}}{dt} = C_{p,H_2O} \left(\frac{dT_s}{dt} - \frac{dT_r}{dt} \right) \quad (3.26)$$

$$\dot{q}_{NaCl} = \frac{\delta Q_{NaCl}}{dt} = C_{p,NaCl} \frac{dT_s}{dt} - C_{p,H_2O} \frac{dT_r}{dt} \quad (3.27)$$

donde $\delta Q/dt$ representa la potencia de compensación. La temperatura programada T_p es constante por lo que $dT_p/dt = 0$. Al restar la ecuación (3.27) a la (3.26) se tiene que:

$$\begin{aligned} \dot{q}_{NaCl} - \dot{q}_{H_2O} &= \left[C_{p,NaCl} \frac{dT_s}{dt} - C_{p,H_2O} \frac{dT_r}{dt} \right] - \left[C_{p,H_2O} \left(\frac{dT_s}{dt} - \frac{dT_r}{dt} \right) \right] \\ \dot{q}_{NaCl} - \dot{q}_{H_2O} &= \left[C_{p,NaCl} \frac{dT_s}{dt} - C_{p,H_2O} \frac{dT_s}{dt} \right] \\ \dot{q}_{NaCl} - \dot{q}_{H_2O} &= \left[C_{p,NaCl} - C_{p,H_2O} \right] \frac{dT_s}{dt} \end{aligned} \quad (3.28)$$

La capacidad térmica isobárica, en términos de la capacidad térmica específica isobárica es $C_p = mc_p$. Entonces la ecuación (3.28) se transforma en:

$$\dot{q}_{NaCl} - \dot{q}_{H_2O} = \left[m_{NaCl}c_{p,NaCl} - m_{H_2O}c_{p,H_2O} \right] \frac{dT_s}{dt} \quad (3.29)$$

Como la masa está relacionada con la densidad del fluido ρ y el volumen de las celdas de medición $V_{c,s}$ y de referencia $V_{c,r}$, entonces:

$$\dot{q}_{NaCl} - \dot{q}_{H_2O} = \left[\rho_{NaCl}V_{c,s}c_{p,NaCl} - \rho_{H_2O}V_{c,r}c_{p,H_2O} \right] \frac{dT_s}{dt} \quad (3.30)$$

Considerando que ambas celdas son idénticas, entonces poseen el mismo volumen, es decir $V_{c,s} = V_{c,r} = V_c$, y la ecuación (3.30) se transforma en:

$$\dot{q}_{NaCl} - \dot{q}_{H_2O} = V_c \left[\rho_{NaCl}c_{p,NaCl} - \rho_{H_2O}c_{p,H_2O} \right] \frac{dT_s}{dt} \quad (3.31)$$

$$\frac{\dot{q}_{NaCl} - \dot{q}_{H_2O}}{V_c} = \left[\rho_{NaCl}c_{p,NaCl} - \rho_{H_2O}c_{p,H_2O} \right] \frac{dT_s}{dt} \quad (3.32)$$

Definiendo a $k_c = 1/V_c$, que representa la constante de calibración del calorímetro, entonces:

$$k_c (\dot{q}_{NaCl} - \dot{q}_{H_2O}) = \left[\rho_{NaCl}c_{p,NaCl} - \rho_{H_2O}c_{p,H_2O} \right] \frac{dT_s}{dt}$$

Despejando la constante de calibración k_c se obtiene finalmente:

$$k_c(T) = \frac{\left[\rho_{NaCl}c_{p,NaCl} - \rho_{H_2O}c_{p,H_2O} \right] \frac{dT_s}{dt}}{\dot{q}_{NaCl} - \dot{q}_{H_2O}}$$

$$k_c(T) = \left[c_{p,NaCl} - c_{p,H_2O} \frac{\rho_{H_2O}}{\rho_{NaCl}} \right] \frac{\frac{dT_s}{dt} \rho_{NaCl}}{(\dot{q}_{NaCl} - \dot{q}_{H_2O})} \quad (3.33)$$

donde k_c tiene unidades de cm^{-3} . Cabe mencionar que esta ecuación se debe usar a cada T . Para emplear la ecuación (3.33) es necesario usar los datos conocidos de la densidad y capacidad térmica específica de las dos referencias (agua y disolución acuosa de NaCl a una concentración nominal de 1 mol/kg) [70,71], así como los valores experimentales de la potencia de compensación entre las dos celdas llenadas con agua (\dot{q}_{H_2O}) y de la potencia de compensación entre la celda de referencia con agua y la de medición con NaCl (1 mol/kg)

(\dot{q}_{NaCl}) en el intervalo de temperatura, comprendido entre 15°C y 80°C (288.15 K y 353.15 K), a una presión de trabajo de 0.2 MPa. Una vez calculada la constante de calibración, se comparó con datos ya antes obtenidos, de tal forma que el error promedio entre las calibraciones no excediera el 0.1 %.

Llenando la celda de medición con la muestra, y manteniendo la de referencia llena con agua, puede determinarse la capacidad térmica isobárica de la muestra. Partiendo de la ecuación (3.33), y despejando la capacidad térmica específica de la muestra se tiene [72]:

$$c_{p,s} = k_c \frac{(\dot{q}_s - \dot{q}_{H_2O})}{\frac{dT_s}{dt} \rho_s} + c_{p,H_2O} \frac{\rho_{H_2O}}{\rho_s} \quad (3.34)$$

La ecuación (3.34) indica que para obtener la capacidad térmica específica de la muestra, se requiere obtener experimentalmente la densidad de la muestra como función de T , dentro del mismo intervalo de trabajo [73]. La manera de obtener estos datos será explicada detalladamente en la sección 3.5.3.

Las unidades en las que se expresa $c_{p,s}$ en la ecuación (3.34) son J/K g. Los datos de la capacidad térmica reportados en este trabajo, fueron obtenidos empleando el método continuo, lo que significa que el flujo de calor intercambiado para incrementar la temperatura a una velocidad de calentamiento dada, es directamente proporcional a la señal calorimétrica emitida. El valor de la velocidad de calentamiento dT_s/dt elegido en todas las mediciones fue de 1 K/min, valor que fue el óptimo para establecer un régimen cuasi-estacionario necesario para alcanzar el equilibrio térmico entre el bloque calorimétrico y las celdas.

En la Figura 3.9 se muestran los termogramas típicos a manera de ejemplo para agua pura, las disoluciones acuosas de GLU a seis concentraciones nominales distintas y NaCl, los cuales presentan un comportamiento semejante a los reportados por K. Ballerat-Buserolles y cols. [74].

Por otra parte, Woolley y cols. [68,75-77] informan que en estudios previos donde se midió $c_p(T)$ para algunas disoluciones acuosas de sales metálicas, aminoácidos y sacáridos y han comparado sus datos con los reportados en la literatura. La desviación que presenta este método es menor al 0.2 %.

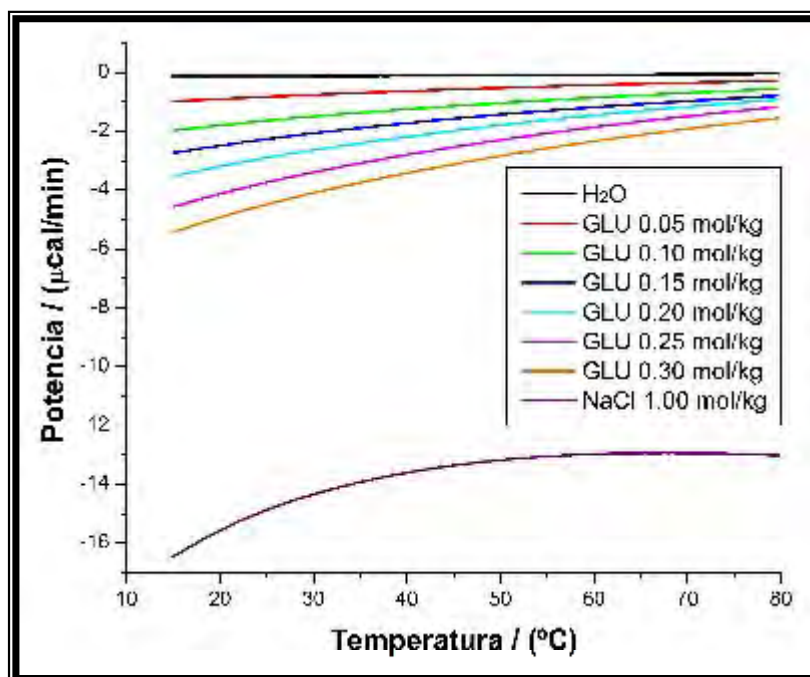


Figura 3.9. Termogramas típicos de agua pura, de las disoluciones acuosas de GLU a seis concentraciones nominales distintas y NaCl (1 mol/kg) a una velocidad de calentamiento de 1 K/min en el intervalo de temperatura de 15 a 80 °C (288.15 a 353.15 K), a 0.2 MPa, mediante calorimetría diferencial de barrido.

3.5. MEDICIÓN DE LA DENSIDAD

3.5.1. Descripción del equipo

La medición de las densidades de las disoluciones acuosas de los sacáridos se realizó en el Laboratorio de Fluidos Complejos del Instituto de Física de la UNAM. En la Figura 3.10 se presenta el esquema del dispositivo empleado para la medición de la densidad. Este método permite obtener densidades a diferentes temperaturas para líquidos o gases. Para ello, se empleó un densímetro de tubo vibratorio Picker, modelo 03D-PR, (Sodev, Inc., Sherbrooke, Québec, Canadá) con una sensibilidad de $1 \times 10^{-6} \text{ g/cm}^3$ y un intervalo de operación de temperatura de 0 a 75°C (1) [78]. La temperatura de la muestra se midió con un termómetro digital Cole-Parmer con una resolución de $\pm 0.01^\circ\text{C}$ (2) conectado a un sensor termopar (3) que se introduce dentro del baño térmico (4). Para la manipulación de la temperatura, se empleó un baño de circulación Cole-Parmer (5) acoplado a una unidad digital de control de temperatura Polystat® (6). Para asegurar la estabilidad térmica dentro

del baño de temperatura, se sumerge dentro de este un foco (7) sujetado a unacrílico, el cual se encuentra conectado con un controlador de temperatura de precisión (Tronac, Inc., Orem, UT, USA), modelo PTC-41 (8). Este dispositivo experimental de alta sensibilidad tiene conectado un sensor termopar (9) que se introduce dentro del baño térmico y que puede detectar variaciones de hasta ± 0.001 K. El equipo puede compensar una disminución de temperatura, encendiendo el foco cada vez que la temperatura desciende 0.01 K. Por su parte, el periodo de oscilación de las muestras se midió empleando un frecuenciómetro Hewlett Packard modelo 53181A de 3 GHz (10), cuya señal se registra en el programa de una computadora (11).

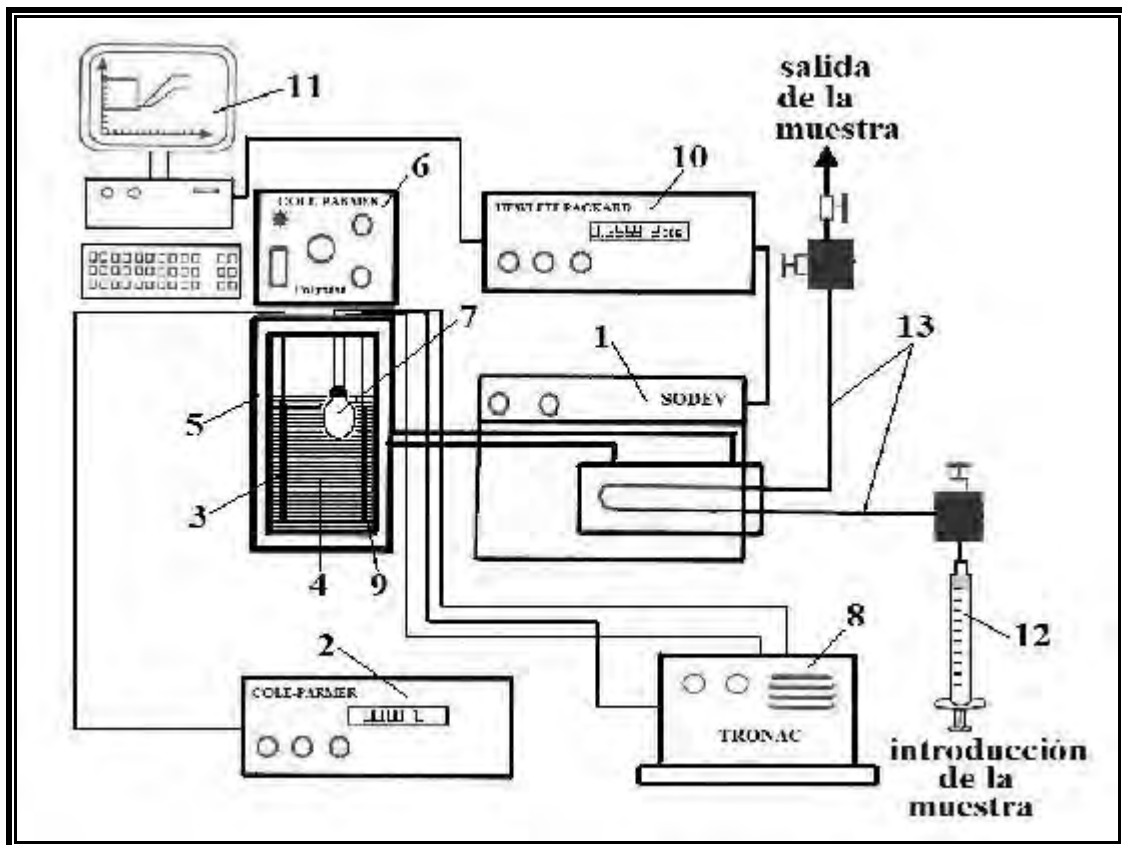


Figura 3.10. Esquema que muestra el dispositivo empleado para la medición de la densidad: (1) densímetro Picker (Sodev, Inc.); (2) termómetro digital Cole-Parmer; (3) sensor termopar del termómetro digital; (4) baño de temperatura; (5) baño de circulación Cole-Parmer; (6) unidad digital de control de temperatura Polystat®; (7) foco; (8) controlador de temperatura de precisión Tronac; (9) sensor termopar del controlador de temperatura de precisión; (10) frecuenciómetro Hewlett Packard; (11) computadora; (12) jeringa de plástico desechable con la muestra y (13) tubos de teflón.

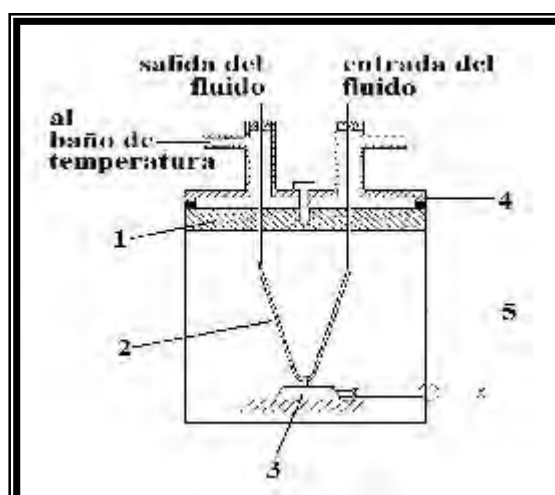


Figura 3.11. [79] Esquema que muestra las características esenciales del densímetro Picker (Sodev, Inc.): (1) placa de latón; (2) tubo en forma de “V” de acero inoxidable; (3) soporte magnético; (4) chaqueta termorregulada y (5) recipiente de cobre termorregulado.

En la Figura 3.11, se muestra el esquema del diseño mecánico del densímetro Picker. Un tubo de acero inoxidable con forma de “V” con un volumen interno de aproximadamente 0.2 cm^3 (diámetro interno de 0.030 in, diámetro externo de 0.043 in) (2), es fijado con soldadura a una placa de latón. Ambos se encuentran dentro de un recipiente de cobre (5), con una chaqueta termorregulada (4) donde circula agua que proviene del baño de circulación con el objeto de regular térmicamente el sistema. La vibración del tubo en forma de “V” es activada y mantenida a través de un soporte magnético (3), el cual es controlado a través de un circuito electrónico [79].

El intervalo de medición que ofrece este equipo, está comprendido entre 288.15 K y 363.15 K, con una precisión de $1 \times 10^{-5} \text{ g/cm}^3$ en densidad.

3.5.2. Llenado del densímetro

Con ayuda de una jeringa de plástico desechable de 3 mL (12), la muestra (aproximadamente 1 mL), es introducida progresivamente a través de los tubos de teflón (13) (véase la Figura 3.10) que se encuentran a su vez conectados con el tubo con forma de “V” de acero inoxidable localizado en el interior del densímetro (véase (2) de la Figura 3.11). Se debe tener especial cuidado de no introducir burbujas de aire dentro del sistema, lo que podría afectar la confiabilidad en las mediciones. Una vez que se encuentra el fluido dentro de la celda, se verifica que no existan fugas en el sistema.

3.5.3. Principio de medición y calibración del densímetro

El funcionamiento del densímetro está basado en las propiedades de un oscilador mecánico: el principio para la medición de la densidad reside en la evaluación de la frecuencia de oscilación de un tubo, resultado de una excitación impuesta no amortiguada. Este tubo en forma de “V” o diapasón (11), de volumen interno $V_0(T)$ y de masa fija m_0 desconocidos, contiene el fluido en estudio de densidad $\rho(T)$. Este fenómeno puede ser descrito como el movimiento armónico simple de un cuerpo hueco de masa m , con una constante de restitución de fuerza k propia del diapasón. De acuerdo con la ley de Hooke [80]:

$$F = -kx \quad (3.35)$$

donde x es el desplazamiento que sufre el diapasón, mientras que F es la fuerza de restitución del diapasón, la cual es de dirección contraria al desplazamiento. Con base en la segunda ley de Newton [80]:

$$F = ma = m \frac{d^2x}{dt^2} \quad (3.36)$$

Igualando las ecuaciones (3.35) y (3.36) se tiene:

$$m \frac{d^2x}{dt^2} = -kx$$

o bien:
$$\frac{d^2x}{dt^2} + \frac{k}{m}x = 0 \quad (3.37)$$

La expresión matemática (3.37) es una ecuación diferencial de segundo orden con coeficientes constantes, cuya solución es de la forma [80,81]:

$$x(t) = a \operatorname{sen} \omega t + b \operatorname{cos} \omega t \quad (3.38)$$

pero:
$$\frac{dx}{dt} = \omega (a \operatorname{cos} \omega t - b \operatorname{sen} \omega t) \quad (3.39)$$

$$\frac{d^2x}{dt^2} = -\omega^2 (a \operatorname{sen} \omega t + b \operatorname{cos} \omega t) = -\omega^2 x \quad (3.40)$$

donde ω se denomina frecuencia angular. Al sustituir la ecuación (3.40) en la (3.37) se obtiene:

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (3.41)$$

Para un movimiento armónico simple, el periodo de oscilación τ se define como [82]:

$$\tau = \frac{2\pi}{\omega} \quad (3.42)$$

Al sustituir la ecuación (3.41) en la (3.42) se tiene:

$$\tau = 2\pi\sqrt{\frac{m}{k}} \quad (3.43)$$

La masa del diapasón hueco con el fluido en estudio $m = m_0 + \rho V_0$, donde m_0 es la masa del diapasón vacío, ρ es la densidad del fluido en estudio, mientras que V_0 es el volumen del diapasón vacío. Entonces:

$$\tau = 2\pi\sqrt{\frac{m_0 + \rho V_0}{k}} \quad (3.44)$$

de donde:

$$\tau^2 = \frac{4\pi^2}{k}(m_0 + \rho V_0) \quad (3.45)$$

despejando ρ :

$$\rho = \frac{k}{4\pi^2 V_0} \tau^2 - \frac{m_0}{V_0} \quad (3.46)$$

Así, la densidad del fluido en estudio como función de la temperatura, está relacionada con el cuadrado del periodo de oscilación a través de la siguiente ecuación [78,83]:

$$\rho(T) = A(T)\tau^2 + B(T) \quad (3.47)$$

y a partir de aquí se encuentra que:

$$A(T) = \frac{k(T)}{4\pi^2 V_0(T)}, \quad B(T) = -\frac{m_0}{V_0(T)}$$

A y B son las constantes características del equipo, las cuales pueden ser determinadas midiendo los periodos de oscilación τ_1 y τ_2 de dos fluidos empleados como referencia de densidades conocidas ρ_1 y ρ_2 [83]. Woolley y cols. [75,77] reportan un método de calibración, usando como referencias al agua y una disolución acuosa de NaCl a una concentración de 1 mol/kg. Un análisis de la literatura muestra que hay datos de densidad [70,71] con buena precisión (1×10^{-6} g/cm³) a la presión de trabajo del calorímetro

diferencial de barrido para líquidos (0.2 MPa) y para la presión atmosférica en la Ciudad de México (0.078 MPa), en el intervalo de temperatura de estudio ($288.15 \leq T \leq 348.15$) K.

Combinando la ecuación (3.47) aplicada a los datos de los periodos de oscilación del agua $\tau_{H_2O}(T)$, así como los de la disolución acuosa de NaCl $\tau_{NaCl}(T)$, se tiene:

$$\text{Para agua:} \quad \rho_{H_2O}(T) = A(T)\tau_{H_2O}^2 + B(T) \quad (3.48)$$

$$\text{Para NaCl:} \quad \rho_{NaCl}(T) = A(T)\tau_{NaCl}^2 + B(T) \quad (3.49)$$

Restando la ecuación (3.49) a la (3.48):

$$\begin{aligned} \rho_{NaCl} - \rho_{H_2O} &= (A\tau_{NaCl}^2 + B) - (A\tau_{H_2O}^2 + B) \\ \rho_{NaCl} - \rho_{H_2O} &= A\tau_{NaCl}^2 - A\tau_{H_2O}^2 \\ \rho_{NaCl} - \rho_{H_2O} &= A(\tau_{NaCl}^2 - \tau_{H_2O}^2) \end{aligned} \quad (3.50)$$

Haciendo $A = k_\rho$, donde k_ρ representa la constante de calibración del densímetro, la cual se calcula a partir de los datos conocidos de la densidad de las dos referencias, y midiendo experimentalmente los valores del periodo de oscilación de estas como función de la temperatura, entonces:

$$k_\rho(T) = \frac{\rho_{NaCl}(T) - \rho_{H_2O}(T)}{\tau_{NaCl}^2(T) - \tau_{H_2O}^2(T)} \quad (3.51)$$

Para determinar la densidad de la muestra, se combina la ecuación (3.47) aplicada a los datos de los periodos de oscilación del agua $\tau_{H_2O}(T)$, así como los de la disolución acuosa de la muestra $\tau_S(T)$, y haciendo $A = k_\rho$, entonces se tiene:

$$\text{Para agua:} \quad \rho_{H_2O}(T) = k_\rho(T)\tau_{H_2O}^2 + B(T) \quad (3.52)$$

$$\text{Para la muestra:} \quad \rho_S(T) = k_\rho(T)\tau_S^2 + B(T) \quad (3.53)$$

Restando la ecuación (3.53) a la ecuación (3.52) se obtiene la relación siguiente [75]:

$$\begin{aligned} \rho_S - \rho_{H_2O} &= [k_\rho(T)\tau_S^2 + B] - [k_\rho(T)\tau_{H_2O}^2 + B] \\ \rho_S - \rho_{H_2O} &= k_\rho(T)\tau_S^2 - k_\rho(T)\tau_{H_2O}^2 \\ \rho_S - \rho_{H_2O} &= k_\rho(T)(\tau_S^2 - \tau_{H_2O}^2) \\ \rho_S &= \rho_{H_2O} + k_\rho(T)(\tau_S^2 - \tau_{H_2O}^2) \end{aligned} \quad (3.54)$$

A pesar de las posibles fuentes de error debidas a la incertidumbre de la temperatura de equilibrio (± 0.01 K), así como de la calibración del equipo (incertidumbre sobre los datos de referencia), el manual del equipo indica que la repetibilidad que presenta este método es de $\pm 1 \times 10^{-5}$ g/cm³ [78].

3.6. EFECTO DE LA PRESIÓN EN LAS MEDICIONES DE LAS DENSIDADES Y CAPACIDADES TÉRMICAS ISOBÁRICAS DE LAS DISOLUCIONES ACUOSAS DE SACÁRIDOS

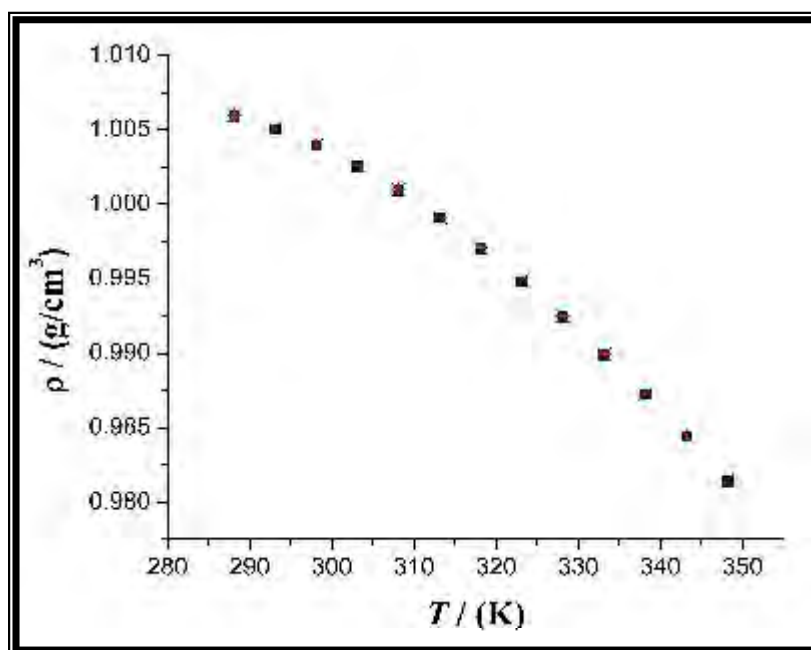


Figura 3.12. Comparación de los datos obtenidos en este proyecto (■) y los de la Ref. [77] (✱) para las densidades de la GLU a la concentración nominal de 0.10 mol/kg.

Las mediciones de las densidades de las disoluciones acuosas de los sacáridos se realizaron a la presión atmosférica de la Ciudad de México (0.078 MPa), mientras que las de las capacidades térmicas isobáricas se llevaron a cabo a la presión de trabajo del calorímetro (0.2 MPa) en el momento de cerrar la celda. Como puede observarse, dichas mediciones no se realizaron a la misma presión y por este motivo, es muy importante verificar si la presión tiene un efecto que afecte sensiblemente las mediciones. Además, esto permitirá conocer si las mediciones de la capacidad térmica isobárica específica obtenidas en este trabajo, son comparables con las informadas en la literatura a diferente presión de trabajo, y esto se discutirá a continuación.

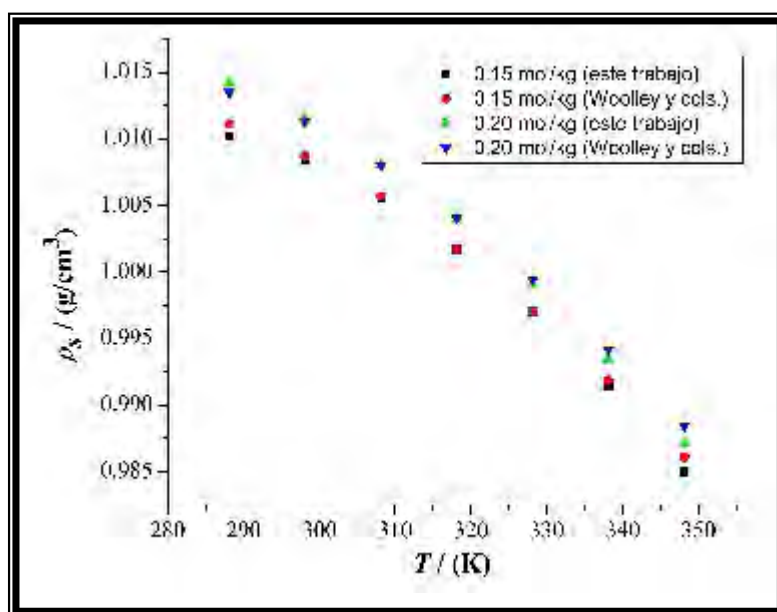


Figura 3.13. Comparación de los datos experimentales de $\rho_s(T, m_s)$ de la NAGA obtenidos en este trabajo a 0.078 MPa con respecto a los calculados con la ecuación (3.55), empleando datos de $V_\phi(T, m_s)$ informados en la literatura a 0.35 MPa, en el intervalo de temperatura de (288.15 a 348.15) K a dos distintas concentraciones nominales (0.15 y 0.20) mol/kg. Para mayor claridad, los datos se presentan cada 10 K.

Las densidades de las disoluciones acuosas de los azúcares como función de temperatura (288.15 a 348.15 K) y composición (0.05 a 0.30 mol/kg), fueron medidas en el Instituto de Física, UNAM, empleando como sistema de referencia las disoluciones de GLU, cuyos datos fueron comparados con los calculados a partir de los datos de los volúmenes molares aparentes reportados por Woolley y cols. [77]. En la Figura 3.12, se presenta la gráfica de la densidad como función de la temperatura, medidos en este trabajo a una concentración nominal de 0.10 mol/kg a la presión atmosférica de la Ciudad de México de 0.078 MPa (a manera de ejemplo), junto con los datos provenientes de la Ref. [77] a una presión de 0.35 MPa a la misma concentración. Como puede verificarse, la coincidencia entre ambos es muy buena con una desviación menor al 0.01 %, lo que indica que el efecto de la presión sobre la densidad puede despreciarse y que esta técnica resulta confiable. Este hecho también se puede confirmar en la Figura 3.13, donde se presenta a manera de ejemplo la comparación de las densidades $\rho_s(T, m_s)$ para la NAGA medidas en este trabajo a una presión de 0.078 MPa con las calculadas a partir de los volúmenes molares aparentes V_ϕ , medidos a 0.35 MPa [84] empleando la ecuación (3.55) a dos distintas concentraciones (0.15 y 0.20) mol/kg:

$$\rho_s(T, m_s) = \frac{M_1 + \frac{1000}{m_s}}{V_\phi(T, m_s) + \frac{1000}{\rho_2(T)m_s}} \quad (3.55)$$

Se observa que a ambas concentraciones la diferencia entre ambos conjuntos de datos es del orden del 1 %, lo que indica que el efecto de la presión no es significativo, es decir que a presiones menores o iguales a 0.35 MPa, $(\partial\rho/\partial P)_T \approx 0$.

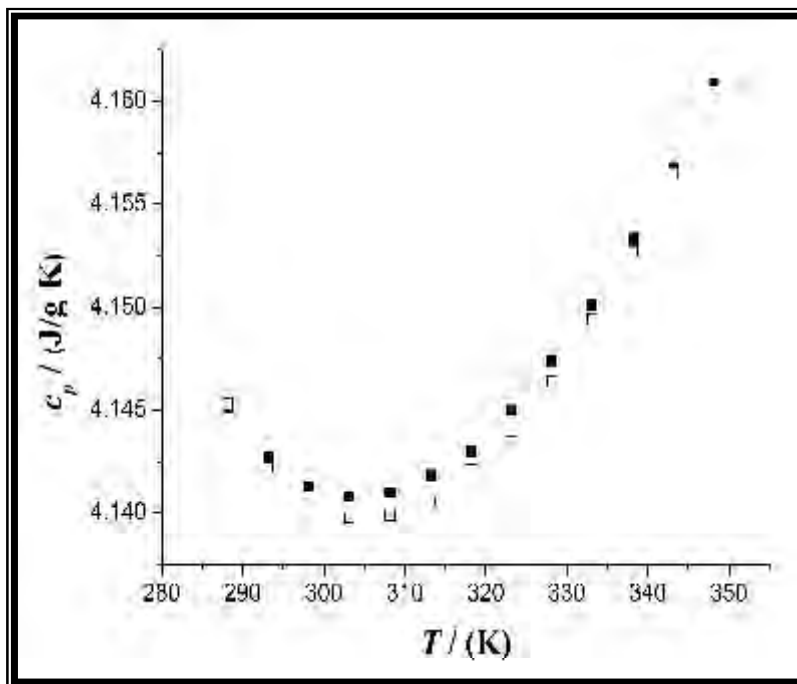


Figura 3.14. Comparación de los datos obtenidos en este proyecto (■) y los de la Ref. [77] (□) para las capacidades térmicas específicas isobáricas de la GLU a la concentración nominal de 0.10 mol/kg.

Por otra parte, las capacidades térmicas isobáricas molares fueron medidas en el intervalo de temperatura de 288.15 K a 248.15 K a seis distintas concentraciones nominales: (0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25 y 0.30) mol/kg para las disoluciones de los azúcares medidos, empleando las ecuaciones (3.33) y (3.34), a una presión de trabajo de 0.2 MPa. Como ya se mencionó, el sistema de referencia es la GLU, cuyos valores de $c_p(T)$ fueron medidos en el Laboratorio de Biofísicoquímica, Facultad de Química, UNAM, los cuales coinciden con los reportados por Woolley y cols a una presión de 0.35 MPa. [77]. Esto puede verificarse en la Figura 3.14, donde se muestra, a manera de ejemplo, la comparación

de los datos de $c_p(T)$ de las disoluciones acuosas de GLU, a la concentración nominal de 0.10 mol/kg. Se observa nuevamente que la coincidencia entre ambos es bastante buena con una desviación menor al 0.03 %, lo que indica que esta técnica resulta confiable, y que el efecto de la presión puede despreciarse. Nuevamente este hecho, puede confirmarse en la Figura 3.15, donde se presenta la comparación de datos de las capacidades térmicas isobáricas molares $C_{p,m,s}(T, m_s)$ medidas en este trabajo a una presión de 0.078 MPa con respecto a las calculadas a partir de las capacidades térmicas isobáricas molares aparentes $C_{p,\phi}$, medidos a 0.35 MPa [77], empleando la ecuación (3.56) para la GLU, para las mismas dos concentraciones nominales que las de la densidad (0.15 y 0.20) mol/kg):

$$c_{p,s}(T, m_s) = \frac{C_{p,\phi}(T, m_s) + \frac{1000c_{p,2}(T)}{m_s}}{M_1 + \frac{1000}{m_s}} \quad (3.56)$$

Se observa que a ambas concentraciones la diferencia entre ambos conjuntos de datos es del orden del 1 %, lo que indica que el efecto de la presión no es significativo, es decir que a presiones menores o iguales a 0.35 MPa, $(\partial c_p / \partial P)_T \approx 0$.

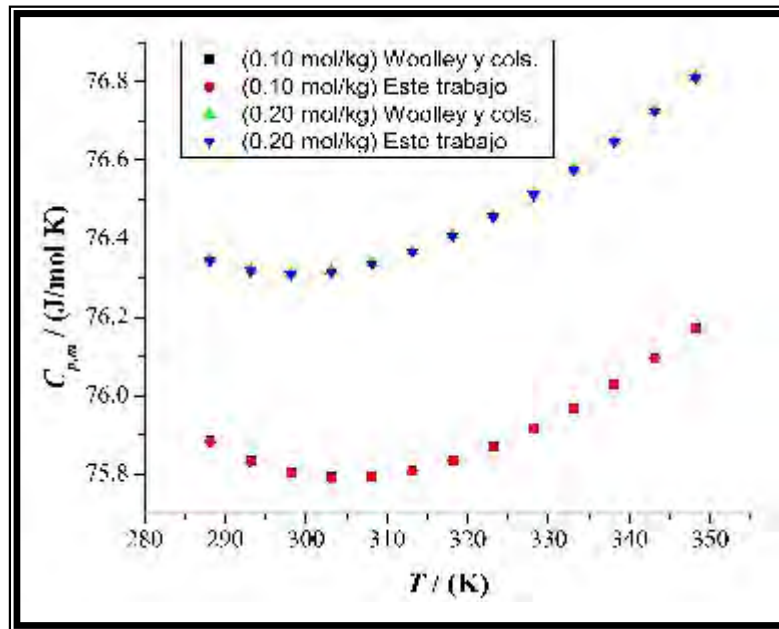


Figura 3.15. Comparación de los datos experimentales de $C_{p,m,s}(T, m_s)$ de la GLU obtenidos en este trabajo a 0.078 MPa con respecto a los calculados con la ecuación (3.56), empleando datos de $C_{p,\phi}(T, m_s)$ informados en la literatura a 0.35 MPa, en el intervalo de temperatura de (288.15 a 348.15) K a dos distintas concentraciones nominales (0.10 y 0.20) mol/kg. Para mayor claridad, los datos se presentan cada 5 K.

4. TRATAMIENTO DE DATOS EXPERIMENTALES

4.1. OBTENCIÓN DE DATOS EXPERIMENTALES

Los datos experimentales que se midieron en este trabajo fueron la capacidad térmica isobárica molar $C_{p,m}(T)$ para 18 sacáridos en estado sólido, mientras que para las disoluciones acuosas de los sacáridos se midieron aquellos que no hay datos reportados en la literatura, los cuales son: DRIB, XIL, RIB, MeRIB, DGLU, FRU, MAN, MeGLU y MALT. Las propiedades medidas fueron la densidad $\rho_s(T, m_s)$ y la capacidad térmica isobárica molar $C_{p,m,s}(T, m_s)$ a seis distintas concentraciones nominales (0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25 y 0.30) mol/kg y en el intervalo de temperatura de (288.15 a 348.15) K a la presión de trabajo de 0.078 MPa. Aunque los datos de las disoluciones acuosas de GLU se encuentran reportados en la literatura, este sistema se volvió a medir para emplearlo como referencia y comparar los datos experimentales con los de la literatura (véanse los ejemplos para GLU en la Figuras 4.1 y 4.2).

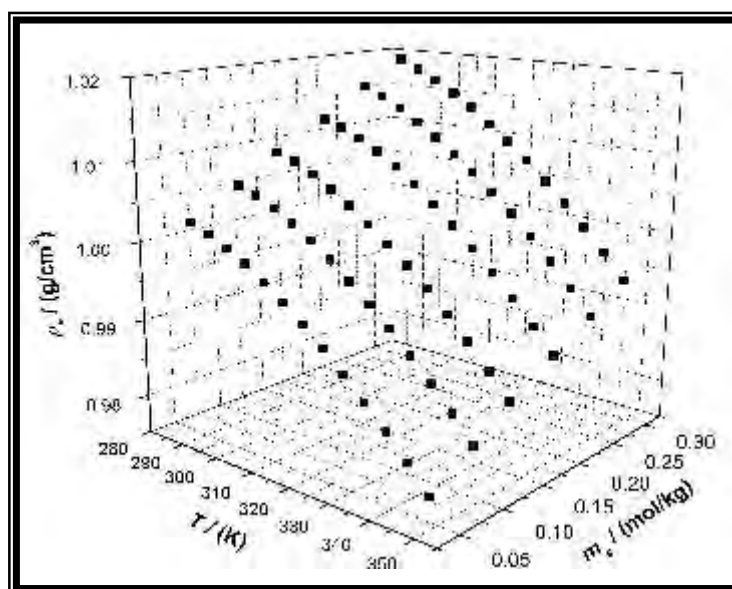


Figura 4.1. Gráfica experimental de $\rho_s(T, m_s)$ para las disoluciones acuosas de GLU a seis distintas concentraciones nominales. Para mayor claridad, los datos se presentan cada 5 K.

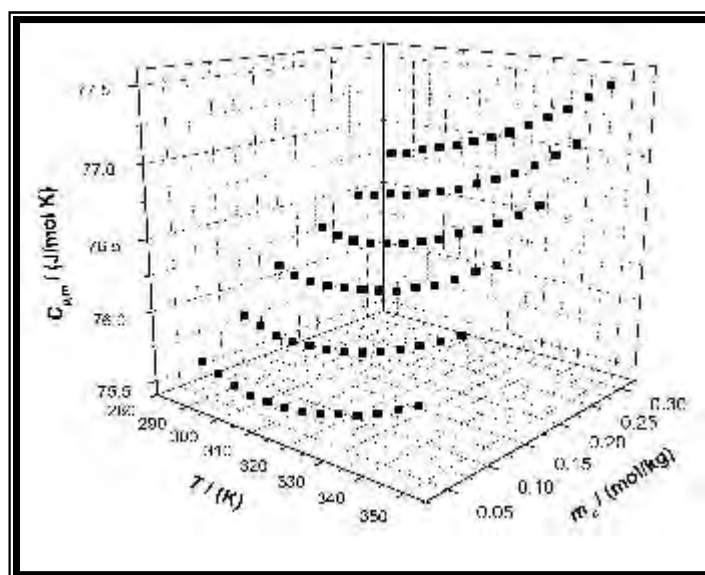


Figura 4.2. Gráfica experimental de $C_{p,m,s}(T,m_s)$ para las disoluciones acuosas de GLU a seis distintas concentraciones nominales. Para mayor claridad, los datos se presentan cada 5 K.

Todos los datos de $\rho_s(T,m)$ y $C_{p,m,s}(T,m)$ se reportan en los Apéndices E, F y G. A partir de los datos de $\rho_s(T,m)$, se obtuvieron los volúmenes molares aparentes $V_\phi(T,m)$, y de los datos de $C_{p,m,s}(T,m)$, las capacidades térmicas isobáricas molares aparentes $C_{p,\phi}(T,m)$ (véanse los Apéndices H e I).

A partir de estos últimos, se obtienen las capacidades térmicas isobáricas molares aparentes a dilución infinita $C_{p,\phi}^\infty(T)$ y se calcula el cambio de capacidad térmica isobárica molar $\Delta_{sol}C_p(T)$ cuando 1 mol del soluto en estado puro es transferido al disolvente (agua) (véanse Apéndices J y K).

4.1.1. Tratamiento de datos experimentales para $C_{p,m}(T)$ para sacáridos en estado sólido

Los datos de las capacidades térmicas isobáricas molares $C_{p,m}(T)$, fueron obtenidos para las 18 muestras de sacáridos en estado sólido a partir de las mediciones de las capacidades térmicas isobáricas específicas $c_{p,s}(T)$ en el intervalo de temperatura comprendido entre (288.15 y 348.15) K a una presión de 0.078 MPa. Dado que las muestras de sacáridos contienen agua, la cual fue determinada previamente (véase sección 2.2 de este trabajo), se realizó la corrección de esta propiedad por contenido de humedad, utilizando las capacidades térmicas isobáricas molares específicas del agua $c_{p,H_2O}(T)$, la masa molar del

sacárido correspondiente M y los porcentos en masa de agua wt_{H_2O} que contiene la muestra, empleando la siguiente ecuación [46]:

$$C_{p,m}(T) = M \frac{c_{p,s}(T) - \left(\frac{wt_{H_2O}}{100} \right) c_{p,H_2O}(T)}{1 - \left(\frac{wt_{H_2O}}{100} \right)} \quad (4.1)$$

Estos datos se exhiben a intervalos de 5 K en la Tabla E.1, del Apéndice E. Posteriormente, esos datos fueron ajustados a polinomios de la forma:

$$C_{p,m}[T / (\text{K}) | (\text{J/K mol})] = \sum_{i=0}^n B_i T^i \quad (4.2)$$

Los coeficientes B_i así como sus desviaciones estándar σ se presentan en la Tabla D.2, del Apéndice D, los cuales fueron obtenidos por el método de los mínimos cuadrados [85,86] con ayuda del programa Origin 7.0[®] [87]. Es importante señalar que los polinomios ajustados a los datos de $C_{p,m}(T)$ para todos los sacáridos fueron de primero a cuarto grado, puesto que esos polinomios son los que mejor reproducen los datos experimentales con un error promedio menor a 0.1 %. Con la ecuación (4.2), se puede estimar $C_{p,m}(T)$ para cada sacárido a cualquier temperatura, dentro del intervalo experimental.

4.1.2. Obtención de $V_\phi(T, m_s)$ a partir de $\rho_s(T, m_s)$

A partir de los datos de las densidades de las disoluciones acuosas de los sacáridos $\rho_s(T, m_s)$, se obtuvieron los volúmenes molares aparentes $V_\phi(T, m_s)$, empleando la siguiente ecuación [77]:

$$V_\phi(T, m_s) = \frac{M_1}{\rho_s(T, m)} - \frac{1000[\rho_s(T, m_s) - \rho_2(T)]}{\rho_s(T, m_s)\rho_2(T)m_s} \quad (4.3)$$

donde M_1 es la masa molar del soluto, (véase la Tabla I de la sección 2.1), $\rho_2(T)$ es la densidad del agua, y m_s es la molalidad de la disolución. Los datos de $V_\phi(T, m_s)$ se muestran en las tablas del Apéndice H.

4.1.3. Tratamiento de datos experimentales para $C_{p,m,s}(T,m_s)$

Las capacidades térmicas isobáricas molares de las disoluciones acuosas de los sacáridos $C_{p,m,s}(T,m_s)$ fueron obtenidas a partir de los datos experimentales de las capacidades térmicas isobáricas específicas $c_{p,s}(T,m_s)$, para cada concentración en el intervalo de estudio propuesto, comprendido de (288.15 a 348.15) K para la temperatura a una presión de 0.078 MPa. La ecuación empleada es la siguiente:

$$C_{p,m,s}(T,m_s) = c_{p,s}(T,m_s)\bar{M} \quad (4.4)$$

donde \bar{M} es la masa molar aparente de una disolución diluida, la cual se calcula como:

$$\bar{M} = x_1M_1 + x_2M_2 \quad (4.5)$$

En la ecuación anterior, x_1 y M_1 es la fracción mol y la masa molar del soluto respectivamente, mientras que x_2 y M_2 es la fracción mol y la masa molar del disolvente respectivamente. Estos datos se exhiben a intervalos de 5 K para cada concentración en las tablas del Apéndice G.

4.1.4. Obtención de $C_{p,\phi}(T,m_s)$, $C_{p,\phi}^\infty(T)$ y $\Delta_{sol}C_p(T)$

Para obtener la capacidad térmica isobárica molar aparente experimental, se utiliza la siguiente ecuación [77]:

$$C_{p,\phi}(T,m_s) = M_1c_{p,s}(T,m_s) + \frac{1000[c_{p,s}(T,m_s) - c_{p,2}(T)]}{m_s} \quad (4.6)$$

Los valores de los $C_{p,\phi}(T,m_s)$, así como sus desviaciones estándar σ se presentan en las tablas del Apéndice I. A partir de los datos de $C_{p,\phi}$ calculados a partir de la ecuación (4.6), y asumiendo que las disoluciones acuosas de los sacáridos son lo suficientemente diluidas como para seguir un comportamiento lineal del $C_{p,\phi}$ como función de la molalidad m_s , se realiza un ajuste a ese conjunto de datos para cada temperatura, de acuerdo con la siguiente ecuación [36]:

$$C_{p,\phi} = b_c m_s + C_{p,\phi}^\infty \quad (4.7)$$

donde la capacidad térmica isobárica molar aparente a dilución infinita $C_{p,\phi}^\infty$ es representada por la ordenada al origen. Los valores de los $C_{p,\phi,i}^\infty$, así como sus desviaciones estándar σ se presentan en las tablas del Apéndice J. Finalmente, empleando los datos de

$C_{p,\phi}^{\infty}(T)$ obtenidos con la ecuación (4.7) y los de $C_{p,m}(T)$ de los sacáridos en estado sólido, se calcula el cambio en la capacidad térmica isobárica molar $\Delta_{sol}C_p(T)$ [35]:

$$\Delta_{sol}C_p(T) = C_{p,\phi}^{\infty}(T) - C_{p,m}(T) \quad (4.8)$$

Los valores de los $\Delta_{sol}C_p(T)$, así como sus desviaciones estándar σ se presentan en las tablas del Apéndice K. La contraparte teórica de la ecuación (4.8) es el modelo de dos equilibrios químicos en la primera capa de solvatación, es decir:

$$\Delta_{sol}C_p(T) = \frac{Q_1}{Q_2} \frac{1}{RT^2} \left[\frac{K_{pH}(\Delta H_{pH})^2 + K_{alt}(\Delta H_{alt})^2 + (\Delta H_{pH} - \Delta H_{alt})^2 K_{pH}K_{alt}}{(1 + K_{pH} + K_{alt})^2} \right] \quad (4.9)$$

donde ΔH_{alt} es la entalpía de alteración que sufren las moléculas de agua en la primera capa de solvatación, K_{alt} es la constante de equilibrio asociada a este proceso, ΔH_{pH} es la entalpía de formación de puentes de hidrógeno que sufren las moléculas de agua en la primera capa de solvatación, K_{pH} es la constante de equilibrio asociada a este proceso, Q_1 es un parámetro geométrico de superficie para cada soluto, el cual se calcula con base al método UNIFAC [32-34], en tanto que \bar{Q}_2 es la superficie del disolvente normalizada por el área que ocupa un grupo $-\text{CH}_2$ del soluto, de acuerdo con lo reportado por A. Bondi [31].

Por su parte, la ecuación de van't Hoff, permite calcular la constante de equilibrio a cualquier temperatura, la cual es [27-29]:

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (4.10)$$

Integrando la ecuación anterior a P constante considerando a ΔH independiente de la temperatura, y aplicándola a los procesos de alteración y formación de puente de hidrógeno respectivamente, se obtienen las siguientes ecuaciones:

$$\ln K_{alt} = \ln K_{alt}^0 - \frac{\Delta H_{alt}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \quad (4.11)$$

$$\ln K_{pH} = \ln K_{pH}^0 - \frac{\Delta H_{pH}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \quad (4.12)$$

donde K_{alt}^0 y K_{pH}^0 son los valores de las constantes de equilibrio de alteración y de formación de puente de hidrógeno respectivamente a la temperatura de referencia T_0 , la cual es de 298.15 K.

Conocidos los valores de ΔH_{alt} y ΔH_{pH} , además de los de K_{alt}^0 , K_{pH}^0 a $T_0 = 298.15$ K obtenidos a partir de los ajustes, empleando la ecuación (4.9), se pueden calcular los valores de ΔS_{alt} y ΔS_{pH} , empleando la ecuación que relaciona la constante de equilibrio K con los potenciales termodinámicos ΔH y ΔS , aplicada a los procesos de alteración y formación de puente de hidrógeno respectivamente:

$$\ln K_{pH}^0 = -\frac{\Delta H_{pH}}{RT_0} + \frac{\Delta S_{pH}}{R} \quad (4.13)$$

$$\ln K_{alt}^0 = -\frac{\Delta H_{alt}}{RT_0} + \frac{\Delta S_{alt}}{R} \quad (4.14)$$

De donde:

$$\Delta S_{pH} = \frac{\Delta H_{pH}}{T_0} + R \ln K_{pH}^0 \quad (4.15)$$

$$\Delta S_{alt} = \frac{\Delta H_{alt}}{T_0} + R \ln K_{alt}^0 \quad (4.16)$$

4.2. ESTIMACIÓN DE INCERTIDUMBRES EN LAS MEDICIONES DE LOS DATOS EXPERIMENTALES

La densidad y la capacidad térmica isobárica de las disoluciones acuosas de los sacáridos así como la capacidad térmica isobárica de los sacáridos en estado sólido, son magnitudes que no son medidas directamente en los dispositivos descritos en las secciones 3.3, 3.4 y 3.5, respectivamente, sino que dependen de otras variables, las cuales poseen una incertidumbre asociada con su medición, cuya definición, clasificación y estimación se muestra en el Apéndice D.

Los valores máximos de las incertidumbres estimadas para cada una de las propiedades medidas experimentalmente o calculadas se presentan a continuación en la Tabla VII.

Tabla VII. Incertidumbres máximas asociadas a las propiedades medidas y calculadas.

Propiedad termodinámica:	Incertidumbre:
Capacidad térmica isobárica molar de los -mono y disacáridos en estado sólido	$\pm 4.0 \text{ J/K mol}$
Capacidad térmica isobárica molar de los polisacáridos en estado sólido	$\pm 24.0 \text{ J/K mol}$
Molalidad de las disoluciones acuosas	$\pm 7.2 \times 10^{-6} \text{ mol/kg}$
Densidad de las disoluciones acuosas	$\pm 9.0 \times 10^{-5} \text{ g/cm}^3$
Volumen molar aparente de las disoluciones acuosas	$\pm 0.09 \text{ cm}^3/\text{mol}$
Capacidad térmica isobárica molar de las disoluciones acuosas	$\pm 1.8 \text{ J/K mol}$
Capacidad térmica isobárica molar aparente de las disoluciones acuosas	$\pm 0.06 \text{ J/K mol}$
Capacidad térmica isobárica molar aparente a dilución infinita de las disoluciones acuosas de -mono y disacáridos	$\pm 5.9 \text{ J/K mol}$
Capacidad térmica isobárica molar aparente a dilución infinita de las disoluciones acuosas de polisacáridos	$\pm 12.7 \text{ J/K mol}$
Cambio en la capacidad térmica isobárica molar de la disolución de -mono y disacáridos	$\pm 6.5 \text{ J/K mol}$
Cambio en la capacidad térmica isobárica molar de la disolución de polisacáridos	$\pm 13.0 \text{ J/K mol}$

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. ANÁLISIS CUALITATIVO DE LAS PROPIEDADES TERMODINÁMICAS DE LOS SACÁRIDOS Y SUS DISOLUCIONES

5.1.1. Análisis cualitativo de $C_{p,m}(T)$ para los sacáridos en estado sólido

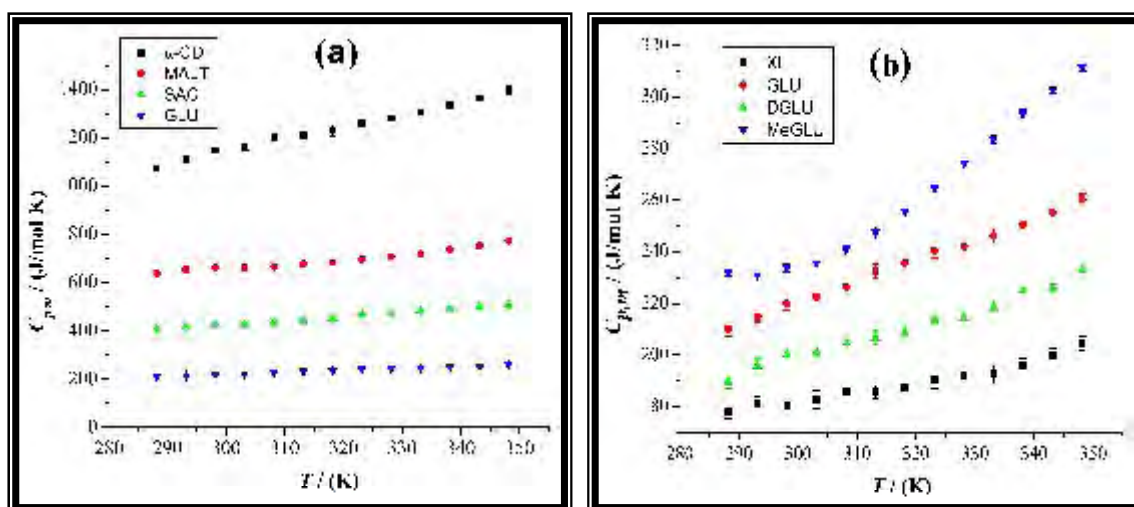


Figura 5.1. Gráficas experimentales de $C_{p,m}(T)$ para: (a) serie de -mono, -di, -tri y polisacáridos; (b) serie de monosacáridos derivados de GLU. Para mayor claridad, los datos se presentan cada 5 K.

Los datos experimentales de las capacidades térmicas molares isobáricas de los 18 sacáridos en estado sólido obtenidas en este trabajo a una presión de 0.078 MPa, se encuentran informados en el Apéndice E. Estos datos fueron ajustados a polinomios (véase ecuación (4.2)). Los coeficientes obtenidos del ajuste y sus desviaciones estándar son informados en la Tabla E.2.

Cualitativamente, el comportamiento del $C_{p,m}(T)$ de los sacáridos en estado sólido puede comprenderse considerando la masa molar de las moléculas, el efecto de la presencia de grupos funcionales diferentes y la posición de dichos grupos funcionales (topología). En la Figura 5.1 (a) se ilustra el efecto de la masa molar con los valores de $C_{p,m}(T)$ para un -mono, un -di, un -tri y un polisacárido. A medida que la masa molar del sacárido aumenta, el valor del $C_{p,m}(T)$ es mayor. El efecto de grupos funcionales y su posición en la molécula de sacárido se ilustra en la Figura 5.1 (b) para la GLU y una serie homóloga de sacáridos derivados con diferentes grupos funcionales, como son la XIL, MeGLU y DGLU.

Las distintas magnitudes de $C_{p,m}(T)$ se deben a las diferencias en masas molares (de 150 g/mol para XIL a 194 g/mol para MeGLU, véase la Tabla IV) y sus diferentes curvaturas a la presencia o ausencia de los grupos funcionales respecto de GLU (véase Apéndice A).

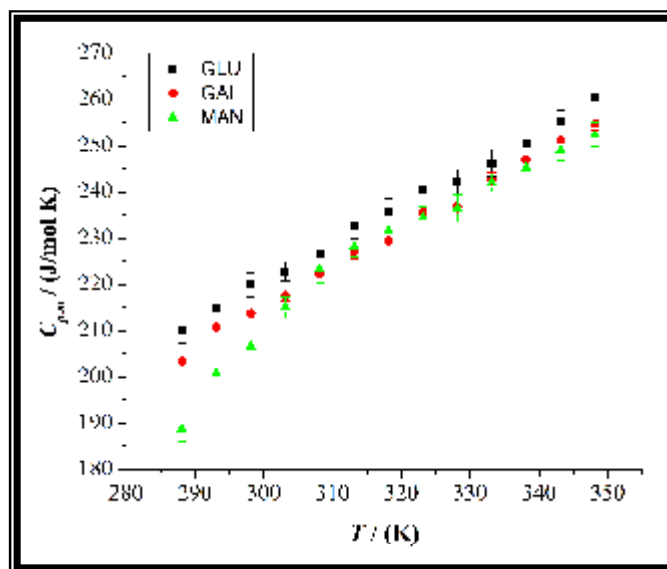


Figura 5.2. Gráfica experimental de $C_{p,m}(T)$ para los epimeros de la GLU. Para mayor claridad, los datos se presentan cada 5 K.

En la Figura 5.2 se muestra una gráfica comparativa entre la GLU y dos de sus epimeros GAL y MAN, es decir, para tres sacáridos con la misma masa molar. Se observa que los valores de $C_{p,m}(T)$ son cercanos pero claramente diferentes (dentro del error experimental) particularmente a temperaturas bajas. Este resultado demuestra que la capacidad térmica es capaz de distinguir entre estos epimeros (ver estructuras en el Apéndice A).

Los datos experimentales de $C_{p,m}(T)$ de los sacáridos medidos experimentalmente a 0.078 MPa, fueron comparados con datos en la literatura de dos maneras: a temperaturas específicas y en el intervalo de temperatura donde coinciden los datos de este trabajo con los de la literatura. En las Tablas VIII y IX se presentan las comparaciones de $C_{p,m}$ a 298.15 K y 303.15 K. En general, hay una excelente concordancia entre los datos experimentales de este trabajo y los informados en distintas referencias bibliográficas para ambas temperaturas, excepto para la FRU para la que la diferencia es del 8.7 %.

Tabla VIII. Comparación entre los datos experimentales de las capacidades térmicas isobáricas molares $C_{p,m}$ / (J/K mol) con los valores informados en la literatura a 298.15 K.

Acrónimo:	Este trabajo:	Literatura:
XIL	180.4	184 [88]
RIB	183.2	185.5 [88]
GLU	219.9	219.1 [89], 219.2 [29], 219.1 [88], 219.8 [90]
MAN	206.6	216 [88]
GAL	213.7	220 [88]
FRU	227.7	232 [88], 208 [91]
MeGLU	233.7	233.8 [12]
SAC	424.3	424.7 [92], 431.1 [91]
MAL	436.1	436 [93], 461.2 [91]
LAC	435.8	412.5 [91]
MALT	662.5	663 [93]
α -CD	1150.0	1153 [93]
β -CD	1341.3	1342 [93]

Tabla IX. Comparación entre los datos experimentales de las capacidades térmicas isobáricas molares $C_{p,m}$ / (J/K mol) con los valores informados en la literatura a 303.15 K .

Acrónimo:	Este trabajo:	Literatura:
XIL	182.8	184 [2], 184 [94]
RIB	188.8	184 [2], 187 [94]
DRIB	163.6	164 [2]
GLU	222.8	224 [94], 235.9 [91]
DGLU	201.1	201 [2]
MAN	215.0	215 [2], 216 [94]
GAL	217.5	217 [2], 217 [94]
MeGLU	235.7	238 [2]

Por otra parte, los datos disponibles en la literatura para $C_{p,m}(T)$ son para cuatro monosacáridos (GLU, MAN, GAL y FRU) y dos disacáridos (MAL y LAC), en el intervalo de temperatura (290 a 325) K [94]. Además, para la GLU y la SAC hay datos en los intervalos (10 a 340) K [89] y (5 a 342) K [92], respectivamente, cuyas desviaciones entre los datos obtenidos en este trabajo con respecto a los datos de la literatura se pueden observar en la Figura 5.3.

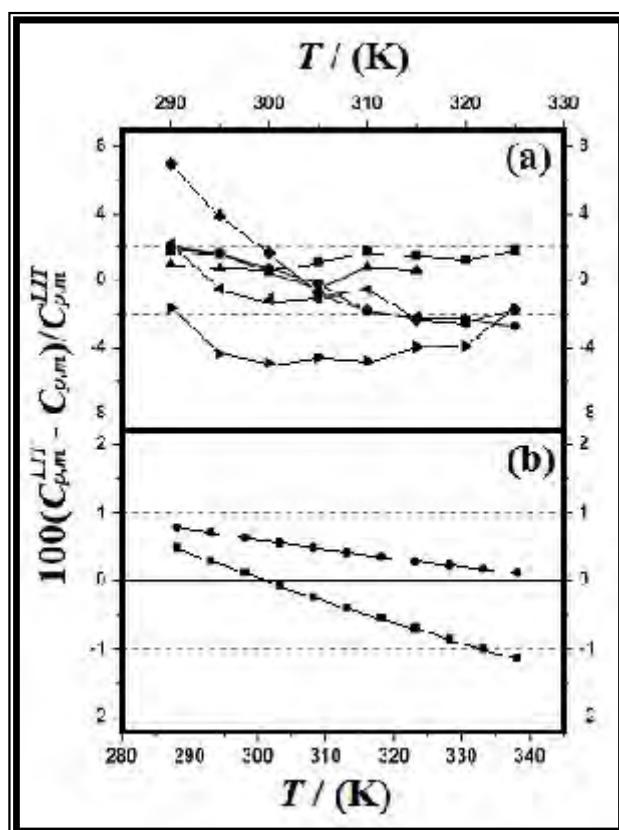


Figura 5.3. Gráfica que muestra las desviaciones de las capacidades térmicas isobáricas molares como función de la temperatura. La comparación fue realizada con los datos obtenidos en la literatura ($C_{p,m}^{LIT}$) y los datos obtenidos en este trabajo ($C_{p,m}$) para: (a) GLU (■), MAN (◆), FRU (●), GAL (▲), MAL (◄) y LAC (►), a partir de la Ref. [94], y (b) GLU (■) a partir de la Ref. [89] y SAC (●) de la Ref. [92].

En la Figura 5.3 (a) se muestra que en general las desviaciones de los datos obtenidos en este trabajo con respecto a los datos de la literatura no son mayores al 2 %, excepto para la MAN, cuyas desviaciones son del 2% a bajas temperaturas, mientras que para la LAC presenta una desviación máxima de aproximadamente del 4 %. Por su parte, en la Figura 5.3 (b) se presentan las desviaciones de los datos medidos en este trabajo para GLU y SAC con respecto a los obtenidos en las Refs. [89] para GLU y [92] para SAC, las cuales no son mayores del 1%.

En la literatura se han reportado métodos para la estimación de $C_{p,m}$ de compuestos orgánicos en estado sólido puros, los cuales pueden aplicarse a la temperatura de 298.15 K [95-100], o bien, estimarse en un intervalo de temperatura [101,102]. Recientemente, se ha informado una correlación de siete parámetros basados en la composición elemental de cada compuesto orgánico [102]. En la Figura 5.4, se muestran los datos experimentales

obtenidos en este trabajo para la GLU, comparados con los datos experimentales informados en las Refs. [89,94], y con los datos calculados con la correlación [102]. Se observa en general que la desviación entre los datos experimentales y los informados en la literatura es del orden del 2 %, excepto para la MAN (a bajas temperaturas), y la LAC, donde las desviaciones son mayores [46].

Por su parte, de acuerdo a la correlación [102] el $C_{p,m}(T)$ debe ser lineal en el intervalo de temperatura de trabajo (288.15 a 348.15) K. De acuerdo con la Tabla E.2 del Apéndice E, se observa que esa dependencia lineal sólo ocurre para GLU, GAL y SAC. Además, como esta correlación no considera la estructura química de cada compuesto orgánico, el valor predicho para $C_{p,m}(T)$ será el mismo para los sacáridos que son isómeros o epímeros, (como es el caso de GLU y GAL). Estas dos desventajas de la correlación son parcialmente compensada por su capacidad para predecir satisfactoriamente la variación de $C_{p,m}(T)$ con masa molar (con una desviación máxima del 15 %, excepto para DRIB arriba de 325 K y MALT arriba de 353 K. En resumen, la correlación puede ser usada para estimar, de manera aproximada, valores de $C_{p,m}(T)$.

Por su parte, los datos de $C_{p,m}(T)$ de los alcoholes (etanol (EtOH), 1-propanol (1-PrOH), 2-propanol (2-PrOH), 1-butanol (1-BuOH), 2-butanol (2-BuOH), isobutanol (*i*-BuOH) y terbutanol (*t*-BuOH)), así como de los dioles (1,2-etilenglicol (1,2-EtGli) y 1,3-propilenglicol (1,3-PrGli)), fueron obtenidos de la Ref. [103].

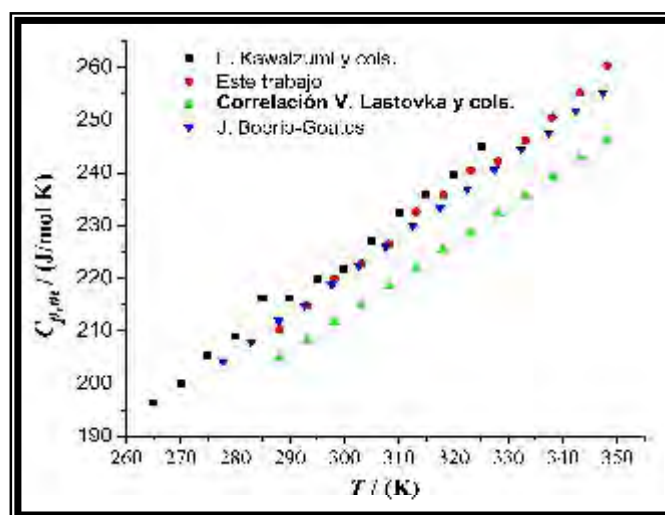


Figura 5.4. Comparación de los datos experimentales de $C_{p,m}(T)$ obtenidos en este trabajo para la GLU con respecto a los informados en la literatura en el intervalo de temperatura de (288.15 a 348.15) K: este trabajo (●), Ref. [94] (■), Ref. [89] (▼), y los datos calculados con la correlación de la Ref. [102] (▲).

5.1.2. Análisis cualitativo de $C_{p,\phi}(T,m_s)$ y $C_{p,\phi}^\infty(T)$ para las disoluciones acuosas de los sacáridos.

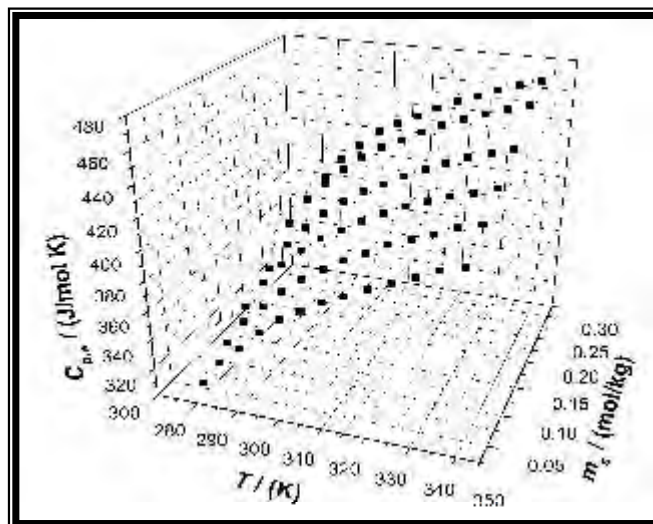


Figura 5.5. Gráfica experimental de $C_{p,\phi}(T,m_s)$ para las disoluciones acuosas de XIL a seis distintas concentraciones nominales. Para mayor claridad, los datos se presentan cada 5 K.

Los datos de las capacidades térmicas isobáricas molares aparentes ($C_{p,\phi}(T,m_s)$) de las disoluciones acuosas de los sacáridos medidos en este trabajo a seis distintas concentraciones nominales de (0.05 a 0.30) mol/kg, a una presión de 0.078 MPa, se encuentran informados en el Apéndice I. En la Figura 5.5 se muestra a manera de ejemplo la gráfica de $C_{p,\phi}(T,m_s)$ para XIL en donde se observa que $C_{p,\phi}(T,m_s)$ aumenta tanto con temperatura a concentración constante, como con concentración a temperatura constante. Este comportamiento general también se presenta en las disoluciones acuosas de los sacáridos estudiados en este trabajo.

La Figura 5.6 (a) presenta una gráfica para XIL de $C_{p,\phi}$ como función de m_s para cada temperatura. Se puede observar que en el intervalo de (0.05 a 0.30) mol/kg es lineal, lo que permite ajustar una recta a través del método de los cuadrados mínimos [85,86] (véase en el Apéndice D las ecuaciones (D99), (D100), (D101), (D102) y (D103)). De esta manera, se puede realizar la extrapolación a dilución infinita, es decir, cuando $m_s \rightarrow 0$, para obtener la capacidad térmica isobárica molar aparente a dilución infinita $C_{p,\phi}^\infty(T)$ que corresponde al valor de la ordenada al origen b [36]. En la Figura 5.6 (b), se muestra a manera de ejemplo la extrapolación a dilución infinita para la XIL a 288.15 K y a 0.078 MPa, en donde

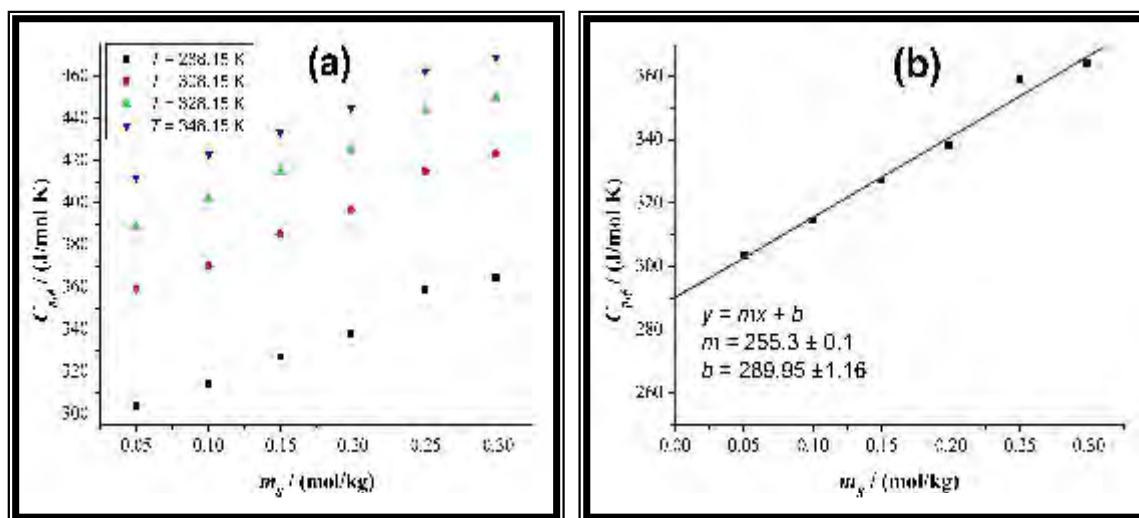


Figura 5.6. Gráficas de $C_{p,\phi}$ como función de m_s para la XIL a diferentes temperaturas: (a) para las concentraciones nominales (0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25 y 0.30) mol/kg; (b) extrapolación a dilución infinita ($m_s \rightarrow 0$) para obtener b a $T = 288.15$ K, cuyos datos experimentales están representados por el símbolo (■), mientras que la línea continua roja representa la función de ajuste. Para mayor claridad, los datos se presentan sólo son para cuatro temperaturas.

$b = C_{p,\phi}^\infty = (289.95 \pm 1.16)$ J/mol K. Este comportamiento general se presenta en todas las disoluciones acuosas diluidas de los sacáridos medidas en este trabajo y en los informados en la literatura [2,36].

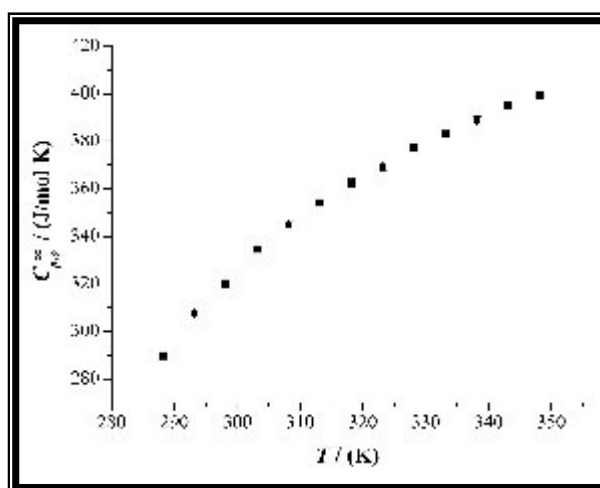


Figura 5.7. Gráfica de $C_{p,\phi}^\infty$ como función de T para la XIL.

Los datos de las capacidades térmicas isobáricas molares aparentes a dilución infinita $C_{p,\phi}^\infty(T)$ de las disoluciones acuosas de los sacáridos medidos en este trabajo a seis distintas concentraciones nominales de (0.05 a 0.30) mol/kg, a una presión de 0.078 MPa,

se encuentran informados en el Apéndice J. En la Figura 5.7 se muestra a manera de ejemplo la gráfica de $C_{p,\phi}^{\infty}(T)$ para XIL en donde se observa que la capacidad térmica isobárica molar aparente a dilución infinita es una función monotónica creciente con la temperatura. Este comportamiento general también se presenta en todas las disoluciones acuosas de los sacáridos medidos en este trabajo y en los calculados a partir de los datos de $C_{p,\phi}(T, m_s)$ informados en la literatura [77,84,104-106].

5.1.3. Análisis cualitativo de $\Delta_{sol}C_p(T)$ para las disoluciones acuosas de los sacáridos

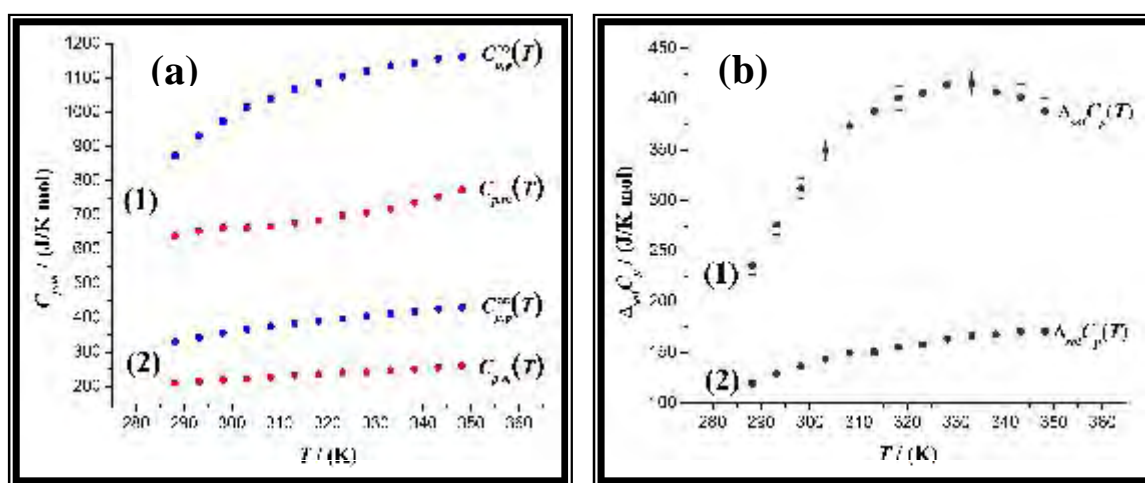


Figura 5.8. (a) Gráfica que muestra $C_{p,\phi}^{\infty}(T)$ y $C_{p,m}(T)$ a 0.078 MPa para: (1) MALT, (2) GLU; (b) gráfica que presenta $\Delta_{sol}C_p(T) = C_{p,\phi}^{\infty}(T) - C_{p,m}(T)$ a 0.078 MPa. Para mayor claridad, los datos se presentan cada 5 K.

Los datos de los cambios en las capacidades térmicas isobáricas molares aparentes a dilución infinita ($\Delta_{sol}C_p(T)$) de las disoluciones acuosas de los sacáridos medidos en este trabajo, se encuentran informados en el Apéndice K.

De acuerdo con la ecuación (2.29), el cambio de la capacidad térmica isobárica molar a dilución infinita que experimenta el soluto $\Delta_{sol}C_p(T)$ se debe a la diferencia entre la capacidad térmica isobárica molar aparente a dilución infinita del soluto $C_{p,\phi}^{\infty}(T)$ y la capacidad térmica isobárica molar del soluto en su estado puro $C_{p,m}(T)$, esto es: $\Delta_{sol}C_p(T) = C_{p,\phi}^{\infty}(T) - C_{p,m}(T)$. A manera de ejemplo, en la Figura 5.8 (a) se muestran para un trisacárido (MALT) y un monosacárido (GLU) los correspondientes $\Delta_{sol}C_p(T)$. Se

observa que $C_{p,\phi}^{\infty}(T)$ y $C_{p,m}(T)$ aumentan sus valores a medida que aumenta la masa molar del soluto. Sin embargo, mientras que $C_{p,\phi}^{\infty}(T)$ tiene un crecimiento monotónico con la temperatura para ambos sacáridos, el $C_{p,m}(T)$ presenta dos comportamientos: lineal como es el caso de la GLU o con un punto de inflexión como es el caso de la MALT. La resta de ambas capacidades térmicas, es decir $\Delta_{sol}C_p(T)$ en la Figura 5.8 (b), produce dos tipos de comportamiento para las disoluciones de los sacáridos estudiados, a saber aquel donde $\Delta_{sol}C_p(T)$ presenta un máximo (como para MALT) y aquel donde $\Delta_{sol}C_p(T)$ es una función monotónica creciente (como para GLU).

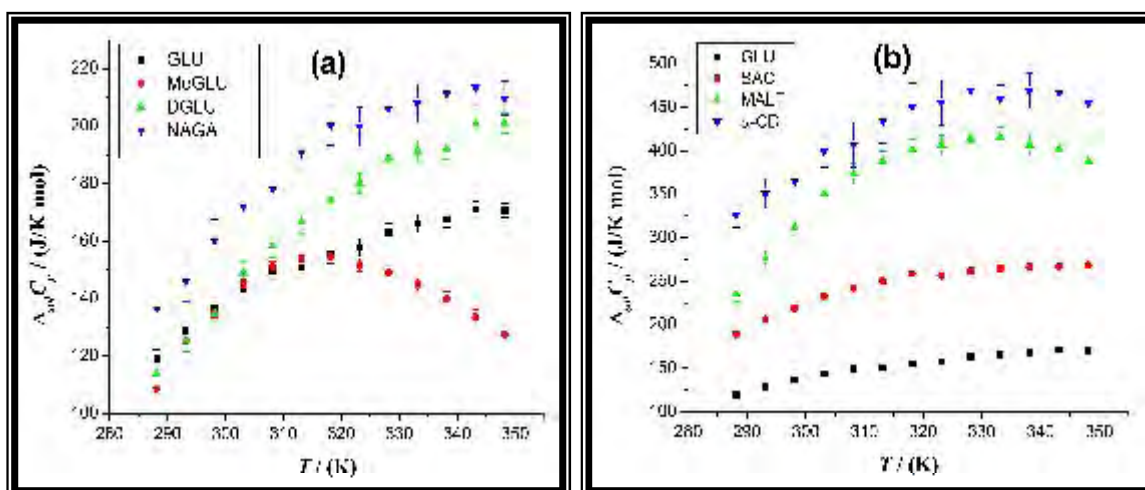


Figura 5.9. Gráficas de $\Delta_{sol}C_p$ como función de T para: (a) serie de monosacáridos derivados de GLU; (b) serie de -mono-, -di-, -tri y oligosacáridos. Para mayor claridad, los datos se presentan cada 5 K.

Cualitativamente, el comportamiento del $\Delta_{sol}C_p(T)$ de las disoluciones acuosas de los sacáridos, puede racionalizarse considerando la masa molar de las moléculas, el efecto de la presencia de grupos funcionales diferentes y la posición de dichos grupos funcionales (isomería). En la figura 5.9 (a) se muestra a manera de ejemplo $\Delta_{sol}C_p(T)$ para la GLU y una serie homóloga de sacáridos derivados donde se cambia un grupo funcional, como son la MeGLU, DGLU y NAGA (ver Apéndice A). De nuevo, se observa que $\Delta_{sol}C_p(T)$ en el intervalo de temperatura estudiado puede comportarse como una función monotónica creciente (como es el caso de la GLU, DGLU y NAGA), o bien como una función con un máximo como es el caso de la MeGLU. A temperaturas bajas, los valores de $\Delta_{sol}C_p(T)$ son cercanos entre sí para los derivados de GLU, y a medida que la temperatura aumenta, sus

valores se separan. Las diferencias entre las curvas se debe a las diferencias en masa molar, a las distintas curvaturas de los $\Delta_{sol}C_p(T)$ como se explicó más arriba y a la presencia o ausencia de los grupos funcionales como $-\text{OH}$, $-\text{CH}_3$, $-\text{NH}-(\text{C}=\text{O})-\text{CH}_3$, etc. Finalmente, en la Figura 5.9 (b) se comparan los valores de $\Delta_{sol}C_p(T)$ para un -mono, un -di, un -tri y un oligosacárido, ilustrando el efecto de grandes cambios en la masa molar del sacárido. El comportamiento de $\Delta_{sol}C_p(T)$ descrito cualitativamente en esta sección se analizará en las siguientes en términos cuantitativos, utilizando el modelo presentado en el Capítulo 2.

5.2. ANÁLISIS CUANTITATIVO DE LAS PROPIEDADES TERMODINÁMICAS PARA LOS SACÁRIDOS Y SUS DISOLUCIONES

5.2.1. Aplicación del modelo de dos equilibrios químicos en la primera capa de solvatación a los datos experimentales de $\Delta_{sol}C_p(T)$

La aplicación del modelo de dos equilibrios químicos en la primera capa de solvatación (HSTCE) a los datos experimentales de $\Delta_{sol}C_p(T)$ se realizó empleando la ecuación (4.9):

$$\Delta_{sol}C_p(T) = \frac{Q_1}{Q_2} \frac{1}{RT^2} \left[\frac{K_{pH}(\Delta H_{pH})^2 + K_{alt}(\Delta H_{alt})^2 + (\Delta H_{pH} - \Delta H_{alt})^2 K_{pH}K_{alt}}{(1 + K_{pH} + K_{alt})^2} \right] \quad (5.1)$$

El ajuste de los parámetros del modelo a los datos de $\Delta_{sol}C_p(T)$ permite estudiar las diferencias que existen entre diferentes solutos, en términos del significado físico de dichos parámetros. Para realizar los ajustes que a continuación se describen y discuten, se empleó el método de mínimos cuadrados (con los algoritmos de Levenberg-Marquardt y Simplex). En el Apéndice L se muestra la sintaxis de la función que se programó en el software Origin Versión 7.0[®] [87].

El primer paso para aplicar el modelo fue determinar los parámetros de la entalpía de alteración (ΔH_{alt}) y la constante de equilibrio del proceso de alteración (K_{alt}^0) a la temperatura de referencia $T_0 = 298.15$ K para solutos no polares de los que dispusieran de datos experimentales de $\Delta_{sol}C_p(T)$ y cuya estructura química es parecida a los grupos pirano y furano de la parte hidrofóbica que conforman a los sacáridos estudiados. Para este propósito, se emplearon el benceno y el tolueno [23,26], en donde no existe el equilibrio químico de la formación de puente de hidrógeno con el disolvente (agua), y por lo tanto, $x_2^{pH} = 0$. En consecuencia, la entalpía y la constante de equilibrio de formación de puente

de hidrógeno a la temperatura de referencia $T_0 = 298.15$ K valen cero ($\Delta H_{pH} = 0$ y $K_{pH}^0 = 0$) y la ecuación (5.1) se simplifica a la siguiente expresión que representa al modelo original de un equilibrio químico en la primera capa de hidratación (HSCE) [26]:

$$\Delta_{sol}C_p(T) = \frac{Q_1}{Q_2} \frac{1}{RT^2} \left[\frac{K_{alt}(\Delta H_{alt})^2}{(1+K_{alt})^2} \right] \quad (5.2)$$

en donde K_{alt} puede expresarse a partir de la ecuación (4.11):

$$K_{alt} = K_{alt}^0 \exp \left[-\frac{\Delta H_{alt}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right] \quad (5.3)$$

Los parámetros ajustables son ΔH_{alt} y K_{alt}^0 , mientras que los parámetros geométricos de área superficial Q_i para el benceno y el tolueno (Q_b y Q_t respectivamente) son fijos, cuyos valores se muestran en la Tabla III de la sección 2.3 de este trabajo [32]. Como el benceno y el tolueno son solutos no polares con una estructura química muy similar, el equilibrio de alteración en la primera capa de solvatación se puede considerar semejante, y por este motivo, resulta muy conveniente realizar un ajuste con un ΔH_{alt} y K_{alt}^0 comunes para ambas sustancias.

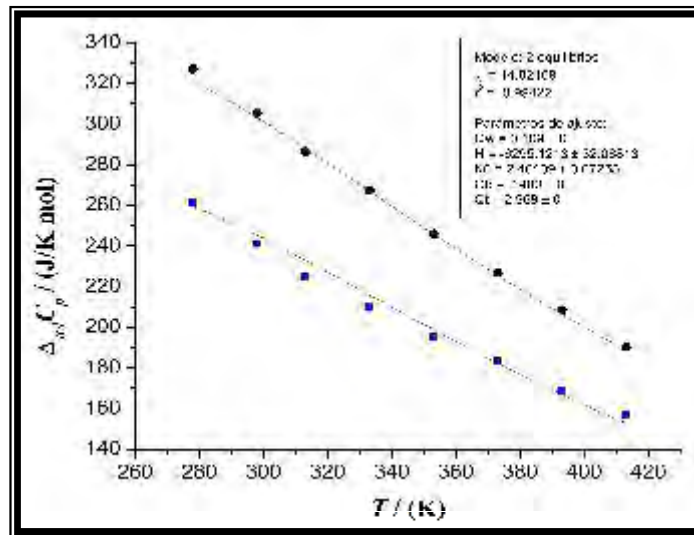


Figura 5.10. Ajuste 1. Gráfica que muestra un ajuste a 0.078 MPa del modelo de un equilibrio químico en la primera capa de solvatación, empleando las ecuación (5.2) a intervalos de 5 K para $\Delta_{sol}C_p$ como función de T con ΔH_{alt} y K_{alt}^0 comunes para benceno (●) y tolueno (■). Los datos experimentales fueron obtenidos de la Ref. [107]. Las líneas continuas rojas representan la función de ajuste.

Tabla X. Parámetros ajustables del modelo HSCE con ΔH_{alt} y K_{alt}^0 comunes para el benceno y tolueno.

$\Delta H_{alt} = (-6295 \pm 32) \text{ J/mol}$	
$K_{alt}^0 = 2.40 \pm 0.07$	
$\chi^2 = 14.82$	
Sustancia:	Q_i
benceno	2.400
tolueno	2.968

Como puede observarse en la Figura 5.10, como resultado del ajuste (véase la Tabla X), se obtiene un $\Delta H_{alt} = (-6295 \pm 32) \text{ J/mol}$ y $K_{alt}^0 = 2.40 \pm 0.07$ comunes para el benceno y tolueno, y un valor de $\chi^2 = 14.82$, lo que indica que el ajuste es bueno.

El ΔH_{alt} es el cambio neto de entalpía en el proceso de alteración de las moléculas de agua en la primera capa de hidratación al interactuar con un grupo hidrofóbico, el cual involucra dos procesos: a) la formación de una cavidad hidrofóbica en el agua para acomodar al soluto no polar, lo que implica la ruptura de puentes de hidrógeno ($\Delta H_1 > 0$) y b) la formación de una estructura de jaula de moléculas de agua alrededor del soluto no polar, unidas mediante puentes de hidrógeno, para minimizar sus contactos con el soluto ($\Delta H_2 < 0$). Entonces, $\Delta H_{alt} = \Delta H_1 + \Delta H_2$, donde $\Delta H_{alt} < 0$ lo que confirma que el proceso de alteración que sufren las moléculas de agua es exotérmico, y cuyo valor coincide con lo informado en la literatura [11]. Esto quiere decir que los puentes de hidrógeno recién formados compensan los puentes de hidrógeno que se rompieron al principio para formar la cavidad. Localmente la formación de la jaula de moléculas de agua alrededor del soluto no polar es una estructura ordenada, ($\Delta S_{alt} < 0$), lo que supera con mucho el aumento de entropía debido a la mezcla de las moléculas de soluto y agua ($\Delta S_{mez} > 0$), y por ello, $\Delta S_{total} = \Delta S_{alt} + \Delta S_{mez} < 0$. Esto indica que la alteración de las moléculas de agua es un proceso favorable entálpicamente y desfavorable entrópicamente, lo que hace que $K_{alt}^0 > 1$ a bajas temperaturas e indica que el proceso de alteración es favorable a $T_0 = 298.15 \text{ K}$ y en consecuencia, $\Delta G_{alt}^0 < 0$.

Una vez obtenidos los valores de ΔH_{alt} y K_{alt}^0 , se procedió a llevar a cabo el ajuste de los demás parámetros del modelo, empleando la ecuación (5.1), para las disoluciones acuosas de los sacáridos estudiados en este trabajo, y para una serie de disoluciones acuosas de alcoholes y dioles (los datos de $C_{p,m}(T)$ de los alcoholes y dioles puros fueron tomados de la Ref. [103] y los datos experimentales de $C_{p,\phi}(T, m_s)$ de sus disoluciones acuosas

fueron tomados de las Refs. [108-110]) y permiten calcular $\Delta_{sol}C_p(T)$. Es posible realizar tres modalidades de ajuste que a continuación se describen. En todas ellos se emplearon los valores de ΔH_{alt} y K_{alt}^0 como fijos (Tabla X). Cada modalidad tiene ventajas y desventajas, pero el resultado global es que proporcionan esencialmente la misma información.

En la primera modalidad (modalidad 1) se consideró a Q_i como un parámetro fijo, cuyos valores fueron tomados de la Tabla III, mientras que ΔH_{pH} y K_{pH}^0 son parámetros ajustables. La Figura 5.11 muestra a manera de ejemplo los ajustes individuales de etanol y GLU, mientras que en la Tabla XI se presentan los resultados de dicho ajuste.

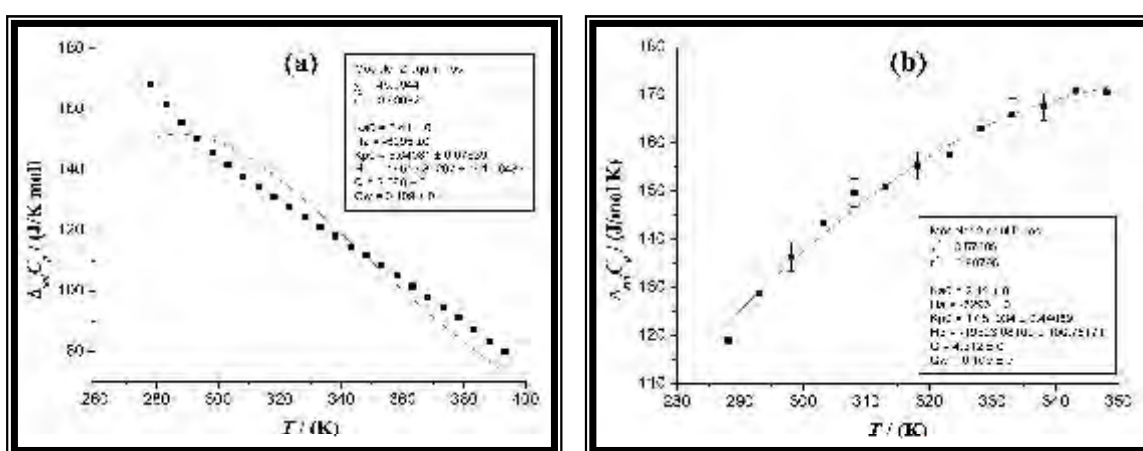


Figura 5.11. Modalidad 1. Gráfica que muestra dos ejemplos de ajuste individual del modelo de dos equilibrios químicos en la primera capa de solvatación, empleando la ecuación (5.3) a intervalos de 5 K para $\Delta_{sol}C_p$ como función de T de: (a) EtOH a 0.35 MPa y (b) GLU a 0.078 MPa. Los datos experimentales están representados por el símbolo (■), mientras que la línea continua roja representa la función de ajuste.

Como puede observarse en la Tabla XI, $\Delta H_{pH} < 0$ de todos los solutos estudiados, como es de esperarse para la formación del puente de hidrógeno (proceso exotérmico). Los valores de ΔH_{pH} varían entre -12743 J/mol como es el caso del 1,2-EtGli y -23462 J/mol para la DGLU. Estos resultados son congruentes con el valor teórico de la entalpía de formación de puente de hidrógeno informado en la literatura ($\Delta H_{pH} = -20$ kJ/mol) [21]. Por su parte, los valores de las constantes de equilibrio de formación de puente de hidrógeno K_{pH}^0 en general presentan valores diferentes que pueden atribuirse a que la formación del puente de hidrógeno entre el soluto y el disolvente se ve modificada porque las moléculas de agua se orientarán debido a la posición y orientación de los grupos polares $-OH$ del soluto.

Tabla XI. Modalidad 1. Parámetros del modelo de dos equilibrios químicos en la primera capa de solvatación para las disoluciones acuosas de alcoholes a 0.35 MPa y sacáridos a 0.078 MPa.

		$\Delta H_{all} = (-6295 \pm 32) \text{ J/mol};$		$K^0_{all} = 2.40 \pm 0.07$	
Sustancia:	Acrónimo:	Q_i	K^0_{pH}	$\Delta H_{pH} / (\text{J/mol})$	χ^2
etanol	EtOH	2.588	5.04 ± 0.07	-19519 ± 102	46.5
1-propanol	1-PrOH	3.128	4.56 ± 0.06	-21169 ± 130	131
2-propanol	2-PrOH	3.124	3.77 ± 0.26	-20958 ± 132	124
1-butanol	1-BuOH	3.668	4.17 ± 0.29	-21656 ± 155	266
2-butanol	2-BuOH	3.664	3.19 ± 0.08	-21100 ± 148	186
isobutanol	<i>i</i> -BuOH	3.664	3.39 ± 0.22	-21562 ± 239	201
terbutanol	<i>t</i> -BuOH	3.744	3.06 ± 0.38	-20900 ± 220	517
1,2-etilenglicol	1,2-EtGli	3.480	12.08 ± 0.60	-12743 ± 109	1.95
1,3-propilenglicol	1,3-PrGli	4.020	9.39 ± 0.14	-14728 ± 363	3.21
2-desoxi-D-ribosa	DRIB	3.200	11.69 ± 0.37	-20325 ± 1086	208
α -D-xilosa	XIL	3.330	21.02 ± 0.71	-23141 ± 201	16.5
D-ribosa	RIB	3.642	8.33 ± 2.33	-18462 ± 1705	176
metil- β -D-ribosa	MeRIB	4.288	9.14 ± 1.00	-17503 ± 309	22.1
2-desoxi-D-glucosa	DGLU	3.370	22.77 ± 0.93	-23462 ± 748	8.6
α -D-galactosa	GAL	4.312	20.46 ± 0.87	-21632 ± 196	18.4
α -D-manosa	MAN	4.312	19.37 ± 0.36	-20877 ± 856	2.96
α -D-glucosa	GLU	4.312	17.49 ± 0.44	-19523 ± 100	3.57
metil- α -D-glucosa	MeGLU	4.958	10.33 ± 2.06	-16307 ± 518	128
<i>N</i> -acetil-D-glucosamina	NAGA	5.666	21.39 ± 0.51	-19886 ± 274	32.3
sacarosa	SAC	9.252	18.47 ± 1.14	-17742 ± 237	44.0
celobiosa	CEL	8.940	17.80 ± 1.06	-18062 ± 228	46.4
maltosa monohidratada	MAL	10.340	13.97 ± 1.22	-15051 ± 1489	40.2
α -lactosa monohidratada	LAC	10.340	15.52 ± 0.46	-18282 ± 116	23.2
maltotriosa	MALT	13.568	22.75 ± 3.85	-18751 ± 728	819
α -ciclodextrina	α -CD	27.768	26.31 ± 2.95	-15790 ± 817	305
β -ciclodextrina	β -CD	32.396	14.56 ± 1.28	-13941 ± 2262	195

En general, la Tabla XI pone en evidencia que los valores de las constantes de equilibrio de la formación del puente de hidrógeno tienden aumentar en magnitud en el siguiente orden: alcoholes < dioles < sacáridos, y eso es consistente debido a que los sacáridos tienen mayor cantidad de grupos $-\text{OH}$ que los dioles y estos a su vez que los alcoholes. Este ajuste ofrece la ventaja de que a través de la magnitud de K^0_{pH} para los alcoholes, es posible distinguir cuál de ellos posee mayor capacidad de formar más interacciones tipo puente de hidrógeno, siendo el ΔH_{pH} de la misma magnitud (aproximadamente -20 kJ/mol). Como se observa en la Figura 5.12 (a), al realizar la comparación entre los 1-alcoholes, la tendencia que siguen es que a mayor número de átomos de carbono, menor valor de K^0_{pH} y esto mismo aplica también para los 2-alcoholes. Esto se debe a que a mayor número de átomos de carbono, hay mayor efecto hidrofóbico y el equilibrio de formación de puente de hidrógeno es menor.

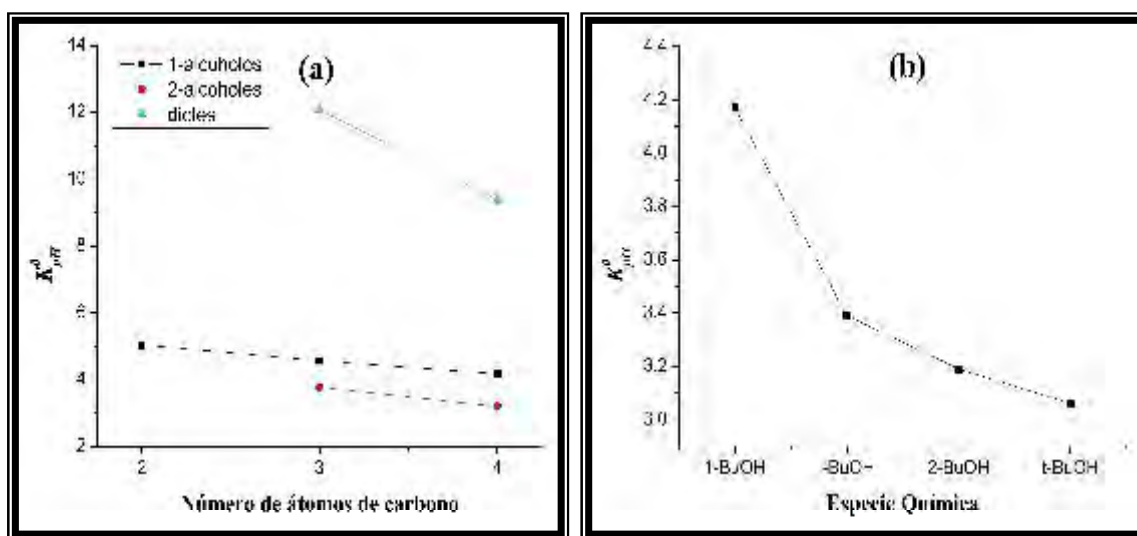


Figura 5.12. Gráficas que muestran: (a) dependencia de K_{pH}^0 con el tamaño, posición y número de grupos $-OH$ de los alcoholes y dioles y (b) dependencia de K_{pH}^0 con la estructura química de los isómeros del butanol.

Por otra parte, la posición del grupo $-OH$ afecta la magnitud de la K_{pH}^0 ya que si este se ubica en el carbono 2, la K_{pH}^0 tiene menor magnitud que con respecto en el carbono 1, y esto se observa al comparar el 1-PrOH con respecto al 2-PrOH y el 1-BuOH con respecto al 2-BuOH. Esto se debe a que los alcoholes que tienen al grupo $-OH$ en el carbono 2 tienen mayor impedimento estérico debido a la presencia de los grupos $-CH_3$ vecinos que con respecto a los alcoholes que poseen el grupo $-OH$ en el carbono 1, y este comportamiento es mostrado también en la Figura 5.12 (a). Además en la Figura 5.12 (b) se observa que para los alcoholes que son isómeros del butanol, a medida que el alcohol tiene mayor impedimento estérico, tendrá menor K_{pH}^0 constante de equilibrio debido a que la presencia de los grupos $-CH_3$ vecinos al grupo $-OH$ desfavorece la formación de puente de hidrógeno, y el efecto hidrofóbico será mayor, siendo el *t*-BuOH el alcohol con mayor impedimento estérico, mientras que el 1-BuOH será el menos impedido. En el caso de los dioles, se visualiza que el valor de K_{pH}^0 del 1,2-EtGli es mayor que la del 1,3-PrGli (véase la Figura 5.12 (a)). Este comportamiento es congruente porque el 1,3-PrGli, posee un grupo $-CH_2$ que provoca un efecto hidrofóbico y el equilibrio de formación de puente de hidrógeno entre las moléculas de agua y este soluto disminuye.

No obstante, la desventaja que presenta esta modalidad 1 de ajuste es que para los sacáridos no es posible observar una tendencia general clara como es el caso de los alcoholes y dioles, y por otro lado, el valor del parámetro estadístico χ^2 para los ajustes

(principalmente los de los alcoholes) tienen valores altos, puesto que este ajuste se realizó con sólo dos parámetros, lo que empobrece la calidad del mismo.

Para mejorar la calidad del ajuste, se propone una segunda modalidad (modalidad 2) que consiste en considerar tres parámetros ajustables libres (ΔH_{pH} , K_{pH}^0 y n_2). En este caso, n_2 será igual a:

$$n_2 = \frac{Q_1}{Q_2} \quad (5.4)$$

Entonces, la ecuación (5.1) se transforma en:

$$\Delta_{sol}C_p(T) = \frac{n_2}{RT^2} \left[\frac{K_{pH}(\Delta H_{pH})^2 + K_{alt}(\Delta H_{alt})^2 + (\Delta H_{pH} - \Delta H_{alt})^2 K_{pH}K_{alt}}{(1 + K_{pH} + K_{alt})^2} \right] \quad (5.5)$$

La Figura 5.13 presenta a manera de ejemplo los ajustes individuales de EtOH y GLU, mientras que en la Tabla XII se presentan los resultados de dicho ajuste. Como puede observarse, los valores del parámetro estadístico χ^2 son más pequeños que con respecto a los obtenidos en la modalidad 1.

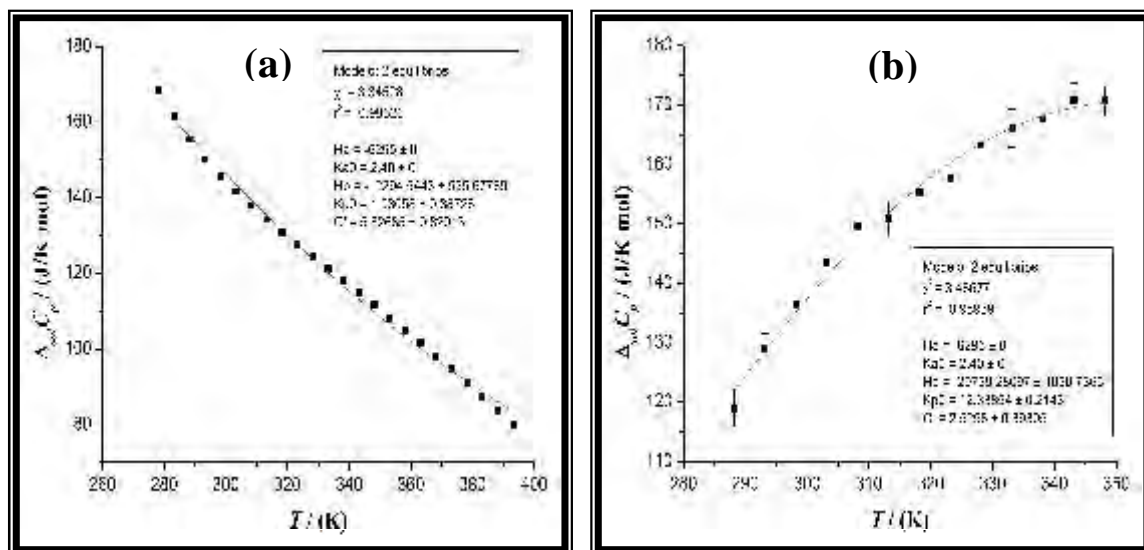


Figura 5.13. Modalidad 2. Gráfica que muestra dos ejemplos de ajuste individual del modelo de dos equilibrios químicos en la primera capa de solvatación, empleando la ecuación (5.1) a intervalos de 5 K para $\Delta_{sol}C_p$ como función de T de: (a) EtOH a 0.35 MPa y (b) GLU a 0.078 MPa. Los datos experimentales están representados por el símbolo (■), mientras que la línea continua roja representa la función de ajuste.

Tabla XII. Modalidad 2. Parámetros del modelo de dos equilibrios químicos en la primera capa de solvatación para las disoluciones acuosas de alcoholes a 0.35 MPa y sacáridos a 0.078 MPa.

Acrónimo:	Q_i	$\Delta H_{alt} = (-6295 \pm 32) \text{ J/mol};$		$K^0_{alt} = 2.40 \pm 0.07$	Q_2	χ^2
		K^0_{pH}	$\Delta H_{pH} / (\text{J/mol})$			
EtOH	2.588	1.93 ± 0.38	-12294 ± 663	5.82 ± 0.82	0.44	3.34
1-PrOH	3.128	1.70 ± 0.27	-13319 ± 322	6.77 ± 0.45	0.46	2.83
2-PrOH	3.124	1.17 ± 0.18	-13464 ± 252	7.28 ± 0.59	0.43	3.74
1-BuOH	3.668	1.48 ± 0.15	-12140 ± 227	10.35 ± 0.55	0.35	1.46
2-BuOH	3.664	0.66 ± 0.04	-14247 ± 023	9.39 ± 0.22	0.39	0.58
<i>i</i> -BuOH	3.664	1.38 ± 0.10	-13773 ± 205	7.68 ± 0.32	0.47	1.91
<i>t</i> -BuOH	3.744	$0.005 \pm 9\text{E-}4$	-12595 ± 694	19.53 ± 0.11	0.19	3.96
1,2-EtGli	3.480	11.48 ± 0.18	-16967 ± 419	1.14 ± 0.07	3.05	0.46
1,3-PrGli	4.020	8.81 ± 0.21	-15539 ± 588	6.72 ± 0.92	0.60	0.41
DRIB	3.200	7.45 ± 0.29	-46577 ± 2135	0.30 ± 0.02	10.66	15.97
XIL	3.330	10.83 ± 0.31	-27636 ± 852	1.37 ± 0.12	2.43	5.20
RIB	3.642	8.79 ± 0.25	-43879 ± 1705	0.34 ± 0.02	10.71	9.91
MeRIB	4.288	7.86 ± 0.55	-27624 ± 2838	0.94 ± 0.24	4.56	11.08
DGLU	3.370	10.04 ± 0.23	-26492 ± 748	1.61 ± 0.15	2.09	3.82
GAL	4.312	12.82 ± 0.77	-25542 ± 1144	1.82 ± 0.26	2.37	10.13
MAN	4.312	12.56 ± 0.38	-23309 ± 856	3.39 ± 0.52	1.27	3.08
GLU	4.312	12.33 ± 0.21	-20739 ± 1030	2.52 ± 0.39	1.71	3.46
MeGLU	4.958	11.51 ± 0.26	-23714 ± 842	0.60 ± 0.03	8.26	5.55
NAGA	5.666	12.96 ± 0.33	-26767 ± 734	1.59 ± 0.11	3.56	4.65
SAC	9.252	13.75 ± 0.54	-24293 ± 877	2.50 ± 0.26	3.70	9.39
CEL	8.940	13.86 ± 0.92	-23738 ± 1277	2.75 ± 0.44	3.25	20.57
MAL	10.340	13.87 ± 0.69	-22576 ± 1511	2.30 ± 0.39	4.50	17.11
LAC	10.340	14.09 ± 1.46	-20269 ± 1160	5.36 ± 0.92	1.93	20.58
MALT	13.568	14.85 ± 0.39	-24559 ± 924	1.64 ± 0.10	8.27	45.88
α -CD	27.768	14.98 ± 0.45	-26411 ± 825	3.53 ± 0.30	7.87	30.01
β -CD	32.396	15.32 ± 2.01	-28989 ± 2262	8.99 ± 3.60	3.60	164.27

Por otra parte la Tabla XII muestra que los valores de ΔH_{pH} de los alcoholes varían entre -12000 y -14500 J/mol, para los dioles entre -15000 y -17000 J/mol, mientras que para los sacáridos va de -20000 a -29000 J/mol, excepto la RIB y la DRIB. Este ajuste muestra que el valor del ΔH_{pH} tiene la siguiente tendencia de menor a mayor valor para el conjunto de solutos en estudio: alcoholes < dioles < sacáridos. Esto indica que los puentes de hidrógeno son más fuertes (energéticos) en los sacáridos que en las otras dos series de compuestos. Al comparar los valores del ΔH_{pH} para los -mono, -di, -tri y oligosacáridos, no hay diferencias significativas entre ellos. En general, estos resultados son congruentes con el valor teórico de la entalpía de formación de puente de hidrógeno informado en la literatura ($\Delta H_{pH} = -20$ kJ/mol) [11,21].

Por otra parte, este ajuste tiene la ventaja de ofrecer la posibilidad de distinguir cuál de los alcoholes, dioles y sacáridos posee mayor capacidad de formar más interacciones tipo puente de hidrógeno, a través del valor de K^0_{pH} . En la Tabla XII se puede observar una

tendencia general en la que a mayor número de grupos $-OH$ presentes en la molécula de soluto, el valor de K_{pH}^0 aumenta, independientemente de la posición que posee dicho grupo. En consecuencia, dicha tendencia que presenta K_{pH}^0 de menor a mayor número de grupos $-OH$ es: alcoholes < dioles < monosacáridos < disacáridos < polisacáridos, y esto se pone en evidencia en la Figura 5.14. No obstante, el aumento del valor de K_{pH}^0 es más abrupto en solutos de menor masa molar y con menor número de grupos $-OH$, como los alcoholes y dioles, mientras que para los solutos de mayor masa molar y con mayor número de grupos $-OH$, como los trisacáridos y polisacáridos, el valor del K_{pH}^0 aumenta muy poco alcanzándose un valor prácticamente constante.

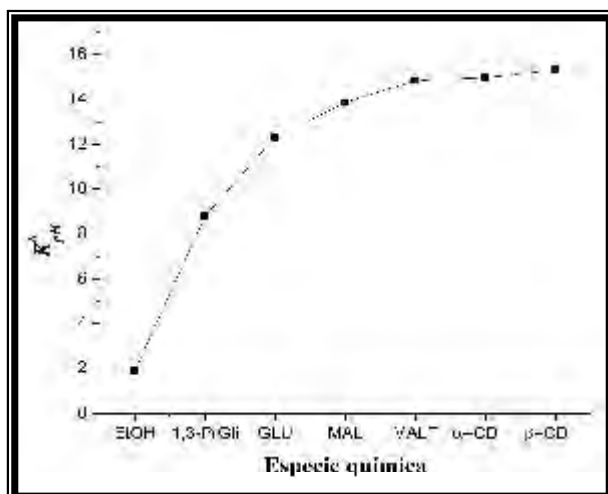


Figura 5.14. Gráfica que muestra: la dependencia de K_{pH}^0 con el número de grupos $-OH$ de un alcohol (EtOH), diol (1,3-PrGli), monosacárido (GLU), disacárido (MAL), trisacárido (MALT), y los polisacáridos (α -CD y β -CD).

Por otra parte, la Figura 5.15 (a) y (b) muestra un comportamiento similar al presentado en la Figura 5.12, para una serie homóloga de alcoholes, la adición de un grupo $-CH_2$ a la cadena hidrocarbonada principal, o bien, si el alcohol tiene mayor impedimento estérico, el valor de K_{pH}^0 será menor, y para el caso de los dioles, la adición de un grupo $-CH_2$ provoca la disminución del valor de K_{pH}^0 . Esto pone en evidencia que estos factores aumentan la interacción hidrofóbica con las moléculas del disolvente y como consecuencia, provoca que el grupo $-OH$ del soluto se encuentre menos disponible para formar el puente de hidrógeno con las moléculas del disolvente.

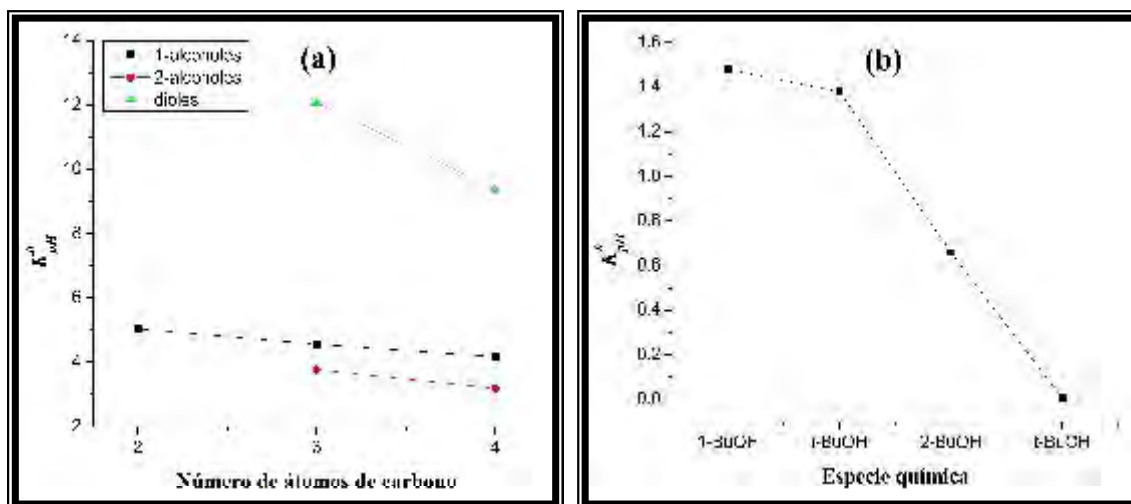


Figura 5.15. (a) Dependencia de K^0_{pH} con el tamaño, posición y número de grupos $-OH$ de los alcoholes y dioles y (b) dependencia de K^0_{pH} con la estructura química de los isómeros del butanol.

Para el caso de los sacáridos, se puede hacer un análisis más detallado al realizar las siguientes comparaciones: serie homóloga de disacáridos y serie consecutiva de $-$ mono, $-$ di, $-$ tri y polisacáridos, serie de monosacáridos derivados de GLU, serie de monosacáridos derivados de RIB, serie de monosacáridos epímeros de GLU, serie de disacáridos isómeros de MAL y serie de polisacáridos (que incluye MALT, α -CD y β -CD).

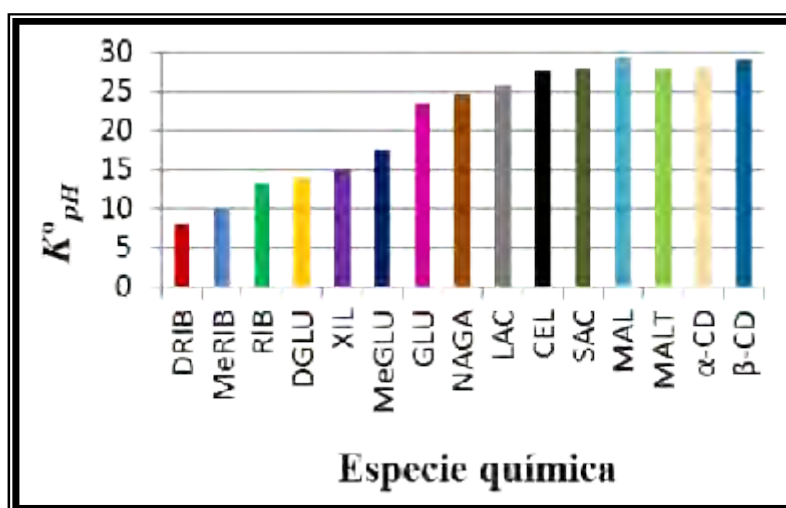


Figura 5.16. Gráfica que muestra la dependencia de K^0_{pH} con el número de grupos $-OH$ de algunos de los sacáridos estudiados.

En la Figura 5.16 se muestra el comportamiento del valor de K_{pH}^0 frente al tamaño molecular de 15 de los 17 sacáridos estudiados (los epímeros de GLU se discutirán más adelante). A mayor tamaño, el número de grupos $-OH$ aumenta, y en consecuencia, la tendencia de que el soluto forme puente de hidrógeno crece y esto se ve reflejado en el valor de K_{pH}^0 que va aumentando. La tendencia observada para K_{pH}^0 en orden ascendente es la misma que la observada y discutida en la Figura 5.14.

Para el caso de la RIB y sus monosacáridos derivados como DRIB y MeRIB, se observa en la Figura 5.16 que la K_{pH}^0 va aumentando conforme aumenta el número de grupos $-OH$ en las moléculas de sacárido. Las estructuras químicas de las DRIB, MeRIB y RIB poseen un anillo de furanósido con un $-O-$ que posee pares de electrones no compartidos que puede formar puente de hidrógeno. Sin embargo estas moléculas difieren entre sí porque la DRIB es el que tiene menor número de grupos $-OH$, habiéndose sustituido este grupo funcional por un hidrógeno en el carbono 2 del anillo de furanósido y esto provoca que para este soluto la tendencia de formar un puente de hidrógeno sea el menor de los tres sacáridos y en consecuencia, que posea el menor valor de K_{pH}^0 de esta serie.

Por su parte, la MeRIB posee un grupo $-O-CH_3$ en lugar de un grupo $-OH$ en el carbono 1 del anillo de furanósido, el cual es menos polar que el grupo $-OH$ y esto conduce a que la MeRIB tenga un valor menor de K_{pH}^0 que con respecto a la RIB que posee 5 grupos $-OH$, lo que favorece la formación del puente de hidrógeno con el disolvente y por ende, tendrá el valor mayor de K_{pH}^0 de esta serie.

Para la serie de GLU y sus monosacáridos derivados como XIL, DGLU, MeGLU y NAGA, se observa en la Figura 5.16 que la K_{pH}^0 va aumentando conforme aumenta el número de grupos $-OH$, $-O-$ y otros grupos funcionales polares como $-NH-(C=O)-$ en las moléculas de sacárido. Al comparar DGLU y XIL (véase el Apéndice A), se observa que el primer soluto tiene menor K_{pH}^0 con respecto al segundo y aunque ambos tienen 4 grupos $-OH$ y un grupo $-O-$ en el anillo piranósido, este comportamiento se atribuye a que el grupo $-OH$ ubicado en el carbono 5 de la DGLU, que se encuentra unido a un grupo $-CH_2$ adyacente, provoca localmente mayor efecto hidrofóbico, y en consecuencia, el equilibrio químico de formación de puente de hidrógeno es menos favorable, a diferencia de la XIL que en el carbono 2 del anillo piranósido, tiene un grupo $-OH$ unido directamente a él y por

lo tanto, el efecto hidrofóbico local es menor y el equilibrio químico de formación de puente de hidrógeno será más favorable.

Por otra parte, la MeGLU y GLU (véase el Apéndice A) son monosacáridos que difieren en su estructura química porque un grupo $-OH$ ubicado en el carbono 1 del anillo piranósido es sustituido por un grupo $-O-CH_3$ el cual es menos polar que el $-OH$, y consecuentemente la MeGLU posee una K_{pH}^0 menor que con respecto a la GLU. Continuando con la secuencia de esta serie, al comparar GLU y NAGA, ambas moléculas difieren en que el grupo $-OH$ de la GLU ubicado en el carbono 2 del anillo piranósido es sustituido por una amida secundaria $-NH-(C=O)-$. El grupo $-NH-$ puede formar puente de hidrógeno con el agua a través del hidrógeno, o bien a través del par de electrones no compartido que posee el nitrógeno, y por su parte el grupo $-(C=O)-$ lo puede hacer a través de los dos pares de electrones no compartidos que posee el oxígeno. No obstante el equilibrio químico de formación del puente de hidrógeno para ambos grupos funcionales por separado es menos favorable que con respecto al grupo $-OH$, pero al contribuir ambos, la formación de dichos puentes resulta ser equivalente a la del grupo $-OH$ y en consecuencia, el valor de K_{pH}^0 resulta ser ligeramente de mayor magnitud para NAGA que para GLU.

Por otro lado, en la Figura 5.16 se observa que para la serie de disacáridos, los cuales son isómeros entre sí (SAC, CEL, MAL Y LAC) el valor de K_{pH}^0 es aproximadamente el mismo, (véase Tabla XII). Esto quiere decir que el equilibrio químico de formación de puente de hidrógeno para estos cuatro disacáridos es igual de favorable, debido a que poseen 2 anillos piranósido unidos por un enlace glucosídico (excepto SAC que es un anillo piranósido y furanósido) con 8 grupos $-OH$. Sin embargo, como se aprecia en la Tabla XII, existe una diferencia de 1000 a 2500 J/mol aproximadamente para el ΔH_{pH} , y esto indica que de esta serie la SAC es el disacárido que libera mayor energía en forma de calor para formar el puente de hidrógeno y el menor es para la LAC.

El caso de la serie de los polisacáridos, obedecen la misma tendencia en cuanto al aumento del valor de K_{pH}^0 con respecto al número de grupos $-OH$ presentes en las moléculas de soluto (MALT, α -CD y β -CD), siendo MALT el polisacárido de menor K_{pH}^0 , mientras que β -CD es el de mayor K_{pH}^0 . Sin embargo, las diferencias entre los valores de K_{pH}^0 de estos polisacáridos es pequeña y esto implica que aunque aumenten el número de

grupos –OH en este tipo de solutos, la parte hidrofóbica de estas moléculas (especialmente de las ciclodextrinas, representada por una cavidad hidrofóbica al interior de la estructura toroidal) también aumenta, contrarrestando la formación de puentes de hidrógeno en su interior y favoreciéndolo en el exterior de la estructura toroidal de la ciclodextrina y el efecto global es que la K_{pH}^0 es aproximadamente la misma.

Por último, para los epímeros de GLU (MAN Y GAL), se observa que para este ajuste los valores de K_{pH}^0 son muy parecidos entre sí, lo que indicaría que los tres monosacáridos poseen la misma factibilidad de formar puentes de hidrógeno con el disolvente. Esto es consistente debido a que los tres tienen el mismo número de grupos –OH y un oxígeno como heteroátomo en el anillo piranósido. No obstante, las diferencias radican en la estereoquímica en el carbono 2 entre GLU y MAN y en el carbono 4 entre GLU y GAL. Estas diferencias son mostradas por el valor de ΔH_{pH} , lo que indica que la GLU es el soluto de esta serie que libera menor cantidad de calor para formar puente de hidrógeno, el que le sigue es la MAN y al final la GAL, la cual es el soluto que libera mayor cantidad de calor al formar el puente de hidrógeno con el disolvente.

De acuerdo con los resultados de la modalidad 2 de ajuste (Tabla XII), se aprecia que el ΔH_{pH} promedio de los alcoholes estudiados en este trabajo es aproximadamente de -13.5 kJ/mol, mientras que para los sacáridos es aproximadamente de -23.5 kJ/mol. Esto sugiere que sería posible obtener buenos ajustes empleando un ΔH_{pH} constante para alcoholes y otro para los sacáridos. Por este motivo, se propone la modalidad 3 de ajuste en donde los solutos se agrupen por isómeros, por masa molar y por epímeros, empleando como antes ΔH_{alt} y K_{alt}^0 como parámetros fijos, Q_i es un parámetro fijo (véase la Tabla III de la sección 2.3 de este trabajo) [32], ΔH_{pH} como parámetro ajustable común y libre para cada grupo de alcoholes y sacáridos, y K_{pH}^0 como parámetro ajustable libre. En la Tabla XIII se presentan los resultados de dicho ajuste, cuyos resultados se discutirán con detalle a continuación. Como puede observarse, los valores del parámetro estadístico χ^2 van de 14 a 98, lo que confirma que la calidad del ajuste 3 es mejor. Además, se aprecia que los datos de ΔH_{pH} varían entre -14500 J/mol para los dioles hasta -21500 J/mol para los isómeros del butanol, lo que indica que estos resultados son congruentes con el ΔH_{pH} informado en la literatura [21].

Tabla XIII. Modalidad 3. Parámetros del modelo de dos equilibrios químicos en la primera capa de solvatación para las disoluciones acuosas de alcoholes a 0.35 MPa y sacáridos, a 0.078 MPa.

Todos los solutos: $\Delta H_{alt} = (-6295 \pm 32)$ J/mol; $K^0_{alt} = 2.40 \pm 0.07$			
Acrónimo:	Q_i	K^0_{pH}	χ^2
Serie 1-alcoholes: $\Delta H_{pH} = (-21096 \pm 129)$ J/mol			
EtOH	2.588	4.92 ± 0.36	36.56
1-PrOH	3.128	4.50 ± 0.29	
1-BuOH	3.668	4.04 ± 0.31	
Serie 2-alcoholes: $\Delta H_{pH} = (-16096 \pm 46)$ J/mol			
2-PrOH	3.124	4.24 ± 0.10	14.79
2-BuOH	3.664	4.16 ± 0.10	
Serie isómeros propanol: $\Delta H_{pH} = (-21068 \pm 93)$ J/mol			
1-PrOH	3.128	4.50 ± 0.23	28.99
2-PrOH	3.124	3.73 ± 0.19	
Serie isómeros butanol: $\Delta H_{pH} = (-21471 \pm 88)$ J/mol			
1-BuOH	3.668	4.99 ± 0.28	65.85
2-BuOH	3.664	3.00 ± 0.17	
<i>i</i> -BuOH	3.664	4.39 ± 0.25	
<i>t</i> -BuOH	3.744	2.74 ± 0.30	
Serie dioles: $\Delta H_{pH} = (-14540 \pm 99)$ J/mol			
1,2-EtGli	3.480	13.52 ± 0.93	13.13
1,3-PrGli	4.020	8.63 ± 0.46	
Serie derivados de RIB: $\Delta H_{pH} = (-19004 \pm 493)$ J/mol			
DRIB	3.200	7.98 ± 1.55	64.03
RIB	3.642	14.10 ± 1.83	
MeRIB	4.288	9.94 ± 1.60	
Serie derivados de GLU: $\Delta H_{pH} = (-19731 \pm 582)$ J/mol			
XIL	3.330	15.05 ± 0.83	27.50
DGLU	3.370	13.00 ± 2.07	
GLU	4.312	23.31 ± 3.85	
MeGLU	4.958	17.59 ± 2.95	
NAGA	5.666	24.67 ± 1.74	
Serie epímeros de GLU: $\Delta H_{pH} = (-20880 \pm 162)$ J/mol			
GLU	4.312	23.77 ± 0.89	31.33
MAN	4.312	19.38 ± 0.78	
GAL	4.312	17.35 ± 0.70	
Serie disacáridos: $\Delta H_{pH} = (-17811 \pm 198)$ J/mol			
CEL	8.940	27.67 ± 0.95	98.34
MAL	8.940	29.33 ± 1.43	
SAC	9.252	28.01 ± 2.49	
LAC	8.940	25.91 ± 0.83	
Serie polisacáridos: $\Delta H_{pH} = (-16213 \pm 434)$ J/mol			
MALT	13.568	27.95 ± 3.86	106
α -CD	27.768	29.20 ± 3.17	
β -CD	32.396	28.07 ± 3.04	

Nuevamente en la Tabla XIII se aprecia la tendencia general que a mayor número de grupos –OH en las moléculas de alcoholes y sacáridos, el valor de la K^0_{pH} crece (esto es notorio para los alcoholes, dioles y monosacáridos).

Sin embargo, para el caso de los -di, -tri y oligosacáridos, el valor de K^0_{pH} alcanza un valor máximo y el cual se mantiene prácticamente constante, lo que indica que a partir de ahí aunque se adicionen más grupos –OH el valor de K^0_{pH} permanecerá inalterado porque el

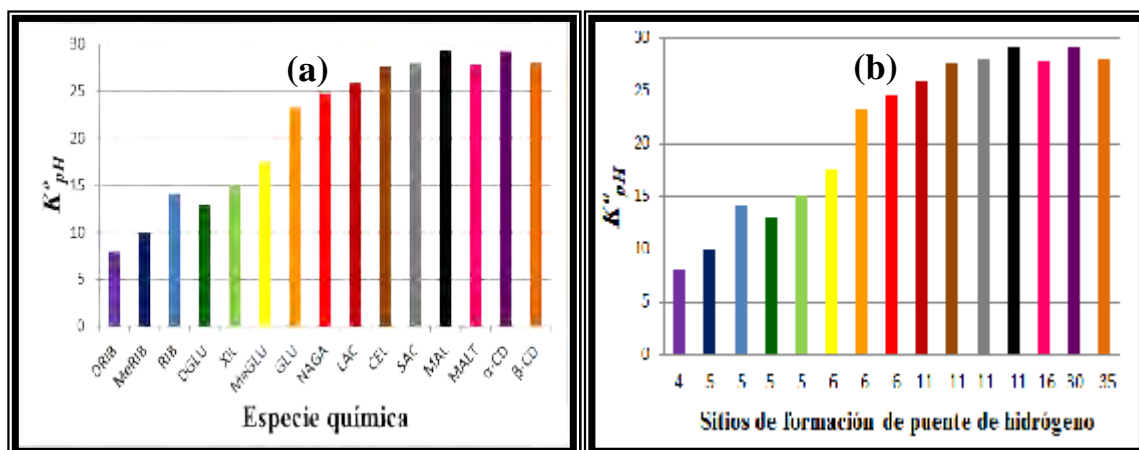


Figura 5.17. Gráfica que muestra la dependencia de K_{pH}^0 con: (a) la especie química; (b) el número de sitios posibles de algunas moléculas de sacárido para formar puente de hidrógeno.

efecto hidrofóbico compensa a la formación del puente de hidrógeno, y este comportamiento es similar al observado en la Figura 5.16.

En la Figura 5.17 se muestra el comportamiento del valor de K_{pH}^0 frente al tamaño molecular de 15 de los 17 sacáridos estudiados (a) y como función del número de sitios posibles de formación de puente de hidrógeno de los 15 sacáridos (b). Se observa que la tendencia general es que a mayor número de sitios posibles que poseen las moléculas de los sacáridos para formar puente de hidrógeno con el agua (tales como los grupos $-\text{OH}$, los heteroátomos de oxígeno en los grupos pirano o furano $-\text{O}-$, los grupos $-\text{NH}-$ o $-(\text{C}=\text{O})-$ de la amida secundaria de la NAGA $-\text{NH}-(\text{C}=\text{O})-$, el oxígeno del grupo metoxi de la MeRIB o MeGLU $-\text{O}-\text{CH}_3$, o los enlaces glucosídicos en las moléculas de -di, -tri y oligosacáridos $-\text{O}-$), el valor de K_{pH}^0 va aumentando.

La Figura 5.18 muestra a manera de ejemplo los ajustes múltiples de la serie de 1-alcoholes y de los isómeros del propanol. Como puede observarse en la Figura 5.18 (a), nuevamente el valor de K_{pH}^0 es menor para el alcohol más impedido estéricamente y esto se cumple para la serie de isómeros del propanol y del butanol. Por su parte, en la Figura 5.18 (b) se aprecia que para la serie de los 1-alcoholes lineales el valor de K_{pH}^0 disminuye a medida que el alcohol posee mayor número de grupos no polares $-\text{CH}_3$ y $-\text{CH}_2$. Este mismo comportamiento se aprecia también para la serie de los 2-alcoholes y la de los dioles.

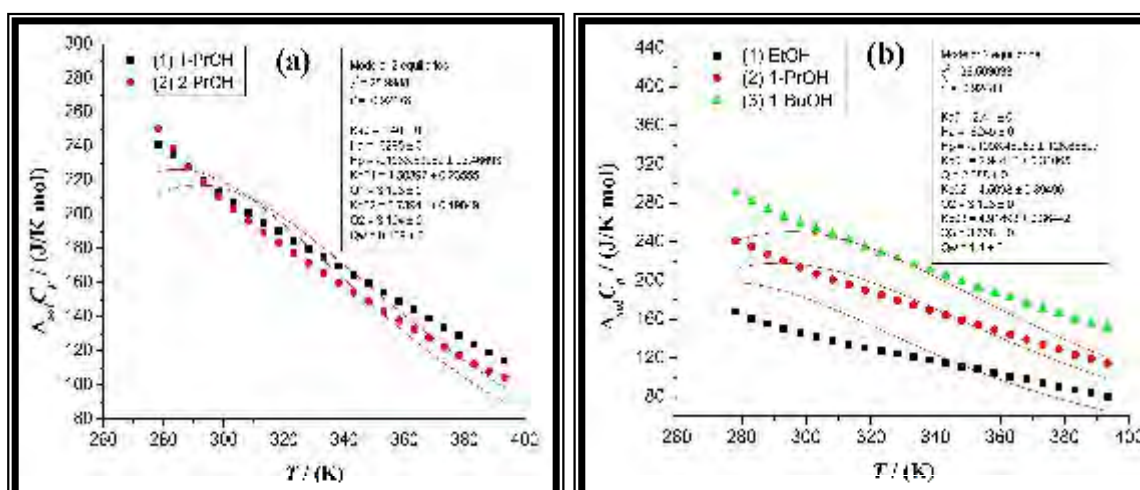


Figura 5.18. Ajuste 3. Gráfica que muestra dos ejemplos de ajustes múltiples con ΔH_{pH} común del modelo de dos equilibrios químicos en la primera capa de solvatación, empleando la ecuación (4.10) a intervalos de 5 K para $\Delta_{sol}C_p$ como función de T de: (a) isómeros del propanol a 0.35 MPa y (b) 1-alcoholes a 0.35 MPa. Las líneas continuas rojas representan la función de ajuste.

Por su parte, para la serie de la RIB y sus monosacáridos derivados como DRIB y MeRIB, como se muestra en la Tabla XIII, la K_{pH}^0 va aumentando conforme aumenta el número de grupos $-OH$ en las moléculas de sacárido, y este mismo comportamiento se observa para la serie los monosacáridos derivados de GLU (DGLU, XIL, MeGLU y NAGA), el cual se discutió en el ajuste 2.

Para el caso de las series de oligosacáridos (MALT, α -CD y β -CD), los valores de las K_{pH}^0 son prácticamente iguales y ligeramente mayores que los de los disacáridos.

La serie de los epímeros de GLU (MAN Y GAL), puede observarse en la Figura 5.19 (a) que para este ajuste con ΔH_{pH} común los valores de K_{pH}^0 muestran diferencias entre los tres sacáridos, y en este caso la GLU posee la mayor factibilidad de formar puentes de hidrógeno con el disolvente, mientras que la GAL será el epímero en el que la formación de este tipo de interacción es menos favorable. A pesar de que los tres tienen el mismo número de grupos $-OH$ y un oxígeno como heteroátomo en el anillo piranósido, no obstante, como ya se mencionó en el ajuste 3, las diferencias radican en la estereoquímica en el carbono 2 entre GLU y MAN y en el carbono 4 entre GLU y GAL. Este hecho, y además de que la GLU en disolución acuosa, forma los anómeros α - y β -glucopiranosidos en equilibrio, y la GAL forma los anómeros α - y β -galactopiranosidos y α - y β -galactofuranósidos [111], los cuales modifican la orientación de las moléculas de agua para formar el puente de hidrógeno con el soluto.

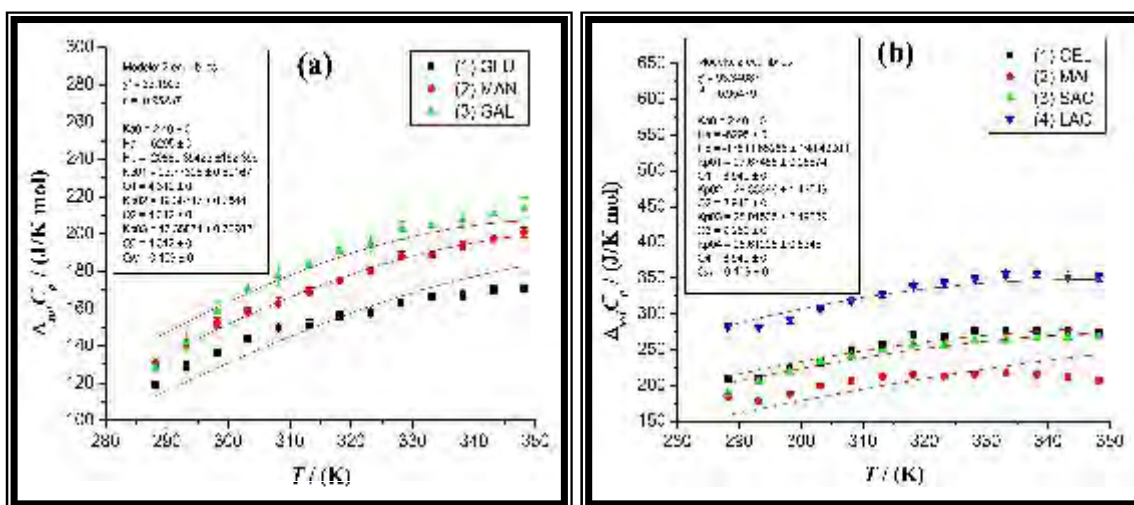


Figura 5.19. Ajuste 3. Gráfica que muestra dos ejemplos de ajustes múltiples con ΔH_{pH} común del modelo de dos equilibrios químicos en la primera capa de solvatación, empleando la ecuación (4.10) a intervalos de 5 K para $\Delta_{sol}C_p$ como función de T de: (a) epimeres de GLU a 0.078 MPa y (b) disacáridos a 0.078 MPa. Las líneas continuas rojas representan la función de ajuste.

Por último, la serie de disacáridos (CEL, MAL, SAC y LAC), puede observarse en la Figura 5.19 (b) que para este ajuste con ΔH_{pH} común los valores de K_{pH}^0 muestran diferencias entre los 4 disacáridos, y en este caso la LAC es el disacárido que posee la menor K_{pH}^0 , y en orden ascendente le siguen la CEL, la SAC y la MAL. Las diferencias en K_{pH}^0 se deben a la orientación del enlace glucosídico que une las dos unidades de piranosa para CEL, MAL y LAC o bien una unidad de piranosa y furanosa para la SAC: en la CEL hay un enlace β -1,4', en la MAL α -1,4', en la SAC α -1, β -2' y en la LAC β -1,4'. Además, se sabe que en disolución acuosa, estos solutos presentan mutarrotación del grupo $-OH$ en el carbono anomérico 1' de una de las unidades de piranosa para CEL, MAL y LAC, pasando de una orientación axial a otra ecuatorial y viceversa, excepto la SAC, ya que ninguno de sus anillos de piranósido y furanósido están en equilibrio con su aldehído o su cetona correspondiente, de modo que esta molécula no puede mutarrotar. Este hecho también modifica la orientación de las moléculas de agua para formar el puente de hidrógeno con el soluto. La modalidad 3 de ajuste resulta ser la más adecuada, porque con sólo dos parámetros ajustables el modelo de dos equilibrios químicos en la primera capa de hidratación es capaz de describir de forma cuantitativa el comportamiento de estos solutos en disolución acuosa. El modelo indica que los datos experimentales de $\Delta_{sol}C_p(T)$ son el resultado de un balance entre la hidrofobicidad y la hidrofiliidad de los distintos grupos químicos presentes en los sacáridos.

5.2.2. Descripción del comportamiento de los dos equilibrios químicos en la primera capa de hidratación como función de la temperatura

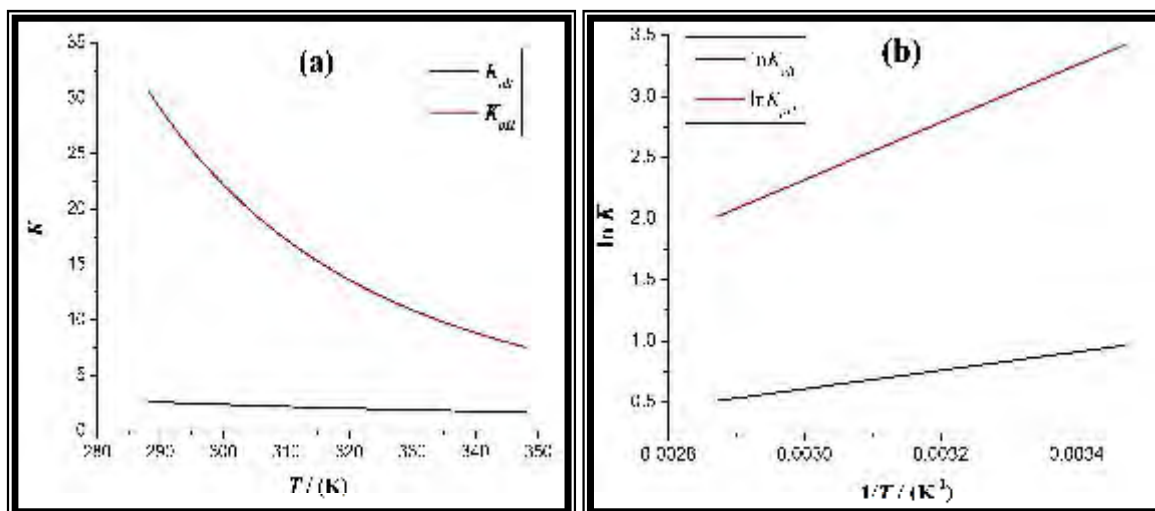


Figura 5.20. Gráficas que muestran el comportamiento de las constantes de equilibrio de formación de puente de hidrógeno y alteración de las moléculas de agua en la primera capa de solvatación como función de la temperatura para la GLU, calculados a partir de las ecuaciones (2.29) y (2.30), empleando $\Delta H_{pH} = (-19731 \pm 582)$ J/mol, $K_{pH}^0 = (23.31 \pm 3.85)$, $\Delta H_{alt} = (-6245 \pm 32)$ J/mol y $K_{alt}^0 = (2.40 \pm 0.07)$ en el intervalo de temperatura (288.15 a 348.15) K a 0.078 MPa: (a) gráfica K_{pH} y K_{alt} como función de T ; (b) gráfica de $\ln K_{pH}$ y $\ln K_{alt}$ como función de $1/T$.

Para realizar un análisis de los parámetros de ajuste obtenidos en la Tabla XIII, y empleando los datos de ΔH_{pH} , ΔH_{alt} , K_{pH}^0 y K_{alt}^0 , se calcularon las constantes de equilibrio K_{pH} y K_{alt} como función de la temperatura, empleando las ecuaciones de van't Hoff (2.29) y (2.30). En la Figura 5.20 se muestran dos representaciones del comportamiento de las constantes de equilibrio de formación de puente de hidrógeno y alteración de las moléculas de agua como función de la temperatura para la molécula de GLU, a manera de ejemplo en el intervalo de (288.15 a 348.15) K a la presión de trabajo de 0.078 MPa. Como puede observarse, en la representación de la Figura 5.20 (a) las constantes de equilibrio de formación de puente de hidrógeno K_{pH} y de alteración K_{alt} decrecen respectivamente conforme aumenta con la temperatura, observándose un decremento más abrupto del valor de la constante de equilibrio en la formación del puente de hidrógeno que con respecto a la alteración. Esto quiere decir que el equilibrio químico de formación de puente de hidrógeno es más sensible por efecto de la temperatura que el de alteración de las moléculas de agua, ambos en la primera capa de hidratación que rodea al soluto. De acuerdo con el principio de

Le Châtelier, este comportamiento observado indica que ambos procesos son desfavorables a altas temperaturas.

En la representación de la Figura 5.20 (b), se aprecia que ambas pendientes son positivas, lo que demuestra que ambos procesos son exotérmicos ($\Delta H_{pH} < 0$, $\Delta H_{alt} < 0$) y esto se puede deducir a partir de las siguientes ecuaciones que relacionan la constante de equilibrio con los potenciales termodinámicos ΔH y ΔS , asumiendo que ambos son independientes con la temperatura [112]:

$$\ln K_{pH} = -\frac{\Delta H_{pH}}{RT} + \frac{\Delta S_{pH}}{R} \quad (5.6)$$

$$\ln K_{alt} = -\frac{\Delta H_{alt}}{RT} + \frac{\Delta S_{alt}}{R} \quad (5.7)$$

Las ecuaciones anteriores representan un modelo lineal en donde $\ln K$ representa a las ordenadas, $1/T$ a las abscisas $-\Delta H/R$ es la pendiente y $\Delta S/R$ es la ordenada al origen para ambos equilibrios químicos. Observando la Figura 5.19 (b), el equilibrio químico de formación del puente de hidrógeno tiene mayor pendiente positiva que con respecto al equilibrio químico de alteración, y esto muestra que el primer proceso es más exotérmico que el segundo. A partir de las ecuaciones (5.6) y (5.7), se pueden calcular ΔS_{pH} y ΔS_{alt} a partir de los valores calculados de ΔH_{pH} y ΔH_{alt} , así como K_{pH}^0 y K_{alt}^0 determinados a $T_0 = 298.15$ K. En la Tabla XIV, se muestran los valores de ΔH_{pH} y ΔH_{alt} , K_{pH}^0 y K_{alt}^0 obtenidos con la modalidad de ajuste 3, junto con los valores calculados de ΔS_{pH} y ΔS_{alt} . En este caso, se pone en evidencia que para los alcoholes y los sacáridos estudiados, $\Delta S_{pH} < 0$ y $\Delta S_{alt} < 0$, lo que indica que en la primera capa de solvatación alrededor de las moléculas de soluto, existe localmente una disminución de la entropía cuando se forman los puentes de hidrógeno entre los grupos polares de las moléculas de soluto con las moléculas de agua o cuando se forma una cavidad de moléculas de agua unidas por puentes de hidrógeno en donde se alojan los grupos no polares de las moléculas de soluto, lo que muestra que ambos procesos son consistentes con lo informado en las Refs. [112,21], respectivamente.

Se observa que hay una mayor disminución de entropía al formarse los puentes de hidrógeno del agua con los grupos polares de las moléculas de soluto que con respecto a la alteración que sufre el agua por la presencia de los grupos no polares de las moléculas de estos mismos solutos. Esto indica que localmente hay mayor ordenamiento de las

moléculas de agua para formar los puentes de hidrógeno con los grupos hidrofílicos que con respecto a la reorientación que experimentan las moléculas de agua cuando se encuentran en contacto con los grupos hidrofóbicos de las moléculas de los solutos.

Tabla XIV. Parámetros del modelo de dos equilibrios químicos en la primera capa de solvatación para las disoluciones acuosas de alcoholes a 0.35 MPa y sacáridos, a 0.078 MPa.

Todos los solutos: $\Delta H_{alt} = (-6295 \pm 32)$ J/mol; $K_{alt}^0 = 2.40 \pm 0.07$; $\Delta S_{alt} = (-13.60 \pm 0.27)$ J/molK			
Acrónimo:	Q_i	K_{pH}^0	ΔS_{pH} (J/molK)
Serie 1-alcoholes: $\Delta H_{pH} = (-21096 \pm 129)$ J/mol			
EtOH	2.588	4.92 ± 0.36	-57.51 ± 0.62
1-PrOH	3.128	4.50 ± 0.29	-58.25 ± 0.55
1-BuOH	3.668	4.04 ± 0.31	-59.15 ± 0.65
Serie 2-alcoholes: $\Delta H_{pH} = (-16096 \pm 46)$ J/mol			
2-PrOH	3.124	4.24 ± 0.10	-41.98 ± 0.22
2-BuOH	3.664	4.16 ± 0.10	-42.13 ± 0.23
Serie isómeros propanol: $\Delta H_{pH} = (-21068 \pm 93)$ J/mol			
1-PrOH	3.128	4.50 ± 0.23	-58.16 ± 0.44
2-PrOH	3.124	3.73 ± 0.19	-59.72 ± 0.44
Serie isómeros butanol: $\Delta H_{pH} = (-21471 \pm 88)$ J/mol			
1-BuOH	3.668	4.99 ± 0.28	-58.65 ± 0.48
2-BuOH	3.664	3.00 ± 0.17	-62.88 ± 0.48
<i>i</i> -BuOH	3.664	4.39 ± 0.25	-59.71 ± 0.49
<i>t</i> -BuOH	3.744	2.74 ± 0.30	-63.63 ± 0.92
Serie dioles: $\Delta H_{pH} = (-14540 \pm 99)$ J/mol			
1,2-EtGli	3.480	13.52 ± 0.93	-27.12 ± 0.58
1,3-PrGli	4.020	8.63 ± 0.46	-30.85 ± 0.46
Serie derivados de RIB: $\Delta H_{pH} = (-19004 \pm 493)$ J/mol			
DRIB	3.200	7.98 ± 1.55	-46.47 ± 1.62
RIB	3.642	14.10 ± 1.83	-41.74 ± 1.08
MeRIB	4.288	9.94 ± 1.60	-44.65 ± 1.34
Serie derivados de GLU: $\Delta H_{pH} = (-19731 \pm 582)$ J/mol			
XIL	3.330	15.05 ± 0.83	-43.64 ± 0.47
DGLU	3.370	13.00 ± 2.07	-44.85 ± 1.33
GLU	4.312	23.31 ± 3.85	-40.00 ± 1.38
MeGLU	4.958	17.59 ± 2.95	-42.34 ± 1.40
NAGA	5.666	24.67 ± 1.74	-39.53 ± 0.60
Serie epímeros de GLU: $\Delta H_{pH} = (-20880 \pm 162)$ J/mol			
GLU	4.312	23.77 ± 0.89	-43.69 ± 0.33
MAN	4.312	19.38 ± 0.78	-45.39 ± 0.35
GAL	4.312	17.35 ± 0.70	-46.31 ± 0.35
Serie disacáridos: $\Delta H_{pH} = (-17811 \pm 198)$ J/mol			
CEL	8.940	27.67 ± 0.95	-32.13 ± 0.30
MAL	8.940	29.33 ± 1.43	-31.65 ± 0.42
SAC	9.252	28.01 ± 2.49	-32.03 ± 0.75
LAC	8.940	25.91 ± 0.83	-32.68 ± 0.29
Serie polisacáridos: $\Delta H_{pH} = (-16213 \pm 434)$ J/mol			
MALT	13.568	27.95 ± 3.86	-26.69 ± 1.15
α -CD	27.768	29.20 ± 3.17	-26.33 ± 0.91
β -CD	32.396	28.07 ± 3.04	-26.65 ± 0.91

5.2.3. Descripción del comportamiento de la cantidad de sustancia de las moléculas de agua normales, alteradas y que forman puente de hidrógeno en la primera capa de hidratación como función de la temperatura

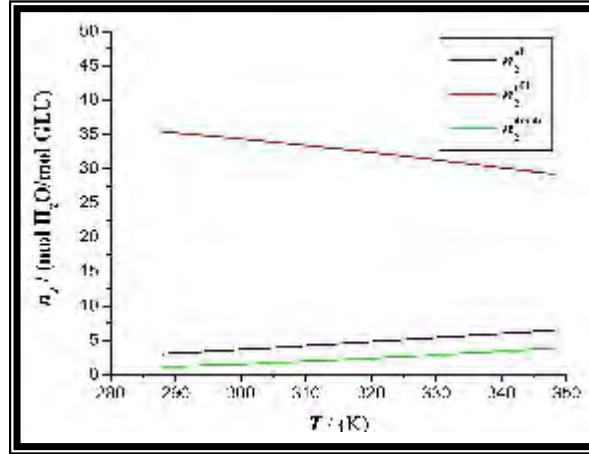


Figura 5.21. Gráfica que muestra el comportamiento de la cantidad de sustancia de moléculas de agua normales (n_2^{norm}), alteradas (n_2^{alt}) y formando puente de hidrógeno (n_2^{pH}) en la primera capa de solvatación como función de la temperatura para la GLU, calculados a partir de las ecuaciones (5.14), (5.15) y (5.16), empleando $\Delta H_{pH} = (-19731 \pm 582)$ J/mol, $K_{pH}^0 = (23.31 \pm 3.85)$, $\Delta H_{alt} = (-6245 \pm 32)$ J/mol y $K_{alt}^0 = (2.40 \pm 0.07)$ en el intervalo de temperatura (288.15 a 348.15) K a 0.078 MPa.

La cantidad de sustancia total de moléculas de agua por mol de soluto en la primera capa de solvatación n_2 fue calculada con la ecuación (2.20), en términos de los parámetros de área superficial del soluto Q_1 y del área proyectada sobre la superficie del soluto que ocupa una molécula de agua \bar{Q}_2 [26]:

$$n_2 = \frac{Q_1}{\bar{Q}_2} \quad (5.8)$$

Como en la primera capa de solvatación hay moléculas de agua normales (n_2^{norm}), alteradas (n_2^{alt}) y formando puente de hidrógeno (n_2^{pH}), la cantidad de sustancia total de moléculas de agua por mol de soluto será igual a la suma de todas las anteriores:

$$n_2 = n_2^{norm} + n_2^{alt} + n_2^{pH} \quad (5.9)$$

Empleando las ecuaciones (B16), (B17) y (B19), se pueden calcular n_2^{norm} , n_2^{alt} y n_2^{pH} como función de la temperatura en términos de las constantes de equilibrio K_{pH} y K_{alt} calculadas con las ecuaciones (2.29) y (2.30), sabiendo que:

$$x_2 = \frac{n_2}{n} \quad (5.10)$$

$$x_2^{norm} = \frac{n_2^{norm}}{n} \quad (5.11)$$

$$x_2^{alt} = \frac{n_2^{alt}}{n} \quad (5.12)$$

$$x_2^{pH} = \frac{n_2^{pH}}{n} \quad (5.13)$$

Entonces las ecuaciones (B16), (B17) y (B19) se transforman en:

$$n_2^{norm} = n_2 \left(\frac{1}{1 + K_{pH} + K_{alt}} \right) \quad (5.14)$$

$$n_2^{alt} = n_2 \left(\frac{K_{alt}}{1 + K_{alt} + K_{pH}} \right) \quad (5.15)$$

$$n_2^{pH} = n_2 \left(\frac{K_{pH}}{1 + K_{alt} + K_{pH}} \right) \quad (5.16)$$

En la Figura 5.21 se muestra el comportamiento de la cantidad de sustancia de moléculas de agua normales (n_2^{norm}), alteradas (n_2^{alt}) y formando puente de hidrógeno (n_2^{pH}) en la primera capa de solvatación como función de la temperatura para la GLU. Como puede observarse, a medida que la temperatura aumenta la cantidad de moléculas de agua (por mol de GLU) formando puentes de hidrógeno decrece, mientras que la cantidad de sustancia de moléculas alteradas y normales aumentan.

Por otra parte, es posible estimar el número de moléculas de agua que se encuentran en contacto con el soluto en la primera capa de solvatación, empleando el área proyectada sobre la superficie del soluto que ocupa una molécula de agua ($\bar{Q}_2 = 0.109$), el área que ocupa un grupo metileno $-\text{CH}_2$ ($A_{ref}^w = 2.50 \times 10^5 \text{ m}^2/\text{mol}$) y los cambios de área de contacto accesibles entre las moléculas de algunos sacáridos y el agua (ΔA_i), cuyos datos fueron reportados por E. Chavelas y cols. [113]. El área de contacto que posee un mol de moléculas de agua con el soluto, se puede calcular como:

$$A_{\text{H}_2\text{O}} = \bar{Q}_2 A_{ref}^w = (0.109)(2.5 \times 10^5 \text{ m}^2 / \text{mol}) = 27250 \text{ m}^2 / \text{mol H}_2\text{O} \quad (5.17)$$

De acuerdo con la Ref. [113], el área de contacto de una molécula de soluto con las moléculas de agua (ΔA_i) posee dos contribuciones: un área de contacto polar (ΔA_{pol}) y un área de contacto no polar o apolar (ΔA_{ap}), cuya expresión es la siguiente:

$$\Delta A_i = \Delta A_{pol} + \Delta A_{ap} \quad (5.18)$$

Por ejemplo, para GLU, $\Delta A_{pol} = 186 \text{ \AA}^2$, mientras que $\Delta A_{ap} = 117 \text{ \AA}^2$, lo que implica que $\Delta A_{GLU} = 303 \text{ \AA}^2 = 3.03 \times 10^{-18} \text{ m}^2$. La cantidad de sustancia de moléculas de agua en la primera capa de solvatación en contacto con las moléculas de soluto se puede calcular como:

$$n_{H_2O} = \frac{\Delta A_i}{A_{H_2O}} \quad (5.19)$$

La cantidad de sustancia de moléculas de agua en contacto con GLU en la primera capa de solvatación es:

$$n_{H_2O} = \frac{\Delta A_{GLU}}{A_{H_2O}} = \frac{3.03 \times 10^{-18} \text{ m}^2}{27250 \text{ m}^2 / \text{mol H}_2\text{O}} = 1.11 \times 10^{-22} \text{ mol H}_2\text{O} \quad (5.20)$$

Y por último, el número de moléculas de agua en la primera capa de solvatación que rodea al soluto se estima como:

$$N_{H_2O} = N_A n_{H_2O} \quad (5.21)$$

Por lo tanto, el número de moléculas de agua que rodea a una molécula de GLU será:

$$N_{H_2O} = N_A n_{H_2O} = (6.022 \times 10^{23} \text{ moléculas H}_2\text{O/mol H}_2\text{O})(1.11 \times 10^{-22} \text{ mol H}_2\text{O}) \quad (5.22)$$

O bien: $N_{H_2O} = 67 \text{ moléculas H}_2\text{O}$

En la Tabla XV se muestran valores de áreas polares y no polares de algunos de los sacáridos estudiados en este trabajo junto con el cálculo del número de moléculas de agua en la primera capa de solvatación que rodea al sacárido con datos tomados de la Ref. [113].

Tabla XV. Área de contacto entre las moléculas de soluto y agua y número de moléculas de agua que rodea a una molécula de sacárido en la primera capa de solvatación a 298.15 K [113].

Sustancia:	$\Delta A_{pol} (\text{\AA}^2)$	$\Delta A_{ap} (\text{\AA}^2)$	$\Delta A (\text{\AA}^2)$	$\Delta A (\text{m}^2)$	$n_{H_2O} (\text{mol})$	$N_{H_2O} (\text{moléculas})$
GLU	186	117	303	3.03×10^{-18}	1.11×10^{-22}	67
GAL	188	116	304	3.04×10^{-18}	1.12×10^{-22}	67
MAN	178	126	304	3.04×10^{-18}	1.12×10^{-22}	67
RIB	152	118	270	2.70×10^{-18}	9.91×10^{-23}	60
XIL	158	114	272	2.72×10^{-18}	9.98×10^{-23}	60
SAC	258	191	449	4.49×10^{-18}	1.65×10^{-22}	99
MALT	357	277	634	6.34×10^{-18}	2.33×10^{-22}	140

Tabla XVI. Comparación del número de moléculas de agua que rodea a una molécula de sacárido en la primera capa de solvatación a 298.15 K calculadas con: (a) modelo HSTCE y (b) modelo de los cambios de área de contacto accesible entre el soluto y el disolvente[113].

Sustancia:	n_2 (moléculas) modelo HSCTE	N_{H_2O} (moléculas) modelo de Ref. [113]
GLU	40	67
GAL	40	67
MAN	40	67
RIB	33	60
XIL	31	60
SAC	85	99
MALT	124	140

En la Tabla XVI, se presenta la comparación del número de moléculas de agua que rodean a una molécula de soluto en la primera capa de solvatación a 298.15 K, calculadas con el modelo HSCTE, empleando la ecuación (5.8) y con el modelo basado en los cambios de las áreas de contacto accesible entre el soluto y el disolvente [113]. Como puede observarse, existen diferencias entre el número de moléculas que predice el modelo HSCTE con respecto a lo que predice el modelo basado en los cambios de las áreas de contacto accesible entre el soluto y el disolvente del orden de 29 a 14 moléculas de agua. Dichas diferencias son más significativas entre ambos modelos para moléculas de monosacáridos como GLU, GAL, MAN y RIB, mientras que estas diferencias disminuyen considerablemente para moléculas de mayor masa molar, como es el caso de la SAC y MALT. Esto significa que ambos modelos coinciden mejor en su predicción para moléculas de soluto con masas molares grandes.

6. CONCLUSIONES

Se logró determinar experimentalmente con buena precisión la capacidad térmica isobárica molar como función de T de 18 sacáridos en estado sólido $C_{p,m}$, así como la capacidad térmica isobárica molar $C_{p,m,s}$ y densidad ρ_s como función de T y m_s de 10 sacáridos en disolución acuosa y se derivaron las siguientes propiedades termodinámicas: la capacidad térmica molar aparente $C_{p,\phi}(T,m_s)$, la capacidad térmica molar aparente a dilución infinita $C_{p,\phi}^\infty(T)$, el cambio en la capacidad térmica molar isobárica de las disoluciones $\Delta_{sol}C_p(T)$ y el volumen molar aparente $V_\phi(T,m_s)$.

El modelo de dos equilibrios químicos en la primera capa de solvatación (HSTCE) presentado en este trabajo, es capaz de describir –empleando sólo dos parámetros ajustables– el comportamiento del cambio en la capacidad térmica isobárica molar de la disolución $\Delta_{sol}C_p(T)$ de los sacáridos estudiados y de una serie de alcoholes en disolución acuosa. Las conclusiones específicas más importantes derivadas de la aplicación del modelo a los datos experimentales obtenidos son:

- La capacidad térmica isobárica molar de los sacáridos y alcoholes en agua es el resultado de un balance entre la hidrofobicidad y la hidrofiliidad de los diferentes grupos químicos presentes en ellos.
- A medida que el sacárido o el alcohol posee mayor número de grupos $-\text{OH}$, el valor de la constante de equilibrio de la formación del puente de hidrógeno en la primera capa de solvatación K_{pH}^0 es mayor. Por otro lado, la adición de un grupo $-\text{CH}_2$ junto al carbono unido al grupo $-\text{OH}$, provoca que el equilibrio de formación de puente de hidrógeno en la primera capa de solvatación sea menos favorable, y esto se ve reflejado en la disminución del valor de K_{pH}^0 .
- El modelo de dos equilibrios químicos en la primera capa de solvatación es capaz de distinguir a los epímeros de la GLU y las diferencias estructurales de los disacáridos, a través de los valores de las constantes de equilibrio de formación de puente de hidrógeno K_{pH}^0 ajustados con ΔH_{pH} común.

- Los equilibrios químicos de formación de puente de hidrógeno y de alteración están favorecidos entálpicamente ($\Delta H_{pH} < 0$ y $\Delta H_{alt} < 0$) y desfavorecidos entrópicamente ($\Delta S_{pH} < 0$ y $\Delta S_{alt} < 0$).

7. RECOMENDACIONES

1. Ampliar el intervalo de temperatura para las disoluciones acuosas de sacáridos y los sacáridos en estado sólido (a temperaturas menores y mayores que las del intervalo de medición usado en este trabajo).
2. Emplear monosacáridos derivados de GLU, RIB así como otro tipo de disacáridos, trisacáridos y polisacáridos (como la γ -CD) que no se incluyeron en este trabajo, con el fin de determinar $\Delta_{sol}C_p(T)$ y para aplicar el modelo de dos equilibrios químicos en la primera capa de hidratación.
3. Estudiar otros tipos de solutos que en su estructura química tengan grupos polares y no polares y que sean de interés biológico, como aminoácidos y péptidos.

APÉNDICE A

ESTRUCTURA QUÍMICA DE LOS SACÁRIDOS ESTUDIADOS

Tabla A.1. Nombre, acrónimo, fórmula y estructura química de los sacáridos.

Sustancia:	Acrónimo:	Fórmula:	Estructura química:
2-desoxi-D-ribosa	DRIB	$C_5H_{10}O_4$	
α -D-xilosa	XIL	$C_5H_{10}O_5$	
D-ribosa	RIB	$C_5H_{10}O_5$	
metil- β -D-ribosa	MeRIB	$C_6H_{12}O_5$	
2-desoxi-D-glucosa	DGLU	$C_6H_{12}O_5$	

Tabla A.1. (Continuación).

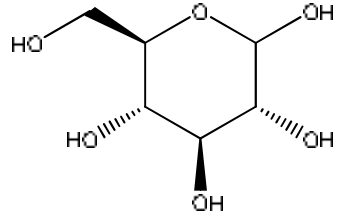
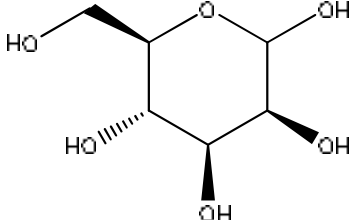
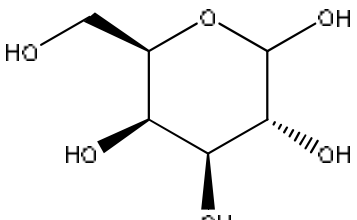
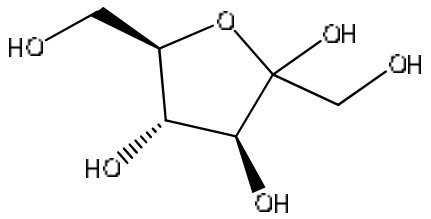
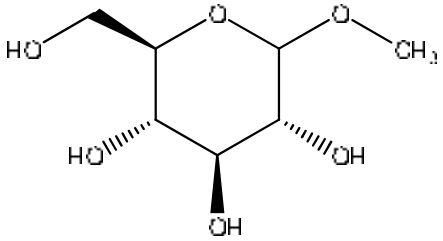
Sustancia:	Acrónimo:	Fórmula:	Estructura química:
α -D-glucosa	GLU	$C_6H_{12}O_6$	
α -D-manosa	MAN	$C_6H_{12}O_6$	
α -D-galactosa	GAL	$C_6H_{12}O_6$	
β -D-fructosa	FRU	$C_6H_{12}O_6$	
metil- α -D-glucosa	MeGLU	$C_7H_{14}O_6$	

Tabla A.1. (Continuación).

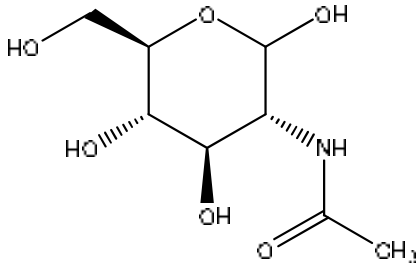
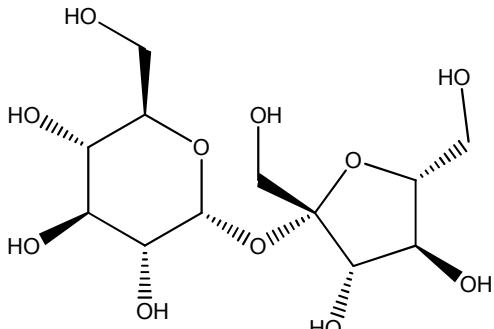
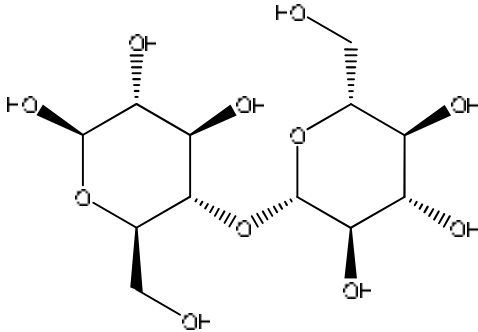
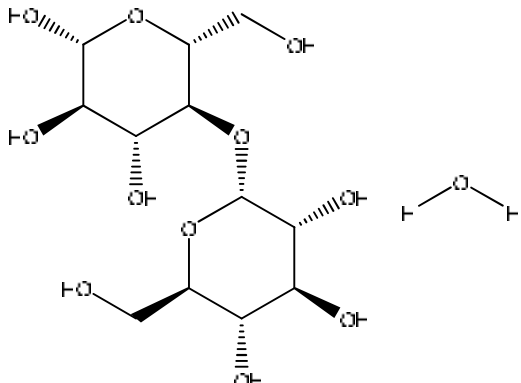
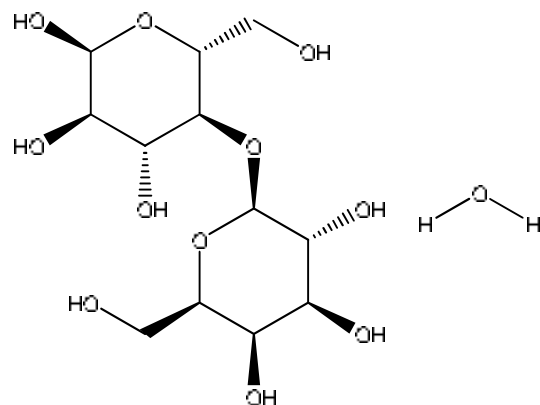
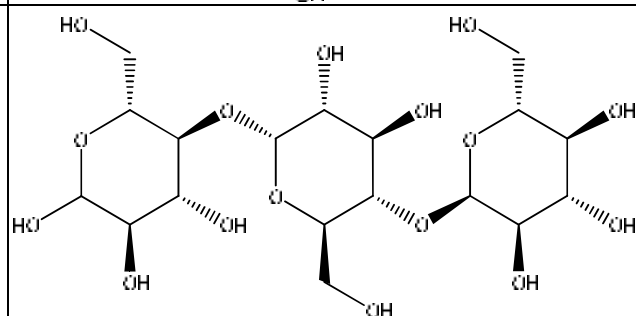
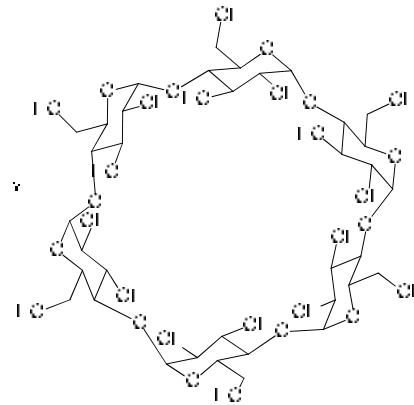
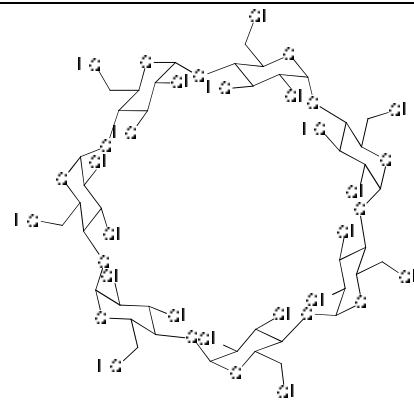
Sustancia:	Acrónimo:	Fórmula:	Estructura química:
<i>N</i> -acetil-D-glucosamina	NAGA	$C_8H_{15}NO_6$	
sacarosa	SAC	$C_{12}H_{22}O_{11}$	
celobiosa	CEL	$C_{12}H_{22}O_{11}$	
maltosa monohidratada	MAL	$C_{12}H_{22}O_{11} \cdot H_2O$	

Tabla A.1. (Continuación).

Sustancia:	Acrónimo:	Fórmula:	Estructura química
α -lactosa monohidratada	LAC	$C_{12}H_{22}O_{11} \cdot H_2O$	
maltotriosa	MALT	$C_{18}H_{32}O_{16}$	
α -ciclodextrina	α -CD	$C_{36}H_{60}O_{30}$	
β -ciclodextrina	β -CD	$C_{42}H_{70}O_{35}$	

APÉNDICE B

MODELO DE DOS EQUILIBRIOS QUÍMICOS EN LA PRIMERA CAPA DE SOLVATACIÓN. LA ENERGÍA DE GIBBS

La energía libre de una disolución ($\Delta_{sol}G^\infty$), en donde se lleva a cabo un proceso en el cual el soluto es transferido del estado puro al agua a dilución infinita, está compuesto por tres contribuciones [26]:

$$\Delta_{sol}G^\infty = \Delta G^{comb} + \Delta G^{int} + \Delta G^{pH,alt} \quad (B1)$$

en donde están considerados los efectos combinatorios (ΔG^{comb}), las interacciones moleculares (ΔG^{int}) y la alteración de la estructura de las moléculas de agua que rodea al soluto debido a la interacción hidrofóbica con grupos no polares del soluto, así como la formación de puentes de hidrógeno entre las moléculas de agua y los grupos polares del soluto, ambos en la primera capa de solvatación ($\Delta G^{pH,alt}$). Las tres contribuciones dependen de la geometría molecular de las especies involucradas.

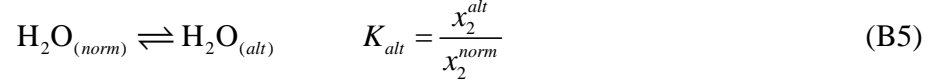
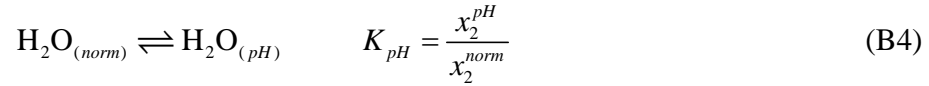
A partir de la Ref [26], se sabe que el componente 1 es el soluto y el componente 2 es el disolvente (agua), y entonces ΔG^{comb} y ΔG^{int} se calculan como:

$$\Delta G^{comb} = RT \left(1 + \ln \frac{R_1}{R_2 x_2} - \frac{R_1}{R_2 x_2} \right) \quad (B2)$$

$$\Delta G^{int} = Q_1 \Delta_{12} \quad (B3)$$

donde x_2 es la fracción molar del disolvente en la capa de hidratación, R_1 y R_2 son parámetros geométricos del volumen para el soluto y el disolvente respectivamente, Q_1 es un parámetro geométrico de superficie para el soluto, Δ_{12} representa la energía intercambiada entre el soluto y el disolvente.

La contribución de $\Delta G^{alt,pH}$, se modela considerando que las moléculas de agua que se ubican en la capa de solvatación que rodean al soluto (agua normal) $H_2O_{(norm)}$, algunas de ellas se encuentran formando puente de hidrógeno con grupos polares del soluto $H_2O_{(pH)}$, o bien, se encuentran alteradas por la presencia de grupos no polares del soluto $H_2O_{(alt)}$, de tal manera que se pueden definir las siguientes constantes de equilibrio:



donde K_{pH} es la constante de equilibrio de formación de puente de hidrógeno, K_{alt} es la constante de equilibrio de alteración, x_2^{pH} es la fracción mol de las moléculas de agua que forman puente de hidrógeno, x_2^{alt} es la fracción mol de las moléculas de agua alteradas, mientras que x_2^{norm} son las moléculas de agua que permanecen inalteradas o normales. Para la primera capa de solvatación, la relación entre x_2^{pH} , x_2^{alt} y x_2^{norm} es:

$$x_2^{pH} + x_2^{alt} + x_2^{norm} = x_2 \quad (\text{B6})$$

donde x_2 corresponde a la fracción mol de moléculas de agua total que se encuentra en la capa de solvatación, que será igual a la composición de agua en la disolución. Al dividir la ecuación (B4) entre la (B5) se obtiene:

$$\frac{K_{pH}}{K_{alt}} = \frac{x_2^{pH} / x_2^{norm}}{x_2^{alt} / x_2^{norm}} = \frac{x_2^{pH}}{x_2^{alt}} \quad (\text{B7})$$

Despejando x_2^{norm} de la ecuación (B6) y sustituyendo en las ecuaciones (B4) y (B5), se tiene que:

$$K_{pH} = \frac{x_2^{pH}}{x_2^{norm}} = \frac{x_2^{pH}}{x_2 - x_2^{pH} - x_2^{alt}} \quad (\text{B8})$$

$$K_{alt} = \frac{x_2^{alt}}{x_2^{norm}} = \frac{x_2^{alt}}{x_2 - x_2^{pH} - x_2^{alt}} \quad (\text{B9})$$

Tomando el inverso a las ecuaciones (B8) y (B9):

$$\frac{1}{K_{pH}} = \frac{x_2 - x_2^{pH} - x_2^{alt}}{x_2^{pH}} = \frac{x_2 - x_2^{alt}}{x_2^{pH}} - \frac{x_2^{pH}}{x_2^{pH}} = \frac{x_2 - x_2^{alt}}{x_2^{pH}} - 1 \quad (\text{B10})$$

$$\frac{1}{K_{alt}} = \frac{x_2 - x_2^{pH} - x_2^{alt}}{x_2^{alt}} = \frac{x_2 - x_2^{pH}}{x_2^{alt}} - \frac{x_2^{alt}}{x_2^{alt}} = \frac{x_2 - x_2^{pH}}{x_2^{alt}} - 1 \quad (\text{B11})$$

Reagrupando términos en las ecuaciones (B10) y (B11):

$$\frac{1}{K_{pH}} + 1 = \frac{1 + K_{pH}}{K_{pH}} = \frac{x_2 - x_2^{alt}}{x_2^{pH}} \quad (B12)$$

$$\frac{1}{K_{alt}} + 1 = \frac{1 + K_{alt}}{K_{alt}} = \frac{x_2 - x_2^{pH}}{x_2^{alt}} \quad (B13)$$

Despejando x_2^{pH} de la ecuación (B12):

$$\left(\frac{1 + K_{pH}}{K_{pH}} \right) x_2^{pH} = x_2 - x_2^{alt}$$

$$x_2^{pH} = \frac{K_{pH}}{1 + K_{pH}} (x_2 - x_2^{alt}) \quad (B14)$$

Sustituyendo la ecuación (B14) en la (B13) y haciendo el álgebra correspondiente:

$$\left(\frac{1 + K_{alt}}{K_{alt}} \right) = \frac{x_2 - \frac{K_{pH}}{1 + K_{pH}} (x_2 - x_2^{alt})}{x_2^{alt}} = \frac{x_2 - \frac{K_{pH}}{1 + K_{pH}} x_2 + \frac{K_{pH}}{1 + K_{pH}} x_2^{alt}}{x_2^{alt}}$$

$$\left(\frac{1 + K_{alt}}{K_{alt}} \right) = \frac{\frac{1 + K_{pH}}{1 + K_{pH}} x_2 - \frac{K_{pH}}{1 + K_{pH}} x_2 + \frac{K_{pH}}{1 + K_{pH}} x_2^{alt}}{x_2^{alt}}$$

$$\left(\frac{1 + K_{alt}}{K_{alt}} \right) = \frac{(1 + K_{pH}) x_2 - K_{pH} x_2 + K_{pH} x_2^{alt}}{1 + K_{pH} x_2^{alt}}$$

$$\left(\frac{1 + K_{alt}}{K_{alt}} \right) = \frac{x_2 + K_{pH} x_2 - K_{pH} x_2 + K_{pH} x_2^{alt}}{1 + K_{pH} x_2^{alt}}$$

$$\left(\frac{1 + K_{alt}}{K_{alt}} \right) = \frac{x_2 + K_{pH} x_2^{alt}}{x_2^{alt} (1 + K_{pH})} \quad (B15)$$

Realizando el álgebra correspondiente para despejar x_2^{alt} , se obtiene:

$$\frac{(1 + K_{alt})(1 + K_{pH})}{K_{alt}} = \frac{x_2 + K_{pH} x_2^{alt}}{x_2^{alt}} = \frac{x_2}{x_2^{alt}} + K_{pH}$$

$$\begin{aligned} \frac{x_2}{x_2^{alt}} &= \frac{(1+K_{alt})(1+K_{pH})}{K_{alt}} - K_{pH} \\ \frac{x_2}{x_2^{alt}} &= \frac{1+K_{alt}+K_{pH}+K_{alt}K_{pH}}{K_{alt}} - K_{pH} = \frac{1+K_{alt}+K_{pH}+K_{alt}K_{pH}-K_{alt}K_{pH}}{K_{alt}} \\ \frac{x_2}{x_2^{alt}} &= \frac{1+K_{alt}+K_{pH}}{K_{alt}} \\ x_2^{alt} &= x_2 \left(\frac{K_{alt}}{1+K_{alt}+K_{pH}} \right) \end{aligned} \quad (B16)$$

Sustituyendo la ecuación (B16) en la (B14) y realizando el álgebra correspondiente:

$$\begin{aligned} x_2^{pH} &= \frac{K_{pH}}{1+K_{pH}} \left(x_2 - x_2 \frac{K_{alt}}{1+K_{alt}+K_{pH}} \right) = \frac{K_{pH}}{1+K_{pH}} x_2 \left(1 - \frac{K_{alt}}{1+K_{alt}+K_{pH}} \right) \\ x_2^{pH} &= \frac{K_{pH}}{1+K_{pH}} x_2 \left(\frac{1+K_{alt}+K_{pH}}{1+K_{alt}+K_{pH}} - \frac{K_{alt}}{1+K_{alt}+K_{pH}} \right) = \frac{K_{pH}}{1+K_{pH}} x_2 \left(\frac{1+K_{pH}}{1+K_{alt}+K_{pH}} \right) \\ x_2^{pH} &= x_2 \left(\frac{K_{pH}}{1+K_{alt}+K_{pH}} \right) \end{aligned} \quad (B17)$$

De la ecuación (B6), despejando a x_2^{norm} :

$$x_2^{norm} = x_2 - x_2^{pH} - x_2^{alt} \quad (B18)$$

Sustituyendo las ecuaciones (B16) y (B17) en la ecuación (B18), se obtiene:

$$\begin{aligned} x_2^{norm} &= x_2 - x_2 \frac{K_{pH}}{1+K_{pH}+K_{alt}} - x_2 \frac{K_{alt}}{1+K_{pH}+K_{alt}} \\ x_2^{norm} &= x_2 \left(1 - \frac{K_{pH}}{1+K_{pH}+K_{alt}} - \frac{K_{alt}}{1+K_{pH}+K_{alt}} \right) \\ x_2^{norm} &= x_2 \left(\frac{1+K_{pH}+K_{alt}}{1+K_{pH}+K_{alt}} - \frac{K_{pH}}{1+K_{pH}+K_{alt}} - \frac{K_{alt}}{1+K_{pH}+K_{alt}} \right) \\ x_2^{norm} &= x_2 \left(\frac{1+K_{pH}+K_{alt}-K_{pH}-K_{alt}}{1+K_{pH}+K_{alt}} \right) \end{aligned}$$

$$x_2^{norm} = x_2 \left(\frac{1}{1 + K_{pH} + K_{alt}} \right) \quad (B19)$$

Sea n la cantidad de sustancia de moléculas de agua totales en la capa de solvatación, n_2^{norm} la cantidad de sustancia de moléculas de agua en la primera capa de solvatación que no forman ningún tipo de interacción, n_2^{pH} la cantidad de sustancia de moléculas de agua formando puente de hidrógeno con el soluto y n_2^{alt} la cantidad de sustancia de moléculas alteradas debido a la interacción hidrofóbica, cada una de ellas por mol de soluto. Definiendo a las composiciones x_2^{pH} , x_2^{alt} y x_2^{norm} en términos de las cantidades de sustancia:

$$x_2^{alt} = \frac{n_2^{alt}}{n} \quad (B20)$$

$$x_2^{pH} = \frac{n_2^{pH}}{n} \quad (B21)$$

$$x_2^{norm} = \frac{n_2^{norm}}{n} \quad (B22)$$

Por lo tanto, el cambio total de la energía de Gibbs debido a la formación de puentes de hidrógeno y a la alteración que experimentan las moléculas de agua en la primera capa de solvatación es:

$$\Delta G^{pH,alt} = n_2^{pH} \Delta G_{pH}^0 + n_2^{alt} \Delta G_{alt}^0 + n \left[G(x_2^{pH}, x_2^{alt}) - G(x_2^{pH} = 0, x_2^{alt} = 0) \right] \quad (B23)$$

Cuando se alcanza el equilibrio en el estado final, se tienen moléculas de agua formando puentes de hidrógeno x_2^{pH} , alteradas x_2^{alt} y normales x_2^{norm} en la primera capa de solvatación, y la energía de Gibbs se define a través de reglas de mezclado:

$$G(x_2^{pH}, x_2^{alt}) = RT \left(x_2^{pH} \ln x_2^{pH} + x_2^{alt} \ln x_2^{alt} + x_2^{norm} \ln x_2^{norm} \right) \quad (B24)$$

En el estado inicial, las moléculas de agua en la primera capa de solvatación que rodea al soluto no se encuentran formando algún tipo de interacción, y por lo tanto $x_2^{pH} = 0$ y $x_2^{alt} = 0$, y entonces, de acuerdo con la ecuación (B6):

$$x_2^{norm} = x_2 \quad (B25)$$

Al aplicar esta condición a la ecuación (B24), la energía de Gibbs se define como:

$$G(x_2^{pH} = 0, x_2^{alt} = 0) = RT(x_2^{norm} \ln x_2^{norm}) \quad (B26)$$

Sustituyendo la ecuación (B25) en la (B26):

$$G(x_2^{pH} = 0, x_2^{alt} = 0) = x_2 RT \ln x_2 \quad (B27)$$

Al sustituir las ecuaciones (B25) y (B27) en la ecuación (B24) se obtiene:

$$\Delta G^{pH,alt} = n_2^{pH} \Delta G_{pH}^0 + n_2^{alt} \Delta G_{alt}^0 + n \left[RT(x_2^{pH} \ln x_2^{pH} + x_2^{alt} \ln x_2^{alt} + x_2^{norm} \ln x_2^{norm}) - x_2 RT \ln x_2 \right] \quad (B28)$$

De acuerdo con la termodinámica clásica, la relación entre la constante de equilibrio y la variación de la energía de Gibbs estándar es [27-29]:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \quad (B29)$$

la cual puede aplicarse para el proceso de formación de puente de hidrógeno y la alteración de las moléculas de agua, y entonces:

$$\Delta G_{pH}^0 = -RT \ln K_{pH} \quad (B30)$$

$$\Delta G_{alt}^0 = -RT \ln K_{alt} \quad (B31)$$

Sustituyendo las ecuaciones (B30) y (B31) en la ecuación (B28):

$$\begin{aligned} \Delta G^{pH,alt} = & -n_2^{pH} RT \ln K_{pH} - n_2^{alt} RT \ln K_{alt} + \\ & + n \left[RT(x_2^{pH} \ln x_2^{pH} + x_2^{alt} \ln x_2^{alt} + x_2^{norm} \ln x_2^{norm}) - x_2 RT \ln x_2 \right] \end{aligned} \quad (B32)$$

Como x_2^{pH} , x_2^{alt} y x_2^{norm} están definidos en términos de x_2 y las constantes de equilibrio K_{pH} y K_{alt} , se sustituyen las ecuaciones (B16), (B17) y (B19) en la ecuación (B32):

$$\begin{aligned} \Delta G^{pH,alt} = & -n_2^{pH} RT \ln K_{pH} - n_2^{alt} RT \ln K_{alt} + \\ & + n \left\{ RT \left[x_2 \frac{K_{pH}}{1 + K_{alt} + K_{pH}} \ln \left(x_2 \frac{K_{pH}}{1 + K_{alt} + K_{pH}} \right) + x_2 \frac{K_{alt}}{1 + K_{alt} + K_{pH}} \ln \left(x_2 \frac{K_{alt}}{1 + K_{alt} + K_{pH}} \right) + \right. \right. \\ & \left. \left. + x_2 \frac{1}{1 + K_{alt} + K_{pH}} \ln \left(x_2 \frac{1}{1 + K_{alt} + K_{pH}} \right) - x_2 \ln x_2 \right] \right\} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta G^{pH,alt} = & -n_2^{pH} RT \ln K_{pH} - n_2^{alt} RT \ln K_{alt} + \\ & + n \left\{ RT \left[x_2 \frac{K_{pH}}{1+K_{alt}+K_{pH}} \left(\ln x_2 + \ln \frac{K_{pH}}{1+K_{alt}+K_{pH}} \right) + x_2 \frac{K_{alt}}{1+K_{alt}+K_{pH}} \left(\ln x_2 + \ln \frac{K_{alt}}{1+K_{alt}+K_{pH}} \right) + \right. \right. \\ & \left. \left. + x_2 \frac{1}{1+K_{alt}+K_{pH}} \left(\ln x_2 + \ln \frac{1}{1+K_{alt}+K_{pH}} \right) - x_2 \ln x_2 \right] \right\} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta G^{pH,alt} = & -n_2^{pH} RT \ln K_{pH} - n_2^{alt} RT \ln K_{alt} + \\ & + n \left\{ RT \left[x_2 \frac{K_{pH}}{1+K_{alt}+K_{pH}} \ln x_2 + x_2 \frac{K_{pH}}{1+K_{alt}+K_{pH}} \ln \frac{K_{pH}}{1+K_{alt}+K_{pH}} + \right. \right. \\ & + x_2 \frac{K_{alt}}{1+K_{alt}+K_{pH}} \ln x_2 + x_2 \frac{K_{alt}}{1+K_{alt}+K_{pH}} \ln \frac{K_{alt}}{1+K_{alt}+K_{pH}} + \\ & \left. \left. + x_2 \frac{1}{1+K_{alt}+K_{pH}} \ln x_2 + x_2 \frac{1}{1+K_{alt}+K_{pH}} \ln \frac{1}{1+K_{alt}+K_{pH}} - x_2 \ln x_2 \right] \right\} \end{aligned}$$

Agrupando términos y haciendo el álgebra correspondiente se tiene que:

$$\begin{aligned} \Delta G^{pH,alt} = & -n_2^{pH} RT \ln K_{pH} - n_2^{alt} RT \ln K_{alt} + \\ & + n \left\{ RT \left[x_2 \frac{K_{pH}}{1+K_{alt}+K_{pH}} \ln x_2 + x_2 \frac{K_{alt}}{1+K_{alt}+K_{pH}} \ln x_2 + x_2 \frac{1}{1+K_{alt}+K_{pH}} \ln x_2 \right. \right. \\ & + x_2 \frac{K_{pH}}{1+K_{alt}+K_{pH}} \ln \frac{K_{pH}}{1+K_{alt}+K_{pH}} + x_2 \frac{K_{alt}}{1+K_{alt}+K_{pH}} \ln \frac{K_{alt}}{1+K_{alt}+K_{pH}} + \\ & \left. \left. + x_2 \frac{1}{1+K_{alt}+K_{pH}} \ln \frac{1}{1+K_{alt}+K_{pH}} - x_2 \ln x_2 \right] \right\} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta G^{pH,alt} = & -n_2^{pH} RT \ln K_{pH} - n_2^{alt} RT \ln K_{alt} + \\ & + n \left\{ RT \left[x_2 \frac{1+K_{pH}+K_{alt}}{1+K_{alt}+K_{pH}} \ln x_2 - x_2 \ln x_2 \right. \right. \\ & + x_2 \frac{K_{pH}}{1+K_{alt}+K_{pH}} \ln \frac{K_{pH}}{1+K_{alt}+K_{pH}} + x_2 \frac{K_{alt}}{1+K_{alt}+K_{pH}} \ln \frac{K_{alt}}{1+K_{alt}+K_{pH}} + \\ & \left. \left. + x_2 \frac{1}{1+K_{alt}+K_{pH}} \ln \frac{1}{1+K_{alt}+K_{pH}} \right] \right\} \end{aligned}$$

$$\Delta G^{pH,alt} = -n_2^{pH} RT \ln K_{pH} - n_2^{alt} RT \ln K_{alt} +$$

$$+n \left\{ RT \left[x_2 \ln x_2 - x_2 \ln x_2 + x_2 \frac{K_{pH}}{1+K_{alt}+K_{pH}} \ln \frac{K_{pH}}{1+K_{alt}+K_{pH}} + \right. \right.$$

$$\left. \left. + x_2 \frac{K_{alt}}{1+K_{alt}+K_{pH}} \ln \frac{K_{alt}}{1+K_{alt}+K_{pH}} + x_2 \frac{1}{1+K_{alt}+K_{pH}} \ln \frac{1}{1+K_{alt}+K_{pH}} \right] \right\}$$

$$\Delta G^{pH,alt} = -n_2^{pH} RT \ln K_{pH} - n_2^{alt} RT \ln K_{alt} +$$

$$+n \left\{ RT \left[x_2 \frac{K_{pH}}{1+K_{alt}+K_{pH}} \ln \frac{K_{pH}}{1+K_{alt}+K_{pH}} + x_2 \frac{K_{alt}}{1+K_{alt}+K_{pH}} \ln \frac{K_{alt}}{1+K_{alt}+K_{pH}} + \right. \right.$$

$$\left. \left. + x_2 \frac{1}{1+K_{alt}+K_{pH}} \ln \frac{1}{1+K_{alt}+K_{pH}} \right] \right\}$$

$$\Delta G^{pH,alt} = -n_2^{pH} RT \ln K_{pH} - n_2^{alt} RT \ln K_{alt} +$$

$$+n \left\{ RT \left[x_2 \frac{K_{pH}}{1+K_{alt}+K_{pH}} \ln K_{pH} + x_2 \frac{K_{pH}}{1+K_{alt}+K_{pH}} \ln \frac{1}{1+K_{alt}+K_{pH}} \right. \right.$$

$$\left. \left. x_2 \frac{K_{alt}}{1+K_{alt}+K_{pH}} \ln K_{alt} + x_2 \frac{K_{alt}}{1+K_{alt}+K_{pH}} \ln \frac{1}{1+K_{alt}+K_{pH}} + x_2 \frac{1}{1+K_{alt}+K_{pH}} \ln \frac{1}{1+K_{alt}+K_{pH}} \right] \right\}$$

$$\Delta G^{pH,alt} = -n_2^{pH} RT \ln K_{pH} - n_2^{alt} RT \ln K_{alt} +$$

$$+n \left\{ RT \left[x_2 \frac{K_{pH}}{1+K_{alt}+K_{pH}} \ln K_{pH} x_2 \frac{K_{alt}}{1+K_{alt}+K_{pH}} \ln K_{alt} + \right. \right.$$

$$\left. \left. + x_2 \left(\frac{K_{pH}}{1+K_{alt}+K_{pH}} + \frac{K_{alt}}{1+K_{alt}+K_{pH}} + \frac{1}{1+K_{alt}+K_{pH}} \right) \ln \frac{1}{1+K_{alt}+K_{pH}} \right] \right\}$$

$$\Delta G^{pH,alt} = -n_2^{pH} RT \ln K_{pH} - n_2^{alt} RT \ln K_{alt} +$$

$$+n \left\{ RT \left[x_2 \frac{K_{pH}}{1+K_{alt}+K_{pH}} \ln K_{pH} x_2 \frac{K_{alt}}{1+K_{alt}+K_{pH}} \ln K_{alt} + \right. \right.$$

$$\left. \left. + x_2 \left(\frac{1+K_{alt}+K_{pH}}{1+K_{alt}+K_{pH}} \right) \ln \frac{1}{1+K_{alt}+K_{pH}} \right] \right\}$$

$$\Delta G^{pH,alt} = -n_2^{pH} RT \ln K_{pH} - n_2^{alt} RT \ln K_{alt} +$$

$$+n \left\{ RT \left[x_2 \frac{K_{pH}}{1+K_{alt}+K_{pH}} \ln K_{pH} + x_2 \frac{K_{alt}}{1+K_{alt}+K_{pH}} \ln K_{alt} + x_2 \ln \frac{1}{1+K_{alt}+K_{pH}} \right] \right\}$$

$$\Delta G^{pH,alt} = -n_2^{pH} RT \ln K_{pH} - n_2^{alt} RT \ln K_{alt} +$$

$$+nRT \left[x_2 \frac{1}{1+K_{alt}+K_{pH}} \left(K_{pH} \ln K_{pH} + K_{alt} \ln K_{alt} \right) + x_2 \ln \frac{1}{1+K_{alt}+K_{pH}} \right]$$

$$\Delta G^{pH,alt} = -n_2^{pH} RT \ln K_{pH} - n_2^{alt} RT \ln K_{alt} - nx_2 RT \ln(1+K_{alt}+K_{pH})$$

$$+nx_2 RT \frac{K_{pH}}{1+K_{alt}+K_{pH}} \ln K_{pH} + nx_2 RT \frac{K_{alt}}{1+K_{alt}+K_{pH}} \ln K_{alt}$$

Agrupando términos y factorizando, se obtiene:

$$\Delta G^{pH,alt} = \left(\frac{nx_2 K_{pH}}{1+K_{alt}+K_{pH}} - n_2^{pH} \right) RT \ln K_{pH} +$$

$$+ \left(\frac{nx_2 K_{alt}}{1+K_{alt}+K_{pH}} - n_2^{alt} \right) RT \ln K_{alt} - nx_2 RT \ln(1+K_{alt}+K_{pH}) \quad (B33)$$

A partir de las ecuaciones (B16) y (B17) se observa que:

$$\frac{x_2^{alt}}{x_2} = \frac{K_{alt}}{1+K_{alt}+K_{pH}} \quad (B34)$$

$$\frac{x_2^{pH}}{x_2} = \frac{K_{pH}}{1+K_{alt}+K_{pH}} \quad (B35)$$

Sustituyendo las ecuaciones (B34) y (B35) en la ecuación (B33) se tiene que:

$$\Delta G^{pH,alt} = \left(\frac{nx_2 x_2^{pH}}{x_2} - n_2^{pH} \right) RT \ln K_{pH} + \left(\frac{nx_2 x_2^{alt}}{x_2} - n_2^{alt} \right) RT \ln K_{alt} - nx_2 RT \ln(1+K_{alt}+K_{pH}) \quad (B36)$$

$$\Delta G^{pH,alt} = \left(nx_2^{pH} - n_2^{pH} \right) RT \ln K_{pH} + \left(nx_2^{alt} - n_2^{alt} \right) RT \ln K_{alt} - nx_2 RT \ln(1+K_{alt}+K_{pH}) \quad (B37)$$

Despejando n_2^{alt} y n_2^{pH} , de las ecuaciones (B20) y (B21) respectivamente, se puede deducir que:

$$n_2^{alt} = nx_2^{alt} \quad (B38)$$

$$n_2^{pH} = nx_2^{pH} \quad (B39)$$

Al sustituir las ecuaciones (B38) y (B39) en la ecuación (B37) se obtiene:

$$\Delta G^{pH,alt} = -nx_2 RT \ln(1 + K_{alt} + K_{pH}) \quad (B40)$$

Pero $n_2 = nx_2$, donde n_2 es la cantidad de sustancia total de moléculas de agua que rodean al soluto en la primera capa de solvatación por mol de soluto, entonces, la ecuación anterior se transforma en:

$$\Delta G^{pH,alt} = -n_2 RT \ln(1 + K_{alt} + K_{pH}) \quad (B41)$$

De acuerdo con la Ref [26], la cantidad de sustancia total de moléculas de agua que rodean al soluto en la primera capa de solvatación, se encuentra relacionada con los parámetros geométricos de superficie Q_1 de los solutos y el área normalizada que ocupa una molécula de agua \bar{Q}_2 a través de la siguiente ecuación:

$$n_2 = \frac{Q_1}{\bar{Q}_2} \quad (B42)$$

Al sustituir la ecuación anterior en la (B41), se obtiene:

$$\Delta G^{pH,alt} = -\frac{Q_1}{\bar{Q}_2} RT \ln(1 + K_{alt} + K_{pH}) \quad (B43)$$

Sustituyendo las ecuaciones (B2), (B3) y (B43) en la ecuación (B1), la expresión de la energía de Gibbs de la disolución a dilución infinita se transforma en:

$$\Delta_{sol} G^\infty = RT \left(1 + \ln \frac{R_1}{R_2 x_2} - \frac{R_1}{R_2 x_2} \right) + Q_1 \Lambda_{12} - \frac{Q_1}{\bar{Q}_2} RT \ln(1 + K_{alt} + K_{pH}) \quad (B44)$$

APÉNDICE C

MODELO DE DOS EQUILIBRIOS QUÍMICOS EN LA PRIMERA CAPA DE SOLVATACIÓN. CAMBIO EN LA CAPACIDAD TÉRMICA ISOBÁRICA MOLAR DE LA DISOLUCIÓN

El cambio de la energía de Gibbs de la disolución a dilución infinita es:

$$\Delta_{sol}G^{\infty} = \Delta G^{comb} + \Delta G^{int} + \Delta G^{pH,alt} \quad (C1)$$

A partir del $\Delta_{sol}G^{\infty}$ se puede obtener $\Delta_{sol}C_p$ aplicando siguiente relación:

$$\Delta_{sol}C_p = -T \left(\frac{\partial^2 \Delta_{sol}G^{\infty}}{\partial T^2} \right)_P \quad (C2)$$

Al aplicar la ecuación (C2) a la (C1) se obtiene:

$$\Delta_{sol}C_p = -T \left[\left(\frac{\partial^2 \Delta G^{comb}}{\partial T^2} \right)_P + \left(\frac{\partial^2 \Delta G^{int}}{\partial T^2} \right)_P + \left(\frac{\partial^2 \Delta G^{pH,alt}}{\partial T^2} \right)_P \right] \quad (C3)$$

Al nivel actual de desarrollo del modelo, ΔG^{comb} es una función lineal de T (véase la ecuación (C2)), mientras que ΔG^{int} es independiente de T (véase la ecuación (C3)), y entonces:

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G^{comb}}{\partial T^2} \right)_P = 0 \quad (C4)$$

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G^{int}}{\partial T^2} \right)_P = 0 \quad (C5)$$

Por lo tanto, la única contribución a $\Delta_{sol}C_p$ proviene de $\Delta G^{pH,alt}$, esto es:

$$\Delta_{sol}C_p = -T \left(\frac{\partial^2 \Delta G^{pH,alt}}{\partial T^2} \right)_P \quad (C6)$$

La expresión para $\Delta G^{pH,alt}$ es la siguiente (véase ecuación (B43) Apéndice B):

$$\Delta G^{pH,alt} = -\frac{Q_1}{Q_2} RT \ln(1 + K_{alt} + K_{pH}) \quad (C7)$$

Obteniendo $(\partial \Delta G^{pH,alt} / \partial T)_P$ a partir de la ecuación (C7):

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \Delta G^{pH,alt}}{\partial T} \right)_P &= \frac{\partial}{\partial T} \left[-\frac{Q_1}{Q_2} RT \ln(1 + K_{alt} + K_{pH}) \right] \\ \left(\frac{\partial \Delta G^{pH,alt}}{\partial T} \right)_P &= -\frac{Q_1}{Q_2} \left[RT \frac{\partial}{\partial T} \ln(1 + K_{alt} + K_{pH}) + \ln(1 + K_{alt} + K_{pH}) \frac{\partial}{\partial T} RT \right] \\ \left(\frac{\partial \Delta G^{pH,alt}}{\partial T} \right)_P &= -\frac{Q_1}{Q_2} \left[\frac{RT}{1 + K_{alt} + K_{pH}} \left(\left(\frac{\partial K_{alt}}{\partial T} \right)_P + \left(\frac{\partial K_{pH}}{\partial T} \right)_P \right) + R \ln(1 + K_{alt} + K_{pH}) \right] \end{aligned} \quad (C8)$$

De acuerdo con la termodinámica clásica, la dependencia de la constante de equilibrio con la temperatura es descrita con la ecuación de van't Hoff [27-29]:

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (C9)$$

Pero:

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{K} \left(\frac{\partial K}{\partial T} \right)_P \quad (C10)$$

Igualando las ecuaciones (C9) y (C10), se tiene que:

$$\frac{1}{K} \left(\frac{\partial K}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (C11)$$

Despejando $(\partial K / \partial T)_P$ de la ecuación (C11):

$$\left(\frac{\partial K}{\partial T} \right)_P = K \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (C12)$$

La ecuación (C12) puede aplicarse para el proceso de alteración de las moléculas de agua y la formación de puente de hidrógeno respectivamente, y entonces:

$$\left(\frac{\partial K_{alt}}{\partial T} \right)_P = K_{alt} \frac{\Delta H_{alt}}{RT^2} \quad (C13)$$

$$\left(\frac{\partial K_{pH}}{\partial T} \right)_P = K_{pH} \frac{\Delta H_{pH}}{RT^2} \quad (C14)$$

Sustituyendo las ecuaciones (C13) y (C14) en la (C8), se obtiene:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \Delta G^{pH,alt}}{\partial T}\right)_P &= -\frac{Q_1}{Q_2} \left[\frac{RT}{1+K_{alt}+K_{pH}} \left(\left(K_{alt} \frac{\Delta H_{alt}}{RT^2}\right)_P + \left(K_{pH} \frac{\Delta H_{pH}}{RT^2}\right)_P \right) + R \ln(1+K_{alt}+K_{pH}) \right]_P \\ \left(\frac{\partial \Delta G^{pH,alt}}{\partial T}\right)_P &= -\frac{Q_1}{Q_2} \left[\frac{RT}{1+K_{alt}+K_{pH}} \left(\frac{K_{alt}\Delta H_{alt} + K_{pH}\Delta H_{pH}}{RT^2} \right) + R \ln(1+K_{alt}+K_{pH}) \right]_P \\ \left(\frac{\partial \Delta G^{pH,alt}}{\partial T}\right)_P &= -\frac{Q_1}{Q_2} R \left[\frac{1}{1+K_{alt}+K_{pH}} \left(\frac{K_{alt}\Delta H_{alt} + K_{pH}\Delta H_{pH}}{RT} \right) + \ln(1+K_{alt}+K_{pH}) \right]_P \end{aligned} \quad (C15)$$

Obteniendo $(\partial^2 \Delta G^{pH,alt} / \partial T^2)_P$ a partir de la ecuación (C15), considerando ΔH_{alt} y ΔH_{pH} constantes:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 \Delta G^{pH,alt}}{\partial T^2}\right)_P &= -\frac{Q_1}{Q_2} R \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{1}{1+K_{alt}+K_{pH}} \left(\frac{K_{alt}\Delta H_{alt} + K_{pH}\Delta H_{pH}}{RT} \right) + \ln(1+K_{alt}+K_{pH}) \right]_P \\ \left(\frac{\partial^2 \Delta G^{pH,alt}}{\partial T^2}\right)_P &= -\frac{Q_1}{Q_2} R \left\{ \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{1}{1+K_{alt}+K_{pH}} \left(\frac{K_{alt}\Delta H_{alt} + K_{pH}\Delta H_{pH}}{RT} \right) \right] + \frac{\partial}{\partial T} \left[\ln(1+K_{alt}+K_{pH}) \right] \right\}_P \\ \left(\frac{\partial^2 \Delta G^{pH,alt}}{\partial T^2}\right)_P &= -\frac{Q_1}{Q_2} R \left\{ \left(\frac{K_{alt}\Delta H_{alt} + K_{pH}\Delta H_{pH}}{1+K_{alt}+K_{pH}} \right) \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{RT} \right) + \left(\frac{K_{alt}\Delta H_{alt} + K_{pH}\Delta H_{pH}}{RT} \right) \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{1+K_{alt}+K_{pH}} \right) + \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{RT(1+K_{alt}+K_{pH})} \frac{\partial}{\partial T} (K_{alt}\Delta H_{alt} + K_{pH}\Delta H_{pH}) + \frac{\partial}{\partial T} \ln(1+K_{alt}+K_{pH}) \right\}_P \\ \left(\frac{\partial^2 \Delta G^{pH,alt}}{\partial T^2}\right)_P &= -\frac{Q_1}{Q_2} R \left\{ \frac{K_{alt}\Delta H_{alt} + K_{pH}\Delta H_{pH}}{RT^2(1+K_{alt}+K_{pH})} - \frac{K_{alt}\Delta H_{alt} + K_{pH}\Delta H_{pH}}{RT(1+K_{alt}+K_{pH})^2} \left[\left(\frac{\partial K_{alt}}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial K_{pH}}{\partial T}\right)_P \right] + \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{RT(1+K_{alt}+K_{pH})} \left[\Delta H_{alt} \left(\frac{\partial K_{alt}}{\partial T}\right)_P + \Delta H_{pH} \left(\frac{\partial K_{pH}}{\partial T}\right)_P \right] + \frac{1}{1+K_{alt}+K_{pH}} \left[\left(\frac{\partial K_{alt}}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial K_{pH}}{\partial T}\right)_P \right] \right\}_P \end{aligned} \quad (C16)$$

A partir de las ecuaciones (C13) y (C14) se sabe que:

$$\left(\frac{\partial K_{alt}}{\partial T}\right)_P = K_{alt} \frac{\Delta H_{alt}}{RT^2}$$

$$\left(\frac{\partial K_{pH}}{\partial T}\right)_P = K_{pH} \frac{\Delta H_{pH}}{RT^2}$$

y al sustituir ambas ecuaciones en la ecuación (C16), se obtiene:

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{\partial^2 \Delta G^{pH,alt}}{\partial T^2}\right)_P &= -\frac{Q_1}{Q_2} R \left\{ \frac{K_{alt} \Delta H_{alt} + K_{pH} \Delta H_{pH}}{RT^2(1+K_{alt}+K_{pH})} - \frac{K_{alt} \Delta H_{alt} + K_{pH} \Delta H_{pH}}{RT(1+K_{alt}+K_{pH})^2} \left[\left(\frac{K_{alt} \Delta H_{alt}}{RT^2}\right) + \left(\frac{K_{pH} \Delta H_{pH}}{RT^2}\right) \right] + \right. \\
 &+ \left. \frac{1}{RT(1+K_{alt}+K_{pH})} \left[\Delta H_{alt} \left(\frac{K_{alt} \Delta H_{alt}}{RT^2}\right) + \Delta H_{pH} \left(\frac{K_{pH} \Delta H_{pH}}{RT^2}\right) \right] + \frac{1}{1+K_{alt}+K_{pH}} \left[\left(\frac{K_{alt} \Delta H_{alt}}{RT^2}\right) + \left(\frac{K_{pH} \Delta H_{pH}}{RT^2}\right) \right] \right\}_P \\
 \left(\frac{\partial^2 \Delta G^{pH,alt}}{\partial T^2}\right)_P &= -\frac{Q_1}{Q_2} R \left\{ \frac{K_{alt} \Delta H_{alt} + K_{pH} \Delta H_{pH}}{RT^2(1+K_{alt}+K_{pH})} - \frac{K_{alt} \Delta H_{alt} + K_{pH} \Delta H_{pH}}{RT(1+K_{alt}+K_{pH})^2} \left[\frac{K_{alt} \Delta H_{alt} + K_{pH} \Delta H_{pH}}{RT^2} \right] + \right. \\
 &+ \left. \frac{1}{RT(1+K_{alt}+K_{pH})} \left[\frac{K_{alt} (\Delta H_{alt})^2 + K_{pH} (\Delta H_{pH})^2}{RT^2} \right] + \frac{1}{1+K_{alt}+K_{pH}} \left[\frac{K_{alt} \Delta H_{alt} + K_{pH} \Delta H_{pH}}{RT^2} \right] \right\}_P \\
 \left(\frac{\partial^2 \Delta G^{pH,alt}}{\partial T^2}\right)_P &= -\frac{Q_1}{Q_2} R \left\{ \frac{K_{alt} \Delta H_{alt} + K_{pH} \Delta H_{pH}}{RT^2(1+K_{alt}+K_{pH})} - \frac{(K_{alt} \Delta H_{alt} + K_{pH} \Delta H_{pH})^2}{R^2 T^3 (1+K_{alt}+K_{pH})^2} + \right. \\
 &+ \left. \frac{K_{alt} (\Delta H_{alt})^2 + K_{pH} (\Delta H_{pH})^2}{R^2 T^3 (1+K_{alt}+K_{pH})} + \frac{K_{alt} \Delta H_{alt} + K_{pH} \Delta H_{pH}}{RT^2 (1+K_{alt}+K_{pH})} \right\}_P \\
 \left(\frac{\partial^2 \Delta G^{pH,alt}}{\partial T^2}\right)_P &= -\frac{Q_1}{Q_2} R \left\{ \frac{K_{alt} (\Delta H_{alt})^2 + K_{pH} (\Delta H_{pH})^2}{R^2 T^3 (1+K_{alt}+K_{pH})} - \frac{(K_{alt} \Delta H_{alt} + K_{pH} \Delta H_{pH})^2}{R^2 T^3 (1+K_{alt}+K_{pH})^2} \right\} \quad (C17)
 \end{aligned}$$

Pero de acuerdo con la ecuación (C6), $\Delta_{sol} C_p = -T \left(\partial^2 \Delta G^{pH,alt} / \partial T^2 \right)_P$ y entonces:

$$\begin{aligned}
 \Delta_{sol} C_p &= -T \left(\frac{\partial^2 \Delta G^{pH,alt}}{\partial T^2} \right)_P = \frac{Q_1}{Q_2} RT \left\{ \frac{K_{alt} (\Delta H_{alt})^2 + K_{pH} (\Delta H_{pH})^2}{R^2 T^3 (1+K_{alt}+K_{pH})} - \frac{(K_{alt} \Delta H_{alt} + K_{pH} \Delta H_{pH})^2}{R^2 T^3 (1+K_{alt}+K_{pH})^2} \right\} \\
 \Delta_{sol} C_p &= \frac{Q_1}{Q_2} R \left\{ \frac{K_{alt} (\Delta H_{alt})^2 + K_{pH} (\Delta H_{pH})^2}{R^2 T^2 (1+K_{alt}+K_{pH})} - \frac{(K_{alt} \Delta H_{alt} + K_{pH} \Delta H_{pH})^2}{R^2 T^2 (1+K_{alt}+K_{pH})^2} \right\} \\
 \Delta_{sol} C_p &= \frac{Q_1}{Q_2} R \left\{ \frac{(1+K_{alt}+K_{pH})(K_{alt} (\Delta H_{alt})^2 + K_{pH} (\Delta H_{pH})^2) - (K_{alt} \Delta H_{alt} + K_{pH} \Delta H_{pH})^2}{R^2 T^2 (1+K_{alt}+K_{pH})^2} \right\}
 \end{aligned}$$

$$\Delta_{sol}C_p = \frac{Q_1}{Q_2} R \left\{ \frac{K_{alt}(\Delta H_{alt})^2 + K_{pH}(\Delta H_{pH})^2 + K_{alt}^2(\Delta H_{alt})^2 + K_{alt}K_{pH}(\Delta H_{pH})^2 + K_{alt}K_{pH}(\Delta H_{alt})^2 + K_{pH}^2(\Delta H_{pH})^2}{R^2T^2(1+K_{alt}+K_{pH})^2} - \frac{K_{alt}^2(\Delta H_{alt})^2 + 2K_{alt}K_{pH}\Delta H_{alt}\Delta H_{pH} + K_{pH}^2(\Delta H_{pH})^2}{R^2T^2(1+K_{alt}+K_{pH})^2} \right\}$$

$$\Delta_{sol}C_p = \frac{Q_1}{Q_2} R \left\{ \frac{K_{alt}(\Delta H_{alt})^2 + K_{pH}(\Delta H_{pH})^2 + K_{alt}K_{pH}(\Delta H_{pH})^2 + K_{alt}K_{pH}(\Delta H_{alt})^2 - 2K_{alt}K_{pH}\Delta H_{alt}\Delta H_{pH}}{R^2T^2(1+K_{alt}+K_{pH})^2} \right\}$$

$$\Delta_{sol}C_p = \frac{Q_1}{Q_2} R \left\{ \frac{K_{alt}(\Delta H_{alt})^2 + K_{pH}(\Delta H_{pH})^2 + K_{alt}K_{pH}[(\Delta H_{pH})^2 + (\Delta H_{alt})^2 - 2\Delta H_{alt}\Delta H_{pH}]}{R^2T^2(1+K_{alt}+K_{pH})^2} \right\}$$

Y la expresión final del modelo de dos equilibrios químicos en la capa de solvatación es:

$$\Delta_{sol}C_p(T) = \frac{Q_1}{Q_2} \frac{1}{RT^2} \left\{ \frac{K_{pH}(\Delta H_{pH})^2 + K_{alt}(\Delta H_{alt})^2 + (\Delta H_{pH} - \Delta H_{alt})^2 K_{pH}K_{alt}}{(1+K_{pH}+K_{alt})^2} \right\} \quad (C18)$$

La ecuación (C18) es la que se ajusta a los datos experimentales de $\Delta_{sol}C_p$ de las disoluciones acuosas de los sacáridos estudiados en este trabajo. Sin embargo, la ecuación anterior puede modificarse y colocarla en términos de la fracción mol del soluto. Rearreglando la ecuación (C18) se obtiene:

$$\Delta_{sol}C_p(T) = \frac{Q_1}{Q_2} \frac{1}{RT^2} \left\{ \frac{K_{pH}(\Delta H_{pH})^2}{(1+K_{alt}+K_{pH})^2} + \frac{K_{alt}(\Delta H_{alt})^2}{(1+K_{alt}+K_{pH})^2} + \frac{K_{pH}K_{alt}(\Delta H_{pH} - \Delta H_{alt})^2}{(1+K_{alt}+K_{pH})^2} \right\} \quad (C19)$$

Las expresiones de las constantes de equilibrio K_{alt} y K_{pH} pueden escribirse en términos de x_2^{pH} , x_2^{alt} , x_2^{norm} y x_2 , empleando las ecuaciones (B19), (B34) y (B35) del Apéndice B, esto es:

$$\frac{K_{pH}}{(1+K_{alt}+K_{pH})^2} = \frac{K_{pH}}{(1+K_{alt}+K_{pH})(1+K_{alt}+K_{pH})} = \frac{1}{x_2} \frac{x_2^{pH}}{x_2^{norm}} = \frac{x_2^{pH}}{x_2^2} \quad (C20)$$

$$\frac{K_{alt}}{(1+K_{alt}+K_{pH})^2} = \frac{K_{alt}}{(1+K_{alt}+K_{pH})(1+K_{alt}+K_{pH})} = \frac{1}{x_2} \frac{x_2^{alt}}{x_2^{norm}} = \frac{x_2^{alt}}{x_2^2} \quad (C21)$$

$$\frac{K_{pH} K_{alt}}{(1 + K_{alt} + K_{pH})^2} = \frac{K_{pH}}{(1 + K_{alt} + K_{pH})} \frac{K_{alt}}{(1 + K_{alt} + K_{pH})} = \frac{x_2^{pH} x_2^{alt}}{x_2} = \frac{x_2^{pH} x_2^{alt}}{x_2^2} \quad (C22)$$

Sustituyendo las ecuaciones (C20), (C21) y (C22) en la ecuación (C19) se obtiene finalmente:

$$\Delta_{sol} C_p(T) = \frac{Q_1}{Q_2} \frac{1}{RT^2} \left\{ \frac{x_2^{pH} x_2^{norm} (\Delta H_{pH})^2}{x_2^2} + \frac{x_2^{alt} x_2^{norm} (\Delta H_{alt})^2}{x_2^2} + \frac{x_2^{pH} x_2^{alt} (\Delta H_{pH} - \Delta H_{alt})^2}{x_2^2} \right\}$$

$$\Delta_{sol} C_p(T) = \frac{Q_1}{Q_2} \frac{1}{x_2^2 RT^2} \left\{ x_2^{pH} x_2^{norm} (\Delta H_{pH})^2 + x_2^{alt} x_2^{norm} (\Delta H_{alt})^2 + x_2^{pH} x_2^{alt} (\Delta H_{pH} - \Delta H_{alt})^2 \right\} \quad (C23)$$

La dependencia de K_{pH} y K_{alt} con la temperatura puede calcularse con la ecuación de van't Hoff (ecuación (C9)), esto es [27-29]:

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

Como la presión es constante, se puede realizar un cambio de notación, empleando la derivada total:

$$\left(\frac{d \ln K}{dT} \right) = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (C24)$$

Separando variables, integrando y tomando como referencia la constante de equilibrio K^0 a la temperatura de referencia $T_0 = 298.15$ K, se tiene que:

$$\int_{K^0}^K d \ln K = \int_{T_0}^T \frac{\Delta H}{RT^2} dT \quad (C25)$$

Considerando ΔH independiente de la temperatura, entonces [27-29]:

$$\ln \frac{K}{K^0} = -\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \quad (C26)$$

o bien:

$$\ln K = \ln K^0 - \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \quad (C27)$$

Aplicando la ecuación (C27) a las constantes de equilibrio de alteración (K_{alt}) y de formación de puente de hidrógeno (K_{pH}) se obtiene:

$$\ln K_{alt} = \ln K_{alt}^0 - \frac{\Delta H_{alt}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \quad (C28)$$

$$\ln K_{pH} = \ln K_{pH}^0 - \frac{\Delta H_{pH}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \quad (C29)$$

La relación entre la energía de Gibbs ΔG , la entalpía ΔH y la entropía ΔS está dada por la siguiente ecuación, a T y P constantes:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (C30)$$

De acuerdo con la termodinámica clásica, la relación entre la constante de equilibrio y la variación de la energía de Gibbs estándar es [27-29]:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \quad (C31)$$

Al igualar las ecuaciones (C30) y (C31) se obtiene la siguiente ecuación:

$$-RT \ln K = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

O bien:

$$\ln K = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (C32)$$

La ecuación (C32) puede aplicarse para el proceso de formación de puente de hidrógeno y la alteración de las moléculas de agua, y entonces:

$$\ln K_{pH} = -\frac{\Delta H_{pH}}{RT} + \frac{\Delta S_{pH}}{R} \quad (C33)$$

$$\ln K_{alt} = -\frac{\Delta H_{alt}}{RT} + \frac{\Delta S_{alt}}{R} \quad (C34)$$

APÉNDICE D

ESTIMACIÓN DE INCERTIDUMBRES EN LAS MEDICIONES DE LOS DATOS EXPERIMENTALES

D.1. Mensurando, incertidumbre y su clasificación

El propósito de una medición es determinar el valor de una magnitud llamada mensurando, que de acuerdo al Vocabulario Internacional de Metrología (VIM) [113], es el atributo sujeto a medición de un fenómeno, cuerpo o sustancia que puede ser distinguido cualitativamente y determinado cuantitativamente. La definición del mensurando es vital para obtener buenos resultados de la medición.

La imperfección natural en la realización de las mediciones, hace imposible conocer con certeza absoluta el valor verdadero de una magnitud. Toda medición lleva implícita una incertidumbre, que de acuerdo al VIM [114], es un parámetro que caracteriza la dispersión de los valores que pueden ser atribuidos razonablemente al mensurando.

El resultado de una medición incluye la mejor estimación del valor del mensurando y una estimación de la incertidumbre sobre ese valor. La incertidumbre se compone de contribuciones de diversas fuentes, algunas de ellas descritas por las magnitudes de entrada respectivas. Algunas contribuciones son inevitables por la definición del propio mensurando, mientras otras pueden depender del principio de medición, del método y del procedimiento seleccionados para la medición.

El principio de medida es el fenómeno físico, químico o biológico en el que se basa la medición; el método de medida es la manera en la que se realiza la medición, mientras que el procedimiento es una descripción detallada de la secuencia de pasos que se llevan a cabo durante la medición.

Las incertidumbres pueden clasificarse de la siguiente manera [114-116]:

a) Incertidumbre estándar

Es aquella incertidumbre del resultado de una medición expresada como una desviación estándar típica s , y se calcula como:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\bar{x} - x_i)^2}{n-1}} \quad (\text{D1})$$

Donde n es el número de observaciones independientes, x_i es la i -ésima observación, mientras que \bar{x} es la media muestral obtenida como:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad (\text{D2})$$

Cabe mencionar que los resultados de una medición repetida afectada por magnitudes de influencia que varían aleatoriamente, generalmente siguen como buena aproximación una distribución normal. En particular, la distribución de la media de una serie de mediciones repetidas se aproxima a una normal, independientemente de la distribución de las lecturas individuales. La incertidumbre indicada en certificados de calibración se refiere generalmente a una distribución normal [116].

b) Incertidumbre tipo A

Es aquella incertidumbre evaluada mediante un análisis estadístico de una serie de observaciones bajo condiciones de repetibilidad, basándose en una distribución normal de probabilidad observada. Este tipo de incertidumbre se simboliza como σ_A , y puede calcularse como:

$$\sigma_A = \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (\text{D3})$$

donde n es el número de observaciones independientes, y s es la desviación estándar típica.

c) Incertidumbre tipo B

Es aquella incertidumbre evaluada por otro método que no sea un análisis estadístico de una serie de observaciones bajo condiciones de repetibilidad, la cual se simboliza como σ_B . En este caso, se emplea información externa u obtenida por experiencia, basada en una distribución normal de probabilidad supuesta. Las fuentes de información pueden ser: certificados de calibración, incertidumbres asignadas a datos de referencia tomados de manuales del instrumento de medición, especificaciones del instrumento proporcionadas por los fabricantes (como la resolución del instrumento), normas o literatura, valores de

mediciones anteriores y conocimiento general sobre las características o el comportamiento del sistema de medición, entre otras.

d) Incertidumbre combinada

Es aquella incertidumbre que resulta de la combinación de dos incertidumbres que pueden ser del mismo tipo o de distinto tipo, como las incertidumbres A y B (σ_A y σ_B). Este tipo de incertidumbre puede calcularse utilizando la siguiente ecuación:

$$\sigma_C = \sqrt{\sigma_A^2 + \sigma_B^2} \quad (\text{D4})$$

e) Incertidumbre expandida

La forma de expresar la incertidumbre como parte de los resultados de la medición depende de la conveniencia del usuario. A veces se comunica simplemente como la incertidumbre estándar combinada, otras ocasiones como un cierto número de veces tal incertidumbre, y en algunos casos se requiere que la incertidumbre se exprese en términos de un nivel de confianza dado. En cualquier caso, es indispensable comunicar sin ambigüedades la manera en que la incertidumbre está expresada.

La incertidumbre estándar σ_k tiene un valor igual a la desviación estándar de la función de distribución del mensurando. El intervalo centrado en el mejor estimado del mensurando contiene el valor verdadero con una probabilidad p del 68 % aproximadamente, bajo la suposición de que los posibles valores del mensurando siguen una distribución normal. Generalmente se desea una probabilidad mayor del 68 %, la cual puede obtenerse expandiendo este intervalo multiplicando la incertidumbre estándar σ_k por un factor de cobertura k . El resultado se llama incertidumbre expandida U_{exp} que se calcula como:

$$U_{exp} = k\sigma_k \quad (\text{D5})$$

La incertidumbre expandida U_{exp} indica entonces un intervalo, llamado intervalo de confianza, que representa una fracción p de los valores que puede probablemente tomar el mensurando. El valor de p es llamado el nivel de confianza y puede ser elegido a conveniencia. En el medio industrial, a menudo se elige el nivel de confianza de manera tal que corresponda a un factor de cobertura como un número entero de desviaciones estándar en una distribución normal. Por ejemplo, $k = 1$ corresponde a $p = 68.27$ %, $k = 2$ corresponde a $p = 95.45$ %, mientras que $k = 3$ a $p = 99.73$ %.

Es muy común que el fabricante proporcione la incertidumbre del instrumento de medición con una cobertura de $k = 2$ corresponde a un nivel de confianza de $p = 95.45 \%$.

D.2. Identificación de las fuentes de incertidumbre

Una vez que se han definido el mensurando, el principio, el método y el procedimiento de medición, se identifican las posibles fuentes de incertidumbre. Estas provienen de los diversos factores involucrados en la medición, tales como [116]:

- a) Los resultados de la calibración del instrumento.
- b) La incertidumbre del patrón o del material de referencia empleado.
- c) La repetibilidad de las lecturas en el instrumento de medición.
- d) La reproducibilidad de las mediciones por cambio de observadores, instrumentos, etc.
- e) Características del propio instrumento, como resolución, deriva, etc.
- f) La definición del propio mensurando.
- g) Variaciones de las condiciones ambientales como la humedad relativa, la temperatura o la presión atmosférica.

No es recomendable desechar alguna de las fuentes de incertidumbre por la suposición de que es poco significativa sin una cuantificación previa de su contribución, comparada con las demás, apoyadas en mediciones. Es preferible la inclusión de un exceso de fuentes de incertidumbre que ignorar algunas entre las cuales pudiera descartarse alguna importante.

De acuerdo con la ecuación (4.1), las fuentes de incertidumbre de la capacidad térmica isobárica molar de los sacáridos en estado sólido corregida por contenido de humedad $C_{p,m}(T)$, serán aquellas debidas a la masa molar del sacárido M , del porcentaje en masa de agua contenida en la muestra wt_{H_2O} de la capacidad térmica isobárica específica del agua $c_{p,H_2O}(T)$ y de la capacidad térmica isobárica específica sin corregir por contenido de humedad del sacárido en estado sólido $c_{p,s}(T)$.

Por su parte, de acuerdo con las ecuaciones (3.51) y (3.53), las fuentes de incertidumbre de la densidad de las disoluciones acuosas en estudio $\rho_s(T, m)$, dependerán de los periodos de oscilación de la muestra $\tau_s(T, m)$, del agua $\tau_{H_2O}(T)$, de la disolución de NaCl (1 mol/kg) $\tau_{NaCl}(T)$, así como de las densidades del agua $\rho_{H_2O}(T)$ y de la disolución de

NaCl (1 mol/kg) $\rho_{NaCl}(T)$. Para el caso de la capacidad térmica isobárica específica de la muestra $c_{p,s}(T,m)$, como lo indican las ecuaciones (3.33) y (3.34), las fuentes de incertidumbres de esta propiedad dependerán de la densidades de la muestra en estudio $\rho_s(T,m)$, de la del agua $\rho_{H_2O}(T)$ y de la disolución de NaCl (1 mol/kg) $\rho_{NaCl}(T)$, de las capacidades térmicas isobáricas específicas del agua $c_{p,H_2O}(T)$ y de la disolución de NaCl (1 mol/kg) $c_{p,NaCl}(T)$, así como de señales calorimétricas del “blanco” \dot{q}_{H_2O} , del NaCl (1 mol/kg) \dot{q}_{NaCl} y de la muestra \dot{q}_s .

Cuando se requiere obtener la incertidumbre de las variables dependientes, como son $C_{p,m}(T)$ para sólidos, $\rho_s(T,m)$ y $C_{p,m,s}(T,m)$ de las disoluciones acuosas, primero, es preciso conocer las incertidumbres tipo B asociadas a las variables experimentales o independientes, las cuales han sido informadas en la literatura y se muestran a continuación en la Tabla D.1.

Tabla D.1. Incertidumbres tipo B asociadas a las variables experimentales [70,71].

Variable independiente:	Incertidumbre:
Periodo de oscilación [‡]	$\pm 9.6 \times 10^{-7}$ s
Densidad del agua	$\pm 6.0 \times 10^{-7}$ g/cm ³
Densidad de la disolución de NaCl (1 mol/kg)	$\pm 6.0 \times 10^{-7}$ g/cm ³
Capacidad térmica específica del agua	$\pm 6.0 \times 10^{-5}$ J/K g
Capacidad térmica específica de la disolución de NaCl (1 mol/kg)	$\pm 6.0 \times 10^{-5}$ J/K g

[‡]Desviación estándar máxima determinada en estudios previos durante la medición del periodo de oscilación del H₂O y las disoluciones acuosas de NaCl y los sacáridos estudiados, considerando 1000 repeticiones.

Otra fuente de incertidumbres tipo B que deben considerarse son aquellas estimadas a partir de la resolución o la división mínima de la magnitud que pueden medir los instrumentos empleados, las cuales se muestran a continuación en la Tabla D.2.

Tabla D.2. Resoluciones de los instrumentos de medición empleados.

Instrumento:	Resolución:
Balanza analítica Mettler Toledo UMX2	1.0×10^{-5} g
Calorímetro para sólidos DSC-7 Perkin-Elmer	1.0×10^{-5} W
Balanza analítica Sartorius BP 210S	1.0×10^{-4} g
Densímetro de tubo vibratorio Picker 03D-PR	1.0×10^{-6} g/cm ³
Calorímetro para líquidos VP-DSC MicroCal	7.0×10^{-8} W

La incertidumbre tipo B asociada con la división mínima (*d.m.*) de los instrumentos de medición puede estimarse haciendo la suposición de que este tipo de incertidumbre tiene una distribución cuadrada, puesto que la medida sólo puede encontrarse entre dos valores [18,114,116] y cuya corrección a una distribución normal se realiza con la siguiente ecuación:

$$\sigma_i = \frac{d.m.}{2\sqrt{3}} \quad (D6)$$

Las incertidumbres tipo B informadas en la Tabla D.2 junto con las estimadas empleando la ecuación (D6), se combinan con las incertidumbres tipo A que se estiman empleando las leyes de propagación de incertidumbres que se describirán a continuación en la sección D.3.

D.3. Leyes de propagación de incertidumbres

Sea x una función de al menos dos variables independientes medibles, $x = f(u, v)$ y sean a y b dos constantes. Las ecuaciones que permiten obtener la varianza σ_x^2 para x , en términos de las varianzas σ_u^2 y σ_v^2 para las variables u y v son las siguientes [83,117]:

$$\text{Suma:} \quad x = au \pm bv \quad \sigma_x^2 = a^2\sigma_u^2 + b^2\sigma_v^2 \pm 2ab\sigma_{uv}^2 \quad (D7)$$

$$\text{Producto:} \quad x = \pm auv \quad \frac{\sigma_x^2}{x^2} = \frac{\sigma_u^2}{u^2} + \frac{\sigma_v^2}{v^2} + 2\frac{\sigma_{uv}^2}{uv} \quad (D8)$$

$$\text{Cociente:} \quad x = \pm \frac{au}{v} \quad \frac{\sigma_x^2}{x^2} = \frac{\sigma_u^2}{u^2} + \frac{\sigma_v^2}{v^2} - 2\frac{\sigma_{uv}^2}{uv} \quad (D9)$$

Cuando no hay correlación entre u y v , $\sigma_{uv}^2 = 0$ [83,117], transformándose las ecuaciones anteriores en:

$$x = au \pm bv \quad \sigma_x^2 \cong a^2\sigma_u^2 + b^2\sigma_v^2 \quad (D10)$$

$$x = \pm auv; \quad x = \pm \frac{au}{v} \quad \frac{\sigma_x^2}{x^2} \cong \frac{\sigma_u^2}{u^2} + \frac{\sigma_v^2}{v^2} \quad (D11)$$

D.4. Estimación de la incertidumbre en la masa molar de las sustancias empleadas

La incertidumbre en la masa molar de las sustancias empleadas en este trabajo, fueron estimadas a partir de los datos de las incertidumbres de los pesos atómicos (σ_{Mi}) que se muestran a continuación en la Tabla D.3.

Tabla D.3. Incertidumbres de las masas atómicas de los elementos que conforman las sustancias empleadas en este trabajo [38].

Elemento:	Masa atómica (g/mol):	Incertidumbre σ_{Mi} (g/mol):
H	1.00794	± 0.00007
C	12.0107	± 0.0008
N	14.00674	± 0.00007
O	15.9994	± 0.0003
Na	22.98977	± 0.000002
Cl	35.4527	± 0.0009

De acuerdo con lo informado en la Ref. [18,116], la estimación de la incertidumbre estándar σ_s para el peso atómico de cada elemento es una distribución rectangular la cual es:

$$\sigma_s = \frac{\sigma_{Mi}}{\sqrt{3}} \quad (D12)$$

El cuadrado de las incertidumbres estándar de los pesos atómicos de los elementos es igual a sus varianzas σ_s^2 . A continuación, para estimar la incertidumbre en la masa molar de las sustancias empleadas, se aplica la ecuación (D10). Las incertidumbres estimadas para las sustancias de trabajo, fueron reportadas en las Tablas IV y V de la sección 3.1 de este trabajo.

D.5. Estimación de la incertidumbre en la medición del contenido de humedad de las muestras sólidas de sacáridos

La incertidumbre asociada al contenido de humedad de las muestras de sacáridos, se realizó para un tamaño de la población pequeño (menos de 10 muestras). En este caso, el valor de la desviación estándar muestral s no estará cercano al valor de la desviación estándar poblacional σ , y la distribución de la población no necesariamente será

aproximadamente normal. Para este propósito, puede utilizarse la distribución t de Student, la cual refleja las limitaciones de información disponible debidas al número finito de mediciones. Esta distribución coincide con la distribución normal en el límite cuando n tiende a infinito, pero difiere considerablemente de ella cuando n es pequeño [118]. Sea x_1, x_2, \dots, x_n una muestra aleatoria pequeña, con una media muestral \bar{x} , una desviación estándar muestral s y un tamaño de la muestra n , para $\nu = n - 1$ grados de libertad. El intervalo de confianza a la fracción de la distribución $p = 1 - \alpha$, (donde α es el nivel de confianza), para una media poblacional μ , es el siguiente [119]:

$$\mu = \bar{x} \pm t_{n-1,p} \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (\text{D13})$$

La desviación estándar muestral s se calcula empleando la ecuación (D1):

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\bar{x} - x_i)^2}{n - 1}} \quad (\text{D14})$$

y la desviación estándar poblacional σ se determina con la siguiente ecuación:

$$\sigma = t_{n-1,p} \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (\text{D15})$$

Como el contenido de humedad de las muestras de los sacáridos se realizó por triplicado, entonces $n = 3$ y por consiguiente hay $\nu = n - 1 = 2$ grados de libertad. La fracción de distribución empleada fue de $p = 0.6827$ (68.27 %), por lo tanto, en las tablas de t de Student de la Ref. [119] (véase el Anexo IV), se encuentra que $t_{2, 68.27\%} = 1.32$. La desviación estándar poblacional $\sigma = \sigma_{wt}$ del contenido de humedad de cada muestra corresponde a su incertidumbre [115]. Los datos de los contenidos de humedad de las muestras con sus incertidumbres se reportan en la Tabla VI de la sección 3.2.2, aplicando la ecuación (D13).

El cuadrado de la desviación estándar poblacional del contenido de humedad σ_{wt}^2 , será igual a la varianza, la cual se utiliza en las ecuaciones de propagación de incertidumbres.

D.6. Estimación de las incertidumbres en la medición de la capacidad térmica isobárica molar para los sacáridos en estado sólido

En la sección 4.1.1, se mencionó que la ecuación que sirve para el cálculo de la capacidad térmica isobárica molar de las muestras de sacáridos en estado sólido es la siguiente:

$$C_{p,m}(T) = M \frac{c_{p,s}(T) - \left(\frac{wt_{H_2O}}{100}\right) c_{p,H_2O}(T)}{1 - \left(\frac{wt_{H_2O}}{100}\right)} \quad (D16)$$

Las incertidumbres asociadas son: las de la capacidad térmica específica sin corrección por contenido de humedad de la muestra $\sigma_{c_{p,s}}$, las de la capacidad térmica específica del agua $\sigma_{c_{p,H_2O}}$, las de la masa molar de la muestra σ_M (véase Tabla IV, sección 3.1) y las del porcentaje en masa del contenido de humedad de la muestra σ_{wt} (véase Tabla VI, sección 3.2.2), las cuales no están correlacionadas. Como primer paso, se calcula la desviación estándar de la capacidad térmica específica sin corrección del contenido de humedad en la muestra (incertidumbre tipo A) para el promedio de los 3 barridos para dos muestras de la misma sustancia, empleando la ecuación (D14). Posteriormente, al estimar la desviación estándar poblacional $\sigma_{c_{p,A}}$ con ayuda de la ecuación (D15), se tiene que $n = 6$ y por consiguiente hay $\nu = n - 1 = 5$ grados de libertad. La fracción de distribución empleada fue de $p = 0.6827$ (68.27 %), por lo tanto, en las tablas de t de Student se encuentra que $t_{5, 68.27\%} = 1.11$ (véase el Anexo IV) [119].

Para evaluar la incertidumbre tipo B de la capacidad térmica específica sin corrección por contenido de humedad, se emplea la ecuación (3.19), despejando $c_{p,s}$:

$$c_{p,s} = \frac{\frac{dH}{dt}}{m \frac{dT_s}{dt}} \quad (D17)$$

Como $dH = \delta q_p$ [55], entonces $\delta q_p/dt = \dot{q}_p$ y la ecuación (D17) se transforma en:

$$c_{p,s} = \frac{\dot{q}_p}{m \frac{dT_s}{dt}} \quad (D18)$$

La estimación de la incertidumbre de la masa de la muestra, toma en cuenta la división mínima de la balanza analítica Mettler Toledo UMX2 (véase la Tabla D.2.), que se empleó para pesar las muestras de sacáridos en estado sólido, usando la ecuación (D6) [18]:

$$\sigma_m = \frac{d.m.}{2\sqrt{3}} \quad (D19)$$

A su vez, se estima otra incertidumbre propia de esta balanza, empleando un factor de cobertura $k = 2$ al 95.45 % de confianza, con una incertidumbre expandida $U_{exp} = 2.0 \times 10^{-4}$ g, cuyos datos son informados por el fabricante. Despejando σ_k de la ecuación (D5) [116]:

$$\sigma_k = \frac{U_{exp}}{k} \quad (D20)$$

Al combinar las incertidumbres estimadas a partir de las ecuaciones (D19) y (D20) se obtiene [116]:

$$\sigma_b = \sqrt{\sigma_m^2 + \sigma_k^2} \quad (D21)$$

Por otra parte, para la estimación de la incertidumbre de la potencia de compensación que suministra el calorímetro DSC-7 Perkin-Elmer a la muestra, se considera la resolución de este instrumento informada en la Tabla VIII, y se aplica la ecuación (D6) [18]:

$$\sigma_{q_p} = \frac{d.m.}{2\sqrt{3}} \quad (D22)$$

Combinando las incertidumbres obtenidas a partir de las ecuaciones (D21) y (D22), y empleando la ecuación (D18) se tiene que:

$$\sigma_{c_{p,B}} = \left(\frac{\dot{q}_p}{m \frac{dT_s}{dt}} \right) \sqrt{\left(\frac{\sigma_b}{m} \right)^2 + \left(\frac{\sigma_{q_p}}{\dot{q}_p} \right)^2} \quad (D23)$$

La incertidumbre de la capacidad térmica sin corrección por contenido de humedad de la muestra $\sigma_{c_{p,s}}$, será igual a la combinación de la incertidumbre tipo B calculada con la ecuación (D19) y la incertidumbre tipo A calculada con la ecuación (D14), es decir [116]:

$$\sigma_{c_{p,s}} = \sqrt{\sigma_{c_{pA}}^2 + \sigma_{c_{pB}}^2} \quad (D24)$$

En el siguiente paso, se estima la varianza para el producto $x = (wt_{H_2O}/100)c_{p,H_2O}(T)$ ($x = y$) que se encuentra en el numerador de la ecuación (D16).

Entonces, $u = wt_{H_2O}$, $v = c_{p,H_2O}$, y al aplicar la ecuación (D11):

$$\sigma_y^2 = wt_{H_2O}^2 c_{p,H_2O}^2 \left(\frac{\sigma_{wt}^2}{wt_{H_2O}^2} + \frac{\sigma_{c_{p,H_2O}}^2}{c_{p,H_2O}^2} \right) \quad (D25)$$

El siguiente paso es estimar la varianza del numerador σ_N^2 , empleando la ecuación (D10), cuando $x = c_{p,s} - (wt_{H_2O}/100)c_{p,H_2O}$, $u = c_{p,s}$, $v = (wt_{H_2O}/100)c_{p,H_2O}$, $\sigma_u^2 = \sigma_{c_{p,s}}^2$ y $\sigma_v^2 = \sigma_y^2$:

$$\sigma_N^2 = \sigma_{c_{p,s}}^2 + \sigma_y^2 \quad (D26)$$

Por su parte, la varianza del denominador σ_D^2 será igual a σ_{wt}^2 . A continuación, se estima la varianza del cociente, σ_C^2 , de manera que al aplicar la ecuación (D11), con $x = [c_{p,s} - (wt_{H_2O}/100)c_{p,H_2O}] / [1 - (wt_{H_2O}/100)]$, ($x = C$), $u = c_{p,s} - (wt_{H_2O}/100)c_{p,H_2O}$, $v = 1 - (wt_{H_2O}/100)$, $\sigma_u^2 = \sigma_N^2$, se obtiene:

$$\sigma_C^2 = \left[\frac{c_{p,s} - (wt_{H_2O}/100)c_{p,H_2O}}{1 - (wt_{H_2O}/100)} \right]^2 \left[\frac{\sigma_N^2}{[c_{p,s} - (wt_{H_2O}/100)c_{p,H_2O}]^2} + \frac{\sigma_D^2}{[1 - (wt_{H_2O}/100)]^2} \right] \quad (D27)$$

Para calcular la varianza de la capacidad térmica isobárica molar $\sigma_{C_{p,m}}^2$ se utiliza la ecuación (D11), con $x = M [c_{p,s} - (wt_{H_2O}/100)c_{p,H_2O}] / [1 - (wt_{H_2O}/100)]$, $u = M$ y $v = [c_{p,s} - (wt_{H_2O}/100)c_{p,H_2O}] / [1 - (wt_{H_2O}/100)]$, $\sigma_u^2 = \sigma_M^2$ y $\sigma_v^2 = \sigma_C^2$, se tiene que:

$$\sigma_{C_{p,m}}^2 = M^2 \left[\frac{c_{p,s} - (wt_{H_2O}/100)c_{p,H_2O}}{1 - (wt_{H_2O}/100)} \right]^2 \left[\frac{\sigma_M^2}{M^2} + \frac{\sigma_C^2}{[c_{p,s} - (wt_{H_2O}/100)c_{p,H_2O}]^2 / [1 - (wt_{H_2O}/100)]^2} \right] \quad (D28)$$

Finalmente, la incertidumbre asociada en la medición de la capacidad térmica isobárica para las muestras de sacáridos en estado sólido será la desviación estándar, es decir, la raíz cuadrada de la varianza:

$$\sigma_{C_{p,m}} = \sqrt{\sigma_{C_{p,m}}^2} \quad (D29)$$

Las estimaciones de las incertidumbres para las capacidades térmicas isobáricas molares de los 18 sacáridos en estado sólido se presentan en el Apéndice E.

D.7. Estimación de la incertidumbre de la concentración molal y fracción mol de las disoluciones acuosas de sacáridos

Para determinar la incertidumbre asociada a la concentración molal, así como a la fracción mol para las disoluciones acuosas, es necesario conocer la incertidumbre en la medición de las masas del soluto σ_{m_1} y disolvente σ_{m_2} , las cuales corresponden a una medida directa en la balanza analítica, y la incertidumbre dependerá del tipo de balanza. Como ya se mencionó anteriormente, para realizar esta estimación, se hace la suposición de que la incertidumbre asociada a la medición tiene una distribución cuadrada, puesto que la medida sólo puede encontrarse entre dos valores [18]. Para ello, se aplica la siguiente ecuación [18]:

$$\sigma_i = \frac{d.m.}{2\sqrt{3}} \quad (D30)$$

Como ya se mencionó en la sección 2.1, la balanza analítica empleada fue de la marca Sartorius BP 210S, con una división mínima de 0.0001 g. Entonces, al sustituir en la ecuación (D30) y aplicándola para las masas del soluto m_1 y del disolvente m_2 , se tiene:

Para el soluto:

$$\sigma_1 = \frac{d.m.}{2\sqrt{3}} \quad (D31)$$

Para el disolvente:

$$\sigma_2 = \frac{d.m.}{2\sqrt{3}} \quad (D32)$$

El cuadrado las incertidumbres de las masas del soluto y del disolvente, es igual a sus varianzas (σ_1^2 y σ_2^2) respectivamente. El siguiente paso es determinar la incertidumbre empleando la incertidumbre expandida que se reporta en su informe de calibración. En este caso, $U_{exp} = 1 \times 10^{-5}$ g con un factor de cobertura $k = 2$ (95.45 % de confianza). Para el

soluto y el disolvente, la incertidumbre estándar de la balanza se estima con la ecuación (D20). El cálculo de las incertidumbres para las masas de soluto m_1 y el disolvente m_2 se calculan como una incertidumbre combinada, esto es [116]:

$$\sigma_{m1} = \sqrt{\sigma_1^2 + \sigma_k^2} \quad (D33)$$

$$\sigma_{m2} = \sqrt{\sigma_2^2 + \sigma_k^2} \quad (D34)$$

Posteriormente, se estima la varianza de la masa real de soluto, tomando en cuenta el contenido de humedad de la muestra de soluto (véase la Tabla VI, sección 3.2.2). Para este objetivo, se utiliza la siguiente ecuación:

$$m_{1,real} = m_1 \left[1 - \left(\frac{wt_{H_2O}}{100} \right) \right] \quad (D35)$$

Al emplear la ecuación (D35) para determinar la varianza de la masa real de la muestra, se tiene que $u = m_1$, $v = 1 - (wt_{H_2O}/100)$, $\sigma_u^2 = \sigma_{m_1}^2$ y $\sigma_v^2 = \sigma_{wt}^2$ y entonces:

$$\sigma_{m_{1,real}}^2 = \left[m_1 \left(1 - \left(\frac{wt_{H_2O}}{100} \right) \right) \right]^2 \left[\left(\frac{\sigma_{m_1}}{m_1} \right)^2 + \left(\frac{\sigma_{wt}}{wt_{H_2O}} \right)^2 \right] \quad (D36)$$

Por su parte, la masa real del disolvente puede calcularse a través de la siguiente ecuación [18]:

$$m_{2,real} = m_2 + \left(\frac{wt_{H_2O}}{100} \right) m_1 \quad (D37)$$

Al determinar la varianza σ_x^2 del término $x = (wt_{H_2O}/100)m_1$, $u = (wt_{H_2O}/100)$, $v = m_1$, $\sigma_u^2 = \sigma_{wt}^2$, $\sigma_v^2 = \sigma_{m_1}^2$, se utiliza la ecuación (D11), entonces:

$$\sigma_x^2 = \left[\left(\frac{wt_{H_2O}}{100} \right) m_1 \right]^2 \left[\left(\frac{\sigma_{wt}}{wt_{H_2O}/100} \right)^2 + \left(\frac{\sigma_{m_1}}{m_1} \right)^2 \right] \quad (D38)$$

Para estimar la varianza de la masa real de agua en la disolución $\sigma_{m_{2,real}}^2$, se tiene que $u = m_2$, $v = (wt_{H_2O}/100)m_1$, $\sigma_u^2 = \sigma_{m_2}^2$ y $\sigma_v^2 = \sigma_x^2$. Al emplear la ecuación (D11):

$$\sigma_{m_{2,real}}^2 = \left[m_2 + \left(\frac{wt_{H_2O}}{100} \right) m_1 \right]^2 \left[\left(\frac{\sigma_{m_2}}{m_2} \right)^2 + \left(\frac{\sigma_x}{(wt_{H_2O}/100)m_1} \right)^2 \right] \quad (D39)$$

El siguiente paso es determinar la varianza de las cantidades de sustancia del soluto y del disolvente, tomando como base la siguiente ecuación [22]:

$$n_i = \frac{m_i}{M_i} \quad (D40)$$

donde m_i y M_i son la masa y masa molar del componente i en la disolución acuosa. Empleando la ecuación (D40), con $x = m_i/M_i$, $u = m_i$, $v = M_i$, $\sigma_u^2 = \sigma_{m_i}^2$ (véase la ecuaciones (D11)) y $\sigma_v^2 = \sigma_{M_i}^2$ (véase la Tabla IV, sección 3.1), se tiene que:

$$\sigma_{n_i}^2 = \left(\frac{m_i}{M_i} \right)^2 \left[\left(\frac{\sigma_{m_i}^2}{m_i^2} \right) + \left(\frac{\sigma_{M_i}^2}{M_i^2} \right) \right] \quad (D41)$$

Para el soluto:

$$\sigma_{n_1}^2 = \left(\frac{m_{1,real}}{M_1} \right)^2 \left[\left(\frac{\sigma_{m_{1,real}}^2}{m_{1,real}^2} \right) + \left(\frac{\sigma_{M_1}^2}{M_1^2} \right) \right] \quad (D42)$$

Para el disolvente:

$$\sigma_{n_2}^2 = \left(\frac{m_{2,real}}{M_2} \right)^2 \left[\left(\frac{\sigma_{m_{2,real}}^2}{m_{2,real}^2} \right) + \left(\frac{\sigma_{M_2}^2}{M_2^2} \right) \right] \quad (D43)$$

A continuación, se determina la varianza de la fracción mol del soluto en la disolución en estudio $\sigma_{x_1}^2$, tomando como base la siguiente ecuación [22]:

$$x_1 = \frac{n_1}{n} \quad (D44)$$

La cantidad de sustancia total de la disolución de acuerdo con la siguiente ecuación es:

$$n = n_1 + n_2 \quad (D45)$$

Para estimar la varianza de la cantidad de sustancia total de la disolución $\sigma_{n_r}^2$, se emplea la ecuación (D10) con $u = n_1$, $v = n_2$, $\sigma_u^2 = \sigma_{n_1}^2$, $v = n_2$ y $\sigma_v^2 = \sigma_{n_2}^2$, entonces:

$$\sigma_n^2 = \sigma_{n_1}^2 + \sigma_{n_2}^2 \quad (D46)$$

y partiendo de la ecuación (D45), apoyándose de la ecuación (D11), $u = n_1$, $v = n$, $\sigma_u^2 = \sigma_{n_1}^2$ y $\sigma_v^2 = \sigma_n^2$, entonces $\sigma_{x_1}^2$ será igual a:

$$\sigma_{x_1}^2 = \left[\frac{n_1}{n} \right]^2 \left[\left(\frac{\sigma_{n_1}}{n_1} \right)^2 + \left(\frac{\sigma_{n_T}}{n} \right)^2 \right] \quad (D47)$$

Como estas disoluciones acuosas en estudio se tratan de mezclas de dos componentes:

$$x_1 + x_2 = 1 \quad (D48)$$

por consiguiente, para el disolvente: $x_2 = 1 - x_1$ (D49)

Aquí puede deducirse que la varianza para la fracción mol del disolvente $\sigma_{x_2}^2 = \sigma_{x_1}^2$.

Finalmente, para estimar la varianza de la molalidad de las disoluciones en estudio m_s , se utiliza la siguiente ecuación [22]:

$$m_s = \frac{1000n_1}{m_2} \quad (D50)$$

donde n_1 es la cantidad de sustancia del soluto expresada en moles, mientras que m_2 es la masa del disolvente expresada en kg. Entonces, basándose en la ecuación (D50), la varianza de la molalidad de las disoluciones $\sigma_{m_s}^2$ se estima con ayuda de la ecuación (D11), considerando que $u = n_1$, $v = m_2$, $\sigma_u^2 = \sigma_{n_1}^2$ y $\sigma_v^2 = \sigma_{m_2}^2$:

$$\sigma_{m_s}^2 = \left[\frac{1000n_1}{m_2} \right]^2 \left[\left(\frac{\sigma_{n_1}}{n_1} \right)^2 + \left(\frac{\sigma_{m_2}}{m_2} \right)^2 \right] \quad (D51)$$

La raíz cuadrada de la varianza de la molalidad de las disoluciones acuosas es igual a su incertidumbre, es decir [116]:

$$\sigma_{m_s} = \sqrt{\sigma_{m_s}^2} \quad (D52)$$

Las estimaciones de las incertidumbres para las molalidades de las disoluciones acuosas de los sacáridos se presentan en el Apéndice F.

D.8. Estimación de las incertidumbres en la medición de la densidad de las disoluciones acuosas de los sacáridos

Como ya se mencionó en la sección 3.5.3, las ecuaciones para el cálculo de la densidad de las disoluciones acuosas en estudio son [75]:

$$\rho_S = \rho_{H_2O} + k_\rho(T) (\tau_S^2 - \tau_{H_2O}^2) \quad (D53)$$

donde:

$$k_\rho(T) = \frac{\rho_{NaCl}(T) - \rho_{H_2O}(T)}{\tau_{NaCl}^2(T) - \tau_{H_2O}^2(T)} \quad (D54)$$

Las incertidumbres asociadas son: las del periodo de oscilación σ_τ la de la densidad del agua $\sigma_{\rho_{H_2O}}$, y la densidad de la disolución de NaCl $\sigma_{\rho_{NaCl}}$ (véase la Tabla VII) y no están correlacionadas.

A continuación, se procede a estimar la incertidumbre asociada a la constante de calibración del densímetro. Para ello, se determina la varianza asociada a $\tau_{H_2O}^2(T)$, considerando que $\tau_{H_2O}^2$ puede expresarse como un producto, es decir, $\tau_{H_2O}^2 = \tau_{H_2O} \tau_{H_2O}$. Al aplicar la ecuación (D11), con $x = \tau_{H_2O}^2$, $u = \tau_{H_2O}$, $v = \tau_{H_2O}$, $a = b = 1$, se tiene:

$$\frac{\sigma_{\tau_{H_2O}^2}^2}{(\tau_{H_2O}^2)^2} = \frac{\sigma_\tau^2}{\tau_{H_2O}^2} + \frac{\sigma_\tau^2}{\tau_{H_2O}^2} \quad \sigma_{\tau_{H_2O}^2}^2 = 2\sigma_\tau^2 \tau_{H_2O}^2(T) \quad (D55)$$

De manera análoga, se estiman las varianzas asociadas a $\tau_S^2(T)$ y $\tau_{NaCl}^2(T)$, obteniéndose:

$$\sigma_{\tau_S^2}^2 = 2\sigma_\tau^2 \tau_S^2(T) \quad (D56)$$

$$\sigma_{\tau_{NaCl}^2}^2 = 2\sigma_\tau^2 \tau_{NaCl}^2(T) \quad (D57)$$

En seguida, se obtiene la varianza para el numerador σ_N^2 y denominador σ_D^2 , (véase la ecuación (D54)).

Para el denominador: $x = \tau_S^2(T) - \tau_{H_2O}^2(T)$, $u = \tau_S^2(T)$, $v = \tau_{H_2O}^2(T)$, $\sigma_u^2 = \sigma_{\tau_S^2}^2$, $\sigma_v^2 = \sigma_{\tau_{H_2O}^2}^2$, $a = b = 1$, y aplicando la ecuación (D10):

$$\sigma_D^2 = 2\sigma_\tau^2 [\tau_S^2(T) + \tau_{H_2O}^2(T)] \quad (D58)$$

Para el numerador: $x = \rho_{NaCl}(T) - \rho_{H_2O}(T)$, $u = \rho_{NaCl}(T)$, $v = \rho_{H_2O}(T)$, $\sigma_u^2 = \sigma_{\rho_{NaCl}}^2$, $\sigma_v^2 = \sigma_{\rho_{H_2O}}^2$, $a = b = 1$, y aplicando la ecuación (D10):

$$\sigma_N^2 = 2\sigma_\tau^2 [\tau_{NaCl}^2(T) + \tau_{H_2O}^2(T)] \quad (D59)$$

Después, se estima la varianza $\sigma_{k_\rho}^2$ para la constante de calibración k_ρ , aplicando la ecuación (D11), con $x = [(\rho_{NaCl}(T) - \rho_{H_2O}(T)) / (\tau_{NaCl}^2(T) - \tau_{H_2O}^2(T))]$ ($x = k_\rho$),

$u = \rho_{NaCl}(T) - \rho_{H_2O}(T)$, $v = \tau_{NaCl}^2(T) - \tau_{H_2O}^2(T)$, $\sigma_u^2 = \sigma_N^2$, $\sigma_v^2 = \sigma_D^2$, obteniéndose:

$$\sigma_c^2 = k_\rho^2 \left[\frac{\sigma_N^2}{[\rho_{NaCl}(T) - \rho_{H_2O}(T)]^2} + \frac{\sigma_D^2}{[\tau_{NaCl}^2(T) - \tau_{H_2O}^2(T)]^2} \right] \quad (D60)$$

El siguiente paso es estimar la varianza para el término $x = \tau_S^2 - \tau_{H_2O}^2$ de la ecuación (D53). Para ello, $\sigma_{\tau_S^2}^2 = 2\sigma_\tau^2 \tau_S(T)$ y $\sigma_{\tau_{H_2O}^2}^2 = 2\sigma_\tau^2 \tau_{H_2O}(T)$ (véanse las ecuaciones (D56) y (D57)), entonces, al aplicar la ecuación (D10):

$$\sigma_y^2 = \sigma_{\tau_S^2}^2 + \sigma_{\tau_{H_2O}^2}^2 \quad (D61)$$

Posteriormente, se estima la varianza σ_p^2 para el producto $k_\rho(\tau_S^2 - \tau_{H_2O}^2)$, (véase ecuación (D55)). Aplicando la ecuación (D11), se tiene que $x = k_\rho(\tau_S^2 - \tau_{H_2O}^2)$, $u = k_\rho$, $v = \tau_S^2 - \tau_{H_2O}^2$, $\sigma_u^2 = \sigma_{k_\rho}^2$, $\sigma_v^2 = \sigma_y^2$, $a = 1$, y se obtiene:

$$\sigma_p^2 = k_\rho^2 (\tau_S^2 - \tau_{H_2O}^2)^2 \left[\frac{\sigma_{k_\rho}^2}{k_\rho^2} + \frac{\sigma_y^2}{(\tau_S^2 - \tau_{H_2O}^2)^2} \right] \quad (D62)$$

Finalmente, se obtiene la incertidumbre tipo A para la densidad de la muestra $\sigma_{\rho_{S,A}}$, empleando la ecuación (D10), con $x = \rho_{H_2O}(T) + k_\rho(\tau_S^2 - \tau_{H_2O}^2)$, $u = \rho_{H_2O}(T)$, $v = k_\rho(\tau_S^2 - \tau_{H_2O}^2)$, $\sigma_u^2 = \sigma_{\rho_{H_2O}}^2$, $\sigma_v^2 = \sigma_p^2$, $a = 1$ y $b = 1$, entonces:

$$\sigma_{\rho_{S,A}} = \sqrt{\sigma_{\rho_{H_2O}}^2 + \sigma_p^2} \quad (D63)$$

La incertidumbre tipo B asociada con el densímetro de tubo vibratorio Picker, se estima utilizando la resolución del instrumento (véase la Tabla VIII) y la ecuación (D6) [18]:

$$\sigma_{\rho,B} = \frac{d.m.}{2\sqrt{3}} \quad (D64)$$

Y finalmente la incertidumbre de la densidad de las muestras resultará de la combinación de las incertidumbres tipo A y B estimadas respectivamente con las ecuaciones (D63) y (D64) [116]:

$$\sigma_{\rho_s} = \sqrt{\sigma_{\rho,A}^2 + \sigma_{\rho,B}^2} \quad (D65)$$

Las estimaciones de las incertidumbres para las densidades de las disoluciones acuosas de los sacáridos medidos se muestran en el Apéndice F.

D.9. Estimación de las incertidumbres de los volúmenes molares aparentes de las disoluciones acuosas de los sacáridos

Como ya se explicó en la sección 4.1.2, los volúmenes molares aparentes de las disoluciones pueden calcularse a partir de la siguiente ecuación [77]:

$$V_{\phi}(T, m) = \frac{M_1}{\rho_s(T, m)} - \frac{1000[\rho_s(T, m) - \rho_2(T)]}{\rho_s(T, m)\rho_2(T)m_s} \quad (D66)$$

Para estimar la incertidumbre de V_{ϕ} , se requiere determinar la varianza del primer término σ_1^2 . Aplicando la ecuación (D11), con $x = M_1 / \rho_s$, $u = M_1$, $v = \rho_s$, $\sigma_u^2 = \sigma_{M_1}^2$ y $\sigma_v^2 = \sigma_{\rho_s}^2$:

$$\sigma_1^2 = \left[\frac{M_1}{\rho_s} \right]^2 \left[\left(\frac{\sigma_{M_1}^2}{M_1^2} \right) + \left(\frac{\sigma_{\rho_s}^2}{\rho_s^2} \right) \right] \quad (D67)$$

Para el segundo término, basándose en la ecuación (D66), se realiza la estimación de la varianza del numerador σ_N^2 , recurriendo a la ecuación (D10). Para ello, $x = \rho_s - \rho_2$, $u = \rho_s$, $v = \rho_2$, $\sigma_u^2 = \sigma_{\rho_s}^2$ y $\sigma_v^2 = \sigma_{\rho_2}^2$:

$$\sigma_N^2 = \sigma_{\rho_s}^2 + \sigma_{\rho_2}^2 \quad (D68)$$

Para el denominador, primero se calcula la varianza σ_y^2 del término $x = \rho_s \rho_2 (x = y)$, con $u = \rho_s$, $v = \rho_2$, $\sigma_u^2 = \sigma_{\rho_s}^2$ y $\sigma_v^2 = \sigma_{\rho_2}^2$:

$$\sigma_y^2 = [\rho_s \rho_2]^2 \left[\left(\frac{\sigma_{\rho_s}^2}{\rho_s^2} \right) + \left(\frac{\sigma_{\rho_2}^2}{\rho_2^2} \right) \right] \quad (D69)$$

Después se realiza la estimación de la varianza del denominador σ_D^2 . Para ello, $x = \rho_s \rho_2 m_s$, con $u = \rho_s \rho_2$, $v = m_s$, $\sigma_u^2 = \sigma_y^2$ y $\sigma_v^2 = \sigma_{m_s}^2$, y aplicando la ecuación (D11):

$$\sigma_D^2 = \left[\frac{\rho_s \rho_2}{m_s} \right]^2 \left[\left(\frac{\sigma_y^2}{\rho_s^2 \rho_2^2} \right) + \left(\frac{\sigma_{m_s}^2}{m_s^2} \right) \right] \quad (D70)$$

El siguiente paso es la determinación de la varianza del cociente σ_2^2 , que corresponde al segundo término de la ecuación (D66), con $u = 1000(\rho_s - \rho_2)$, $v = \rho_s \rho_2 m_s$, $\sigma_u^2 = \sigma_N^2$ y $\sigma_v^2 = \sigma_D^2$, entonces al emplear la ecuación (D11) se obtiene:

$$\sigma_2^2 = \left[\frac{1000(\rho_s - \rho_2)}{\rho_s \rho_2 m_s} \right]^2 \left[\left(\frac{\sigma_N}{1000(\rho_s - \rho_2)} \right)^2 + \left(\frac{\sigma_D}{\rho_s \rho_2 m_s} \right)^2 \right] \quad (D71)$$

Por último se estima la varianza del volumen molar aparente $\sigma_{V_\phi}^2$, aplicando la ecuación (D10), con $x = (M_1 / \rho_s) - 1000(\rho_s - \rho_2) / \rho_s \rho_2 m_s$, $u = M_1 / \rho_s$ y $v = 1000(\rho_s - \rho_2) / \rho_s \rho_2 m_s$, $\sigma_u^2 = \sigma_1^2$ y $\sigma_v^2 = \sigma_2^2$:

$$\sigma_{V_\phi}^2 = \left[\frac{M_1}{\rho_s} - \frac{1000(\rho_s - \rho_2)}{\rho_s \rho_2 m_s} \right]^2 \left[\left(\frac{\sigma_1}{M_1 / \rho_s} \right)^2 + \left(\frac{\sigma_2}{1000(\rho_s - \rho_2) / \rho_s \rho_2 m_s} \right)^2 \right] \quad (D72)$$

La incertidumbre asociada en la medición del volumen molar aparente para la muestra será:

$$\sigma_{V_\phi} = \sqrt{\sigma_{V_\phi}^2} \quad (D73)$$

Las estimaciones de las incertidumbres para los volúmenes molares aparentes de las disoluciones acuosas de los sacáridos medidos se muestran en el Apéndice H.

D.10. Estimación de las incertidumbres en la medición de la capacidad térmica isobárica molar de las disoluciones acuosas de los sacáridos

En la sección 3.4.4, se mencionó que la ecuación que sirve para el cálculo de la capacidad térmica específica de las disoluciones acuosas de los sacáridos es la siguiente:

$$c_{p,s} = k_c \frac{(\dot{q}_s - \dot{q}_{H_2O})}{\frac{dT_s}{dt} \rho_s} + c_{p,H_2O} \frac{\rho_{H_2O}}{\rho_s} \quad (D74)$$

donde:

$$k_c(T) = \left[c_{p,NaCl} - c_{p,H_2O} \frac{\rho_{H_2O}}{\rho_{NaCl}} \right] \frac{\frac{dT_s}{dt} \rho_{NaCl}}{(\dot{q}_{NaCl} - \dot{q}_{H_2O})} \quad (D75)$$

Las incertidumbres asociadas son: las de las densidades de la muestra σ_{ρ_s} , del agua $\sigma_{\rho_{H_2O}}$ y la disolución de NaCl $\sigma_{\rho_{NaCl}}$, las de las capacidades térmicas isobáricas específicas del agua $\sigma_{c_{p,H_2O}}$, y de la disolución de NaCl, (véase tabla IV), así como de las señales calorimétricas de la muestra σ_{q_s} , del agua $\sigma_{q_{H_2O}}$ y de la disolución de NaCl $\sigma_{q_{NaCl}}$ las cuales se asume que no están correlacionadas. La velocidad de calentamiento dT_s/dt es constante, la cual no se considera en la estimación de la incertidumbre.

En primera instancia, se procede a estimar la incertidumbre asociada a la constante de calibración del calorímetro. Para ello, se determina la varianza asociada al término $\rho_{H_2O} c_{p,H_2O}$ de la ecuación (D75), y aplicando la ecuación (D11), con $x = \rho_{H_2O} c_{p,H_2O}$ ($x = y$) $u = \rho_{H_2O}$, $v = c_{p,H_2O}$, $\sigma_u^2 = \sigma_{\rho_{H_2O}}^2$, $\sigma_v^2 = \sigma_{c_{p,H_2O}}^2$ se tiene:

$$\sigma_y^2 = (\rho_{H_2O} c_{p,H_2O})^2 \left[\left(\frac{\sigma_{\rho_{H_2O}}^2}{\rho_{H_2O}^2} \right) + \left(\frac{\sigma_{c_{p,H_2O}}^2}{c_{p,H_2O}^2} \right) \right] \quad (D76)$$

En seguida se estima la varianza del término $\rho_{H_2O} c_{p,H_2O} / \rho_{NaCl}$, la cual es σ_z^2 , por lo que $x = \rho_{H_2O} c_{p,H_2O} / \rho_s$ ($x = z$), $u = \rho_{H_2O} c_{p,H_2O}$, $v = \rho_{NaCl}$, $\sigma_u^2 = \sigma_y^2$, $\sigma_v^2 = \sigma_{\rho_s}^2$ entonces:

$$\sigma_z^2 = (\rho_{H_2O} c_{p,H_2O} / \rho_{NaCl})^2 \left[\left(\frac{\sigma_y^2}{\rho_{H_2O}^2 c_{p,H_2O}^2} \right) + \left(\frac{\sigma_{\rho_{NaCl}}^2}{\rho_{NaCl}^2} \right) \right] \quad (D77)$$

La varianza σ_x^2 del término $x = c_{p,NaCl} - \rho_{H_2O}c_{p,H_2O} / \rho_{NaCl}$, con $u = c_{p,NaCl}$ y $v = \rho_{H_2O}c_{p,H_2O} / \rho_{NaCl}$, $\sigma_u^2 = \sigma_{c_{p,NaCl}}^2$, $\sigma_v^2 = \sigma_z^2$, se obtiene como:

$$\sigma_x^2 = \sigma_{c_{p,NaCl}}^2 + \sigma_z^2 \quad (D78)$$

Por otro lado, se estima una incertidumbre tipo A como una desviación estándar típica a partir del promedio de las 3 repeticiones de las mediciones de la potencia de compensación para el H₂O (\dot{q}_{H_2O}), la disolución de NaCl (1 mol/kg) (\dot{q}_{NaCl}) y la muestra (\dot{q}_s), aplicando la ecuación (D14). Posteriormente, al estimar la desviación estándar poblacional σ_{q_i} con ayuda de la ecuación (D15), se tiene que $n = 3$ y por consiguiente hay $\nu = n - 1 = 2$ grados de libertad. La fracción de distribución empleada fue de $p = 0.6827$ (68.27 %), por lo tanto en las tablas de t de Student se encuentra que $t_{5, 68.27\%} = 1.11$ (véase el Anexo IV) [119].

El siguiente paso es estimar la varianza σ_q^2 del término $x = \dot{q}_{NaCl} - \dot{q}_{H_2O}$ ($x = q$), con $u = \dot{q}_{NaCl}$, $v = \dot{q}_{H_2O}$, $\sigma_u^2 = \sigma_{\dot{q}_{NaCl}}^2$, $\sigma_v^2 = \sigma_{\dot{q}_{H_2O}}^2$ se tiene que:

$$\sigma_q^2 = \sigma_{\dot{q}_{NaCl}}^2 + \sigma_{\dot{q}_{H_2O}}^2 \quad (D79)$$

Ahora se realiza la estimación de la varianza del cociente σ_C^2 , cuando $x = \rho_{NaCl}(dT_s / dt) / (\dot{q}_{NaCl} - \dot{q}_{H_2O})$, donde $u = \rho_{NaCl}(dT_s / dt)$, $v = \dot{q}_{NaCl} - \dot{q}_{H_2O}$, $\sigma_u^2 = \sigma_{\rho_{NaCl}}^2$, $\sigma_v^2 = \sigma_q^2$, entonces:

$$\sigma_C^2 = \left[\frac{\rho_{NaCl}(dT_s / dt)}{\dot{q}_{NaCl} - \dot{q}_{H_2O}} \right]^2 \left[\left(\frac{\sigma_{\rho_{NaCl}}^2}{\rho_{NaCl}^2} \right) + \left(\frac{\sigma_q^2}{(\dot{q}_{NaCl} - \dot{q}_{H_2O})^2} \right) \right] \quad (D80)$$

A continuación, se estima la varianza de la constante de calibración del calorímetro $\sigma_{k_c}^2$, con $x = \left[c_{p,NaCl} - (c_{p,H_2O}\rho_{H_2O} / \rho_{NaCl}) \right] \left[\rho_{NaCl}(dT_s / dt) / (\dot{q}_{NaCl} - \dot{q}_{H_2O}) \right]$, ($x = k_c$) y aplicando la ecuación (D11), $u = \left[c_{p,NaCl} - (c_{p,H_2O}\rho_{H_2O} / \rho_{NaCl}) \right]$, $v = \left[\rho_{NaCl}(dT_s / dt) / (\dot{q}_{NaCl} - \dot{q}_{H_2O}) \right]$, $\sigma_u^2 = \sigma_x^2$, $\sigma_v^2 = \sigma_C^2$ se obtiene:

$$\sigma_{k_p}^2 = \left[\left(c_{p,NaCl} - \frac{\rho_{H_2O}c_{p,H_2O}}{\rho_{NaCl}} \right) \left(\frac{(dT_s / dt)\rho_{NaCl}}{\dot{q}_{NaCl} - \dot{q}_{H_2O}} \right) \right]^2 \left[\left(\frac{\sigma_x}{c_{p,NaCl} - (\rho_{H_2O}c_{p,H_2O} / \rho_{NaCl})} \right)^2 + \left(\frac{\sigma_C}{[(dT_s / dt)\rho_{NaCl}] / [\dot{q}_{NaCl} - \dot{q}_{H_2O}]} \right)^2 \right] \quad (D81)$$

Por otra parte se estima la varianza de la capacidad térmica isobárica específica de las disoluciones acuosas de las muestras, tomando como base la ecuación (D74). Para ello, la varianza σ_y^2 del término $x = \rho_{H_2O} c_{p,H_2O}$ ($x = y$), ya fue determinado (véase la ecuación (D76)). Después se estima la varianza del término $x = \rho_{H_2O} c_{p,H_2O} / \rho_s$ ($x = z$), donde $u = \rho_{H_2O} c_{p,H_2O}$, $v = \rho_s$, $\sigma_u^2 = \sigma_y^2$ y $\sigma_v^2 = \sigma_{\rho_s}^2$ y aplicando al ecuación (D11):

$$\sigma_z^2 = \left(\rho_{H_2O} c_{p,H_2O} / \rho_s \right)^2 \left[\left(\frac{\sigma_y^2}{\rho_{H_2O}^2 c_{p,H_2O}^2} \right) + \left(\frac{\sigma_{\rho_s}^2}{\rho_s^2} \right) \right] \quad (D82)$$

Después, se estima la varianza σ_q^2 del término $x = \dot{q}_s - \dot{q}_{H_2O}$ ($x = q$), con $u = \dot{q}_s$, $v = \dot{q}_{H_2O}$, $\sigma_u^2 = \sigma_{\dot{q}_s}^2$, $\sigma_v^2 = \sigma_{\dot{q}_{H_2O}}^2$, usando la ecuación (D10) se tiene que:

$$\sigma_q^2 = \sigma_{\dot{q}_s}^2 + \sigma_{\dot{q}_{H_2O}}^2 \quad (D83)$$

Posteriormente, se calcula la varianza del numerador σ_N^2 , $x = k_\rho (\dot{q}_s - \dot{q}_{H_2O})$, con $u = k_\rho$, $v = \dot{q}_s - \dot{q}_{H_2O}$, $\sigma_u^2 = \sigma_{k_\rho}^2$, $\sigma_v^2 = \sigma_q^2$ y empleando la ecuación (D11):

$$\sigma_N^2 = \left[k_\rho (\dot{q}_s - \dot{q}_{H_2O}) \right]^2 \left[\left(\frac{\sigma_{k_\rho}^2}{k_\rho^2} \right) + \left(\frac{\sigma_q^2}{(\dot{q}_s - \dot{q}_{H_2O})^2} \right) \right] \quad (D84)$$

Para el caso del denominador, la varianza del término $x = (dT_s / dt) \rho_s$ será igual a $\sigma_{\rho_s}^2 = \sigma_D^2$. Entonces, para obtener la varianza del cociente σ_C^2 , se aplica la ecuación (D11), cuando $u = k_\rho (\dot{q}_s - \dot{q}_{H_2O})$, $v = (dT_s / dt) \rho_s$, $\sigma_u^2 = \sigma_N^2$ y $\sigma_v^2 = \sigma_{\rho_s}^2 = \sigma_D^2$, y por lo tanto:

$$\sigma_C^2 = \left[\frac{k_\rho (\dot{q}_s - \dot{q}_{H_2O})}{(dT_s / dt) \rho_s} \right]^2 \left[\left(\frac{\sigma_N}{k_\rho (\dot{q}_s - \dot{q}_{H_2O})} \right)^2 + \left(\frac{\sigma_D}{\rho_s} \right)^2 \right] \quad (D85)$$

El siguiente paso es la estimación de la varianza de la capacidad térmica isobárica específica $\sigma_{c_{p,s}}^2$ con $x = \left[k_\rho (\dot{q}_s - \dot{q}_{H_2O}) / (\rho_s (dT_s / dt)) \right] + \left[\rho_{H_2O} c_{p,H_2O} / \rho_s \right]$, ($x = c_{p,s}$),

$u = \left[k_p (\dot{q}_s - \dot{q}_{H_2O}) / (\rho_s (dT_s / dt)) \right]$, $v = \left[\rho_{H_2O} c_{p,H_2O} / \rho_s \right]$, $\sigma_u^2 = \sigma_C^2$, $\sigma_v^2 = \sigma_z^2$, usando la ecuación (D10) se obtiene:

$$\sigma_{c_{p,s}}^2 = \sigma_C^2 + \sigma_z^2 \quad (D86)$$

Ahora, se determina la varianza de la capacidad térmica isobárica molar. Para ello, se debe recurrir a las ecuaciones siguientes:

$$C_{p,m,s} = c_{p,s} \bar{M} \quad (D87)$$

donde:
$$\bar{M} = x_1 M_1 + x_2 M_2 \quad (D88)$$

Partiendo de la ecuación (D88), se determinan las varianzas de los términos $x_1 M_1$ (σ_1^2) y $x_2 M_2$ (σ_2^2), aplicando la ecuación (D11):

$$\sigma_1^2 = [x_1 M_1]^2 \left[\left(\frac{\sigma_1}{x_1} \right)^2 + \left(\frac{\sigma_{M_1}}{M_1} \right)^2 \right] \quad (D89)$$

$$\sigma_2^2 = [x_2 M_2]^2 \left[\left(\frac{\sigma_2}{x_2} \right)^2 + \left(\frac{\sigma_{M_2}}{M_2} \right)^2 \right] \quad (D90)$$

El paso siguiente es estimar la incertidumbre de la masa molar aparente de la disolución $\sigma_{\bar{M}}^2$, empleando la ecuación (D10) [116]:

$$\sigma_{\bar{M}}^2 = \sigma_1^2 + \sigma_2^2 \quad (D91)$$

Basándose en la ecuación (D87), se calcula la varianza de la capacidad térmica isobárica molar de la muestra $\sigma_{C_{p,m,s}}^2$ aplicando la ecuación (D11):

$$\sigma_{C_{p,m,s}}^2 = [c_{p,s} \bar{M}]^2 \left[\left(\frac{\sigma_{c_{p,s}}}{c_{p,s}} \right)^2 + \left(\frac{\sigma_{\bar{M}}}{\bar{M}} \right)^2 \right] \quad (D92)$$

Y por último, la incertidumbre asociada en la medición de la capacidad térmica isobárica molar de las disoluciones acuosas de los sacáridos medidos será [116]:

$$\sigma_{C_{p,m,s}} = \sqrt{\sigma_{C_{p,m,s}}^2} \quad (D93)$$

Las estimaciones de las incertidumbres para las capacidades térmicas isobáricas molares de las disoluciones acuosas de los sacáridos medidos se presentan en el Apéndice G.

D.11. Estimación de las incertidumbres de las capacidades térmicas molares aparentes

Como ya se mencionó en la sección 4.1.4, las capacidades térmicas molares aparentes de las disoluciones pueden calcularse a partir de la siguiente ecuación [77]:

$$C_{p,\phi}(T, m) = M_1 c_{p,s}(T, m) + \frac{1000 [c_{p,s}(T, m) - c_{p,2}(T)]}{m_s} \quad (D94)$$

Para estimar la incertidumbre de $C_{p,\phi}$, se requiere determinar la varianza del primer término σ_1^2 . Aplicando la ecuación (D11), con $x = M_1 c_{p,s}$, $u = M_1$, $v = c_{p,s}$, $\sigma_u^2 = \sigma_{M_1}^2$ y $\sigma_v^2 = \sigma_{c_{p,s}}^2$:

$$\sigma_1^2 = [M_1 c_{p,s}]^2 \left[\left(\frac{\sigma_{M_1}^2}{M_1^2} \right) + \left(\frac{\sigma_{c_{p,s}}^2}{c_{p,s}^2} \right) \right] \quad (D95)$$

Para el caso del segundo término, con ayuda de la ecuación (D94), se requiere determinar la varianza del numerador σ_N^2 con $x = 1000(c_{p,s} - c_{p,2})$, $u = c_{p,s}$, $v = c_{p,2}$, $\sigma_u^2 = \sigma_{c_{p,s}}^2$ y $\sigma_v^2 = \sigma_{c_{p,2}}^2$, empleando la ecuación (D10):

$$\sigma_N^2 = \sigma_{c_{p,s}}^2 + \sigma_{c_{p,2}}^2 \quad (D96)$$

La varianza del denominador es igual a la varianza de la molalidad, es decir, $\sigma_D^2 = \sigma_{m_s}^2$. El siguiente paso es determinar la varianza para el cociente, que corresponde a la varianza del segundo término de la ecuación (D94) σ_2^2 . Para ello, $x = (M_1 c_{p,s}) + [1000(c_{p,s} - c_{p,2})/m_s]$, con $u = M_1 c_{p,s}$, $v = 1000(c_{p,s} - c_{p,2})/m_s$, $\sigma_u^2 = \sigma_1^2$ y $\sigma_v^2 = \sigma_2^2$:

$$\sigma_{C_{p,\phi}}^2 = \left[M_1 c_{p,s} + \frac{1000(c_{p,s} - c_{p,2})}{m_s} \right]^2 \left[\left(\frac{\sigma_1}{M_1 c_{p,s}} \right)^2 + \left(\frac{\sigma_2}{1000(c_{p,s} - c_{p,2})/m_s} \right)^2 \right] \quad (D97)$$

La incertidumbre asociada en la medición de la capacidad térmica isobárica molar aparente para la muestra será [116]:

$$\sigma_{C_{p,\phi}} = \sqrt{\sigma_{C_{p,\phi}}^2} \quad (D98)$$

Las estimaciones de las incertidumbres para las capacidades térmicas isobáricas molares aparentes de las disoluciones acuosas de los sacáridos medidos se muestran en el Apéndice I.

D.12. Estimación de las incertidumbres de las capacidades térmicas isobáricas molares aparentes a dilución infinita

Como ya se mencionó en la sección 4.1.4, para determinar las capacidades térmicas isobáricas molares aparentes a dilución infinita $C_{p,\phi}^\infty$ se realiza un ajuste lineal a los datos experimentales de las capacidades térmicas $C_{p,\phi}$ como función de la concentración molal m_s , para cada temperatura, de acuerdo con la siguiente ecuación [2,36]:

$$C_{p,\phi} = b_c m_s + C_{p,\phi}^\infty \quad (\text{D99})$$

o bien
$$y = mx + b \quad (\text{D100})$$

Al comparar las ecuaciones (D99) y (D100), se observa que $x = m_s$, $y = C_{p,\phi}$, mientras que los parámetros ajustables son la pendiente $m = b_c$ y la ordenada al origen $b = C_{p,\phi}^\infty$. Para calcular la pendiente m , la ordenada al origen b y el coeficiente de correlación r , se utilizan las siguientes ecuaciones [85,86,118]:

$$m = \frac{n \sum_i (x_i y_i) - \sum_i x_i \sum_i y_i}{n \sum_i (x_i^2) - \left(\sum_i x_i \right)^2} \quad (\text{D101})$$

$$b = \frac{\sum_i (x_i^2) \sum_i y_i - \sum_i (x_i y_i) \sum_i x_i}{n \sum_i (x_i^2) - \left(\sum_i x_i \right)^2} \quad (\text{D102})$$

$$r = \frac{n \left(\sum_i x_i y_i \right) - \left(\sum_i x_i \right) \left(\sum_i y_i \right)}{\sqrt{\left[n \left(\sum_i x_i^2 \right) - \left(\sum_i x_i \right)^2 \right] \left[n \left(\sum_i y_i^2 \right) - \left(\sum_i y_i \right)^2 \right]}} \quad (\text{D103})$$

Cabe mencionar que el ajuste lineal para determinar m , b , se llevó a cabo empleando el método de los mínimos cuadrados, asumiendo que las incertidumbres en las ordenadas son mucho mayores que las de las abscisas, que los errores de las ordenadas son similares entre sí (homocedasticidad) y que solamente se minimizan los valores de las ordenadas [85].

Para una recta con pendiente positiva cuando el valor del coeficiente de correlación $r \rightarrow 1$, indica que el ajuste es bueno. Las incertidumbres de la pendiente y la ordenada al origen se obtienen como se indica a continuación.

Si n es el número de parejas de datos experimentales (x_i, y_i) , mientras que y representa a los valores de la ordenada calculados con la siguiente ecuación:

$$y(x_i) = mx_i + b \quad (\text{D104})$$

donde x_i son los datos experimentales de las abscisas, mientras que m y b son los parámetros del ajuste lineal. El primer paso es calcular la desviación estándar de y , esto es [85]:

$$s_y = \sqrt{\frac{\sum_i [y_i - y(x_i)]^2}{n-2}} \quad (\text{D105})$$

Donde y_i son los datos experimentales de las ordenadas, mientras que $y(x_i)$ son los datos de las ordenadas calculados a partir de la ecuación (D104). Posteriormente se determina la desviación estándar de la pendiente s_m y de la ordenada al origen s_b [85]:

$$s_m = \sqrt{\frac{ns_y^2}{n\left(\sum_i x_i^2\right) - \left(\sum_i x_i\right)^2}} \quad (\text{D106})$$

$$s_b = \sqrt{\frac{s_y^2 \left(\sum_i x_i^2\right)}{n\left(\sum_i x_i^2\right) - \left(\sum_i x_i\right)^2}} \quad (\text{D107})$$

Este procedimiento se realiza para cada temperatura, empleando el programa Origin[®] 7.0 [87]. Los datos de las desviaciones estándar de la ordenada al origen s_b , corresponden a las incertidumbres asociadas de las capacidades térmicas isobáricas molares aparentes a dilución infinita $\sigma_{C_{p,\phi}^\infty}$, los cuales se reportan en el Apéndice J. El cuadrado de las incertidumbres de las capacidades térmicas isobáricas molares aparentes a dilución infinita $\sigma_{C_{p,\phi}^\infty}^2$ corresponden a su varianza, esto es [116]:

$$\sigma_{C_{p,\phi}^\infty}^2 = s_b^2 = \frac{s_y^2 \left(\sum_i x_i^2 \right)}{n \left(\sum_i x_i^2 \right) - \left(\sum_i x_i \right)^2} \quad (\text{D108})$$

Estos datos se requieren para estimar las incertidumbres de $\Delta_{sol}C_p$, que se explicará a continuación.

D.13. Estimación de las incertidumbres del cambio en las capacidades térmicas isobáricas molares

El cambio en las capacidades térmicas isobáricas molares de las disoluciones $\Delta_{sol}C_p(T)$ puede calcularse de acuerdo con la siguiente ecuación [35]:

$$\Delta_{sol}C_p(T) = C_{p,\phi}^\infty(T) - C_{p,m}(T) \quad (\text{D109})$$

Usando las varianzas determinadas a partir de las ecuaciones (D108) y (D93) para $C_{p,\phi}^\infty(T)$ y $C_{p,m}(T)$ respectivamente, y basándose en la ecuación (D109), es posible estimar la varianza del cambio de la capacidad térmica de la disolución $\sigma_{\Delta_{sol}C_p}^2$, aplicando la ecuación (D10), con $u = C_{p,\phi}^\infty(T)$, $v = C_{p,m}(T)$, $\sigma_u^2 = \sigma_{C_{p,\phi}^\infty}^2$ y $\sigma_v^2 = \sigma_{C_{p,m}}^2$, entonces:

$$\sigma_{\Delta_{sol}C_p}^2 = \sigma_{C_{p,\phi}^\infty}^2 + \sigma_{C_{p,m}}^2 \quad (\text{D110})$$

La raíz cuadrada de la varianza de $\Delta_{sol}C_p$ es igual a su incertidumbre, es decir [116]:

$$\sigma_{\Delta_{sol}C_p} = \sqrt{\sigma_{\Delta_{sol}C_p}^2} \quad (\text{D111})$$

Las estimaciones de las incertidumbres para los cambios en las capacidades térmicas isobáricas molares de las disoluciones acuosas de los sacáridos medidos se muestran en el Apéndice K.

D.14. Ajuste del modelo de dos equilibrios químicos en la capa de solvatación a los datos experimentales

Con ayuda de las ecuaciones (4.9), (4.10) y (4.11), se pueden ajustar a los datos experimentales de $\Delta_{sol}C_p(T)$, calculados a partir de la ecuación (3.11). Aquí, ΔH_{alt} , ΔH_{pH} , K_{alt}^0 y K_{pH}^0 son los parámetros ajustables, cuyos valores se encuentran empleando el programa Origin 7.0[®] [87].

El estadístico más importante que se emplea para confirmar que se ha realizado un buen ajuste del modelo a los datos experimentales es ji cuadrada (χ^2), asumiendo que la distribución es normal con una desviación estándar σ_i , el cual está definido como [117]:

$$\chi^2 = \sum_i \frac{1}{\sigma_i^2} [y_i - y(x_i)]^2 \quad (D112)$$

donde y_i es el dato experimental en las ordenadas, mientras que $y(x_i)$ es la función de ajuste evaluada en el dato experimental en las abscisas $x = x_i$. El programa Origin 7.0[®] [87] minimizará a χ^2 para encontrar el valor de los parámetros ajustables ΔH_{alt} , ΔH_{pH} , K_{alt}^0 y K_{pH}^0 , de tal manera que se considerará un mejor ajuste cuando $\chi^2 \rightarrow 0$, y esto significa que $\sum_i [y_i - y(x_i)]^2 \rightarrow 0$. Entonces, si $y_i = \Delta_{sol} C_{p,i}$, mientras que $y(x_i) = \Delta_{sol} C_p(T_i)$ y $x_i = T_i$, la ecuación (D112) se transforma en:

$$\chi^2 = \sum_i \frac{1}{\sigma_i^2} [\Delta_{sol} C_{p,i} - \Delta_{sol} C_p(T_i)]^2 \quad (D113)$$

De acuerdo con las ecuaciones (C18), (C28) y (C29), $\Delta_{sol} C_p(T_i) = f(\Delta H_{alt}, \Delta H_{pH}, K_{alt}^0, K_{pH}^0)$. Para hallar el valor del mínimo de la función χ^2 , se aplica el criterio de la primera derivada a esta función con respecto a cada uno de los parámetros ajustables y las expresiones resultantes se igualan a cero, obteniéndose [117]:

$$\frac{\partial \chi^2}{\partial \Delta H_{alt}} = \sum_i \frac{1}{\sigma_i^2} \frac{\partial}{\partial \Delta H_{alt}} [\Delta_{sol} C_{p,i} - \Delta_{sol} C_p(T_i)]^2 = 0 \quad (D114)$$

$$\frac{\partial \chi^2}{\partial \Delta H_{pH}} = \sum_i \frac{1}{\sigma_i^2} \frac{\partial}{\partial \Delta H_{pH}} [\Delta_{sol} C_{p,i} - \Delta_{sol} C_p(T_i)]^2 = 0 \quad (D115)$$

$$\frac{\partial \chi^2}{\partial K_{alt}^0} = \sum_i \frac{1}{\sigma_i^2} \frac{\partial}{\partial K_{alt}^0} [\Delta_{sol} C_{p,i} - \Delta_{sol} C_p(T_i)]^2 = 0 \quad (D116)$$

$$\frac{\partial \chi^2}{\partial K_{pH}^0} = \sum_i \frac{1}{\sigma_i^2} \frac{\partial}{\partial K_{pH}^0} [\Delta_{sol} C_{p,i} - \Delta_{sol} C_p(T_i)]^2 = 0 \quad (D117)$$

El programa Origin 7.0[®] [87] encuentra los valores de los parámetros ajustables ΔH_{alt} , ΔH_{pH} , K_{alt}^0 y K_{pH}^0 , tales que satisfagan al sistema de ecuaciones simultáneo anterior a través de un procedimiento iterativo. Cabe mencionar que antes de iniciar la minimización de χ^2 , se deben asignar valores iniciales a los parámetros ajustables para que inicie dicho procedimiento.

Una vez que se obtuvieron los valores de los parámetros ajustables ΔH_{alt} , ΔH_{pH} , además de K_{alt}^0 y K_{pH}^0 a la temperatura $T_0 = 298.15$ K, se calculan los valores de ΔS_{pH} y ΔS_{alt} , empleando las siguientes ecuaciones:

$$\Delta S_{pH} = \frac{\Delta H_{pH}}{T_0} + R \ln K_{pH}^0 \quad (D118)$$

$$\Delta S_{alt} = \frac{\Delta H_{alt}}{T_0} + R \ln K_{pH}^0 \quad (D119)$$

Para evaluar la incertidumbre de ΔS_{alt} y ΔS_{pH} , se emplea la siguiente ecuación [114-116]:

$$\sigma_c(y) = \sqrt{\sum_i \left(\frac{\partial y}{\partial x_i} \right)^2 \sigma_c^2(x_i)} \quad (D120)$$

donde $\sigma_c(y)$ es la incertidumbre del mensurando y , $\sigma_c(x_i)$ es la incertidumbre combinada individual de cada una de las variables independientes x_i que afectan al mensurando y , las cuales se calculan empleando la ecuación (D4), y que consideran las incertidumbres tipo A y B, mientras que $(\partial y / \partial x_i)$ son los coeficientes de sensibilidad que toma en cuenta la forma en la que las variables independientes x_i afectan al mensurando y [114-116].

Aplicando la ecuación (D120) a las ecuaciones (D118) y (D119), se obtiene:

$$\sigma_c(\Delta S_{pH}) = \sqrt{\left(\frac{\partial \Delta S_{pH}}{\partial \Delta H_{pH}} \right)^2 \sigma_{\Delta H_{pH}}^2 + \left(\frac{\partial \Delta S_{pH}}{\partial R} \right)^2 \sigma_R^2 + \left(\frac{\partial \Delta S_{pH}}{\partial K_{pH}} \right)^2 \sigma_{K_{pH}}^2} \quad (D121)$$

$$\sigma_c(\Delta S_{alt}) = \sqrt{\left(\frac{\partial \Delta S_{alt}}{\partial \Delta H_{alt}} \right)^2 \sigma_{\Delta H_{alt}}^2 + \left(\frac{\partial \Delta S_{alt}}{\partial R} \right)^2 \sigma_R^2 + \left(\frac{\partial \Delta S_{alt}}{\partial K_{alt}} \right)^2 \sigma_{K_{alt}}^2} \quad (D122)$$

Los valores de las incertidumbres individuales $\sigma_{\Delta H_{pH}}$, $\sigma_{\Delta H_{alt}}$, $\sigma_{K_{pH}}$ y $\sigma_{K_{alt}}$ se obtienen a partir de los ajustes realizados para cada sustancia, empleando las ecuaciones (4.9), (4.10) y (4.11), mientras que la incertidumbre de la Constante Universal de los Gases R fue tomada de la Ref. [120].

APÉNDICE E

CAPACIDADES TÉRMICAS ISOBÁRICAS MOLARES DE LOS SACÁRIDOS EN ESTADO SÓLIDO

Tabla E.1. Capacidades térmicas isobáricas molares $C_{p,m}(T)$ con sus incertidumbres asociadas para los sacáridos en estado sólido medidos en el intervalo de temperatura (288.15 a 358.15) K.

Sustancia:	XIL	[¥] RIB	[¥] DRIB	[¥] MeRIB	GLU
$T / (K)$	$C_{p,m} / (J/K \text{ mol})$	$C_{p,m} / (J/K \text{ mol})$	$C_{p,m} / (J/K \text{ mol})$	$C_{p,m} / (J/K \text{ mol})$	$C_{p,m} / (J/K \text{ mol})$
288.15	178.3 ± 3.0	171.3 ± 1.7	171.9 ± 1.9	180.3 ± 1.4	210.2 ± 2.9
293.15	180.9 ± 3.1	179.4 ± 1.2	167.6 ± 1.2	189.8 ± 1.4	214.8 ± 2.2
298.15	180.4 ± 3.1	183.2 ± 1.3	162.0 ± 1.1	197.5 ± 1.6	219.9 ± 2.6
303.15	182.8 ± 3.5	188.8 ± 1.4	163.6 ± 1.6	200.7 ± 1.5	222.8 ± 2.1
308.15	185.7 ± 2.7	193.9 ± 1.3	171.7 ± 1.4	204.1 ± 1.5	226.5 ± 2.4
313.15	185.8 ± 2.6	201.3 ± 1.4	178.4 ± 1.3	208.8 ± 1.6	232.6 ± 2.7
318.15	187.3 ± 3.2	209.0 ± 1.3	184.1 ± 2.0	213.8 ± 1.3	235.8 ± 2.7
323.15	190.4 ± 3.4	224.6 ± 1.4	197.4 ± 1.2	223.4 ± 1.3	240.5 ± 2.9
328.15	192.0 ± 3.3	245.1 ± 1.3	222.0 ± 1.7	237.9 ± 1.6	242.1 ± 2.7
333.15	192.6 ± 3.4				246.2 ± 2.9
338.15	195.7 ± 2.9				250.5 ± 2.5
343.15	200.0 ± 2.5				255.2 ± 2.5
348.15	204.6 ± 2.7				260.4 ± 2.2
353.15	209.4 ± 2.4				262.4 ± 2.3
358.15	213.8 ± 2.5				267.7 ± 2.1

[¥]El intervalo de temperatura medido fue (288.15 a 328.15) K, ya que la temperatura de fusión de estas sustancias es aproximadamente de 328 K.

Sustancia:	DGLU	MAN	FRU	GAL	MeGLU
$T / (K)$	$C_{p,m} / (J/K \text{ mol})$	$C_{p,m} / (J/K \text{ mol})$	$C_{p,m} / (J/K \text{ mol})$	$C_{p,m} / (J/K \text{ mol})$	$C_{p,m} / (J/K \text{ mol})$
288.15	189.6 ± 2.7	188.7 ± 2.8	220.3 ± 3.4	203.3 ± 1.0	232.1 ± 1.4
293.15	195.8 ± 2.9	200.7 ± 2.7	223.6 ± 3.4	210.7 ± 1.0	231.0 ± 1.4
298.15	200.2 ± 2.6	206.6 ± 2.7	227.7 ± 3.9	213.7 ± 1.9	233.7 ± 1.5
303.15	201.0 ± 2.6	215.0 ± 2.3	233.3 ± 3.2	217.5 ± 1.1	235.7 ± 1.6
308.15	204.5 ± 2.6	223.3 ± 3.0	236.9 ± 3.4	222.3 ± 1.8	240.7 ± 1.7
313.15	206.9 ± 2.7	228.2 ± 2.3	242.4 ± 3.4	227.1 ± 1.6	247.5 ± 1.7
318.15	209.0 ± 2.4	231.6 ± 2.3	247.3 ± 3.5	229.4 ± 1.1	255.9 ± 1.7
323.15	213.6 ± 2.1	234.5 ± 2.3	251.5 ± 3.6	235.6 ± 1.9	264.7 ± 1.9
328.15	214.7 ± 2.2	236.5 ± 2.9	251.8 ± 3.5	236.8 ± 1.6	274.2 ± 2.0
333.15	218.4 ± 2.3	242.1 ± 2.0	255.1 ± 3.9	242.8 ± 1.4	283.6 ± 1.5
338.15	224.9 ± 2.2	245.2 ± 2.1	259.6 ± 3.5	247.0 ± 1.0	293.4 ± 1.9
343.15	226.4 ± 1.2	249.0 ± 2.2	260.9 ± 3.3	251.2 ± 1.6	302.9 ± 1.4
348.15	233.0 ± 1.0	252.4 ± 2.6	266.4 ± 3.6	254.7 ± 1.4	311.5 ± 1.4
353.15	235.4 ± 1.3	254.1 ± 2.6	275.3 ± 3.9	257.5 ± 1.1	319.0 ± 1.3
358.15	244.0 ± 1.3	260.2 ± 3.0	290.4 ± 3.4	265.1 ± 1.5	325.5 ± 1.4

Tabla E.1. (Continuación).

Sustancia:	NAGA	SAC	MAL	LAC	CEL
$T / (\text{K})$	$C_{p,m} / (\text{J/K mol})$	$C_{p,m} / (\text{J/K mol})$	$C_{p,m} / (\text{J/K mol})$	$C_{p,m} / (\text{J/K mol})$	$C_{p,m} / (\text{J/K mol})$
288.15	269.8 ± 2.2	408.5 ± 2.5	394.8 ± 3.4	400.9 ± 3.5	407.8 ± 2.3
293.15	276.4 ± 2.1	416.6 ± 1.8	424.9 ± 3.5	426.9 ± 3.9	431.0 ± 2.3
298.15	276.9 ± 2.3	424.3 ± 1.8	436.1 ± 3.1	435.8 ± 3.8	436.1 ± 2.9
303.15	278.0 ± 2.7	429.4 ± 2.4	442.6 ± 3.4	440.7 ± 3.8	445.0 ± 2.7
308.15	283.3 ± 2.5	437.5 ± 2.7	452.0 ± 3.4	446.4 ± 3.2	443.1 ± 2.3
313.15	281.0 ± 2.9	445.5 ± 2.6	460.4 ± 3.9	450.0 ± 3.3	446.9 ± 2.9
318.15	281.4 ± 3.0	451.0 ± 2.4	470.9 ± 3.8	452.2 ± 3.3	448.7 ± 2.3
323.15	292.7 ± 3.0	466.2 ± 2.3	485.3 ± 3.5	459.8 ± 3.2	463.2 ± 2.7
328.15	293.1 ± 2.8	472.6 ± 2.2	494.8 ± 3.5	464.5 ± 3.1	463.5 ± 2.1
333.15	299.4 ± 2.7	482.5 ± 2.5	503.8 ± 3.1	468.3 ± 3.0	473.1 ± 2.1
338.15	303.8 ± 2.7	490.3 ± 2.1	515.0 ± 3.8	477.1 ± 3.1	481.1 ± 2.8
343.15	308.7 ± 2.6	498.8 ± 1.7	528.1 ± 3.8	488.2 ± 3.6	490.7 ± 2.4
348.15	319.7 ± 2.4	506.7 ± 1.3	542.2 ± 3.8	497.7 ± 3.5	503.2 ± 2.3
353.15	325.2 ± 2.3	513.9 ± 1.9	558.5 ± 3.2	506.8 ± 3.6	515.8 ± 2.5
358.15	332.0 ± 2.2	522.0 ± 1.6	585.6 ± 3.9	522.7 ± 3.6	534.8 ± 2.4

Sustancia:	MALT	α -CD	β -CD
$T / (\text{K})$	$C_{p,m} / (\text{J/K mol})$	$C_{p,m} / (\text{J/K mol})$	$C_{p,m} / (\text{J/K mol})$
288.15	638.3 ± 2.1	1074.6 ± 10.3	1253.4 ± 14.6
293.15	654.0 ± 2.2	1113.2 ± 13.1	1298.3 ± 18.6
298.15	662.5 ± 2.3	1150.0 ± 13.7	1341.3 ± 19.0
303.15	662.7 ± 2.6	1164.1 ± 15.8	1357.6 ± 21.1
308.15	666.3 ± 2.9	1201.5 ± 24.4	1401.3 ± 20.4
313.15	676.9 ± 3.2	1212.6 ± 23.5	1414.1 ± 21.4
318.15	683.9 ± 3.7	1230.2 ± 24.3	1434.7 ± 20.3
323.15	698.2 ± 3.0	1259.3 ± 23.7	1468.5 ± 19.8
328.15	707.4 ± 3.6	1282.6 ± 21.7	1495.7 ± 17.7
333.15	718.6 ± 4.0	1305.3 ± 12.2	1522.1 ± 18.5
338.15	736.3 ± 3.4	1335.3 ± 18.7	1557.1 ± 23.9
343.15	753.8 ± 3.8	1364.6 ± 11.7	1591.3 ± 18.5
348.15	773.2 ± 3.6	1401.6 ± 20.1	1634.4 ± 16.6
353.15	787.3 ± 3.1	1442.6 ± 19.0	1682.1 ± 15.7
358.15	823.7 ± 3.5	1502.7 ± 15.2	1752.1 ± 18.1

Tabla E.2. Coeficientes B_i en el ajuste de la ecuación (4.2) sección 4.1.1, a los datos experimentales y sus desviaciones estándar σ para las capacidades térmicas isobáricas molares de los sacáridos en estado sólido.

Coeficientes B_i :	i						
	Sustancia:	0	1	2	3	4	σ
XIL	-2898.643717	29.956268	-0.097915334	0.000107655			0.95
RIB ^a	-47824.111289	476.495625	-1.579173929	0.001747664			0.88
DRIB ^a	1120.793785	8.434330	-0.0882256317	0.000164955			1.18
MeRIB ^a	-53828.205970	528.279181	-1.7237805737	0.001877159			0.87
GLU	-22.835633	0.810665					1.14
DGLU	-4442.544135	43.500403	-0.137287249	0.000146211			1.19
MAN	-9303.311589	84.241934	-0.249547852	0.000248183			1.00
FRU	181478.096200	-2290.202616	10.825702546	-0.022694534	0.0000178087		1.34
GAL	-30.130770	0.817608					0.93
MeGLU	14821.517848	-135.048408	0.411928018	-0.000412858			1.16
SUC	-77.222604	1.674476					1.15
MAL ^b	-2521564.133696	322756.381654	-159.499011764	0.345062348	-0.0002798374		1.17
MAL ^c	-62173.066828	562.934735	-1.691216574	0.001699537			1.35
LAC	-192708.796848	2341.333515	-10.62116751	0.021360822	-0.0000160605		1.72
CEL	-153097.993359	1862.044196	-8.443780099	0.016957081	-0.0000127134		1.52
MALT	-9610.128457	101.572441	-0.338906120	0.000381459			1.84
NAGA	-2956.008825	32.278098	-0.108785743	0.000123718			1.23
α -CD	-45059.357245	428.977086	-1.337961892	0.001404975			1.66
β -CD	-52479.232572	499.638597	-1.558370528	0.001636445			1.59

^aDe 288.15 K a 328.15 K

^bDe 288.15 K a 318.15 K

^cDe 318.15 K a 358.15 K

APÉNDICE F

DENSIDADES DE LAS DISOLUCIONES ACUOSAS DE LOS SACÁRIDOS

Tabla F.1. Densidades $\rho_s(T, m_s)$ con sus incertidumbres asociadas para las disoluciones acuosas de XIL medidas en el intervalo de temperatura (288.15 a 348.15) K.

$m_s / (\text{mol/kg})$	0.050139 ± 0.000001	0.100003 ± 0.000002	0.149544 ± 0.000006
$T / (\text{K})$	$\rho_s / (\text{g/cm}^3)$	$\rho_s / (\text{g/cm}^3)$	$\rho_s / (\text{g/cm}^3)$
288.15	1.00165 ± 0.00005	1.00363 ± 0.00004	1.00536 ± 0.00005
293.15	1.00072 ± 0.00008	1.00272 ± 0.00008	1.00437 ± 0.00009
298.15	0.99956 ± 0.00005	1.00156 ± 0.00005	1.00313 ± 0.00005
303.15	0.99811 ± 0.00009	1.00009 ± 0.00009	1.00167 ± 0.00009
308.15	0.99646 ± 0.00006	0.99845 ± 0.00006	1.00000 ± 0.00006
313.15	0.99463 ± 0.00003	0.99658 ± 0.00003	0.99817 ± 0.00003
318.15	0.99257 ± 0.00002	0.99449 ± 0.00002	0.99609 ± 0.00003
323.15	0.99041 ± 0.00007	0.99232 ± 0.00007	0.99389 ± 0.00007
328.15	0.98804 ± 0.00007	0.98992 ± 0.00007	0.99152 ± 0.00007
333.15	0.98553 ± 0.00005	0.98742 ± 0.00005	0.98901 ± 0.00005
338.15	0.98286 ± 0.00008	0.98477 ± 0.00008	0.98636 ± 0.00008
343.15	0.98006 ± 0.00008	0.98192 ± 0.00008	0.98359 ± 0.00008
348.15	0.97712 ± 0.00005	0.97901 ± 0.00005	0.98065 ± 0.00006

$m_s / (\text{mol/kg})$	0.198491 ± 0.000005	0.249685 ± 0.000006	0.298452 ± 0.000007
$T / (\text{K})$	$\rho_s / (\text{g/cm}^3)$	$\rho_s / (\text{g/cm}^3)$	$\rho_s / (\text{g/cm}^3)$
288.15	1.00680 ± 0.00005	1.00778 ± 0.00005	1.00892 ± 0.00005
293.15	1.00578 ± 0.00008	1.00673 ± 0.00009	1.00784 ± 0.00009
298.15	1.00452 ± 0.00005	1.00544 ± 0.00005	1.00653 ± 0.00005
303.15	1.00303 ± 0.00009	1.00394 ± 0.00009	1.00501 ± 0.00009
308.15	1.00133 ± 0.00006	1.00223 ± 0.00007	1.00329 ± 0.00006
313.15	0.99947 ± 0.00003	1.00033 ± 0.00003	1.00138 ± 0.00003
318.15	0.99741 ± 0.00002	0.99827 ± 0.00003	0.99931 ± 0.00003
323.15	0.99520 ± 0.00006	0.99605 ± 0.00007	0.99708 ± 0.00007
328.15	0.99282 ± 0.00007	0.99366 ± 0.00007	0.99468 ± 0.00007
333.15	0.99031 ± 0.00005	0.99115 ± 0.00005	0.99216 ± 0.00005
338.15	0.98764 ± 0.00008	0.98849 ± 0.00008	0.98949 ± 0.00009
343.15	0.98486 ± 0.00008	0.98569 ± 0.00008	0.98669 ± 0.00008
348.15	0.98194 ± 0.00006	0.98276 ± 0.00006	0.98377 ± 0.00006

Tabla F.2. Densidades $\rho_s(T, m_s)$ con sus incertidumbres asociadas para las disoluciones acuosas de RIB medidos en el intervalo de temperatura (288.15 a 348.15) K.

$m_s / (\text{mol/kg})$	0.049997 ± 0.000002	0.099821 ± 0.000003	0.149841 ± 0.000005
$T / (\text{K})$	$\rho_s / (\text{g/cm}^3)$	$\rho_s / (\text{g/cm}^3)$	$\rho_s / (\text{g/cm}^3)$
288.15	1.00123 ± 0.00005	1.00345 ± 0.00003	1.00566 ± 0.00004
293.15	1.00002 ± 0.00003	1.00254 ± 0.00004	1.00467 ± 0.00003
298.15	0.99914 ± 0.00004	1.00138 ± 0.00005	1.00343 ± 0.00002
303.15	0.99769 ± 0.00006	0.99991 ± 0.00007	1.00197 ± 0.00002
308.15	0.99604 ± 0.00008	0.99827 ± 0.00004	1.00031 ± 0.00004
313.15	0.99421 ± 0.00007	0.99640 ± 0.00006	0.99847 ± 0.00005
318.15	0.99215 ± 0.00004	0.99431 ± 0.00006	0.99639 ± 0.00007
323.15	0.98999 ± 0.00005	0.99214 ± 0.00003	0.99419 ± 0.00007
328.15	0.98762 ± 0.00008	0.98974 ± 0.00002	0.99182 ± 0.00006
333.15	0.98511 ± 0.00009	0.98724 ± 0.00004	0.98931 ± 0.00008
338.15	0.98244 ± 0.00008	0.98459 ± 0.00005	0.98666 ± 0.00006
343.15	0.97964 ± 0.00007	0.98174 ± 0.00006	0.98389 ± 0.00005
348.15	0.97670 ± 0.00005	0.97883 ± 0.00007	0.98095 ± 0.00005

$m_s / (\text{mol/kg})$	0.199998 ± 0.000006	0.245712 ± 0.000007	0.296738 ± 0.000009
$T / (\text{K})$	$\rho_s / (\text{g/cm}^3)$	$\rho_s / (\text{g/cm}^3)$	$\rho_s / (\text{g/cm}^3)$
288.15	1.00695 ± 0.00006	1.00783 ± 0.00004	1.00872 ± 0.00007
293.15	1.00593 ± 0.00007	1.00678 ± 0.00005	1.00767 ± 0.00009
298.15	1.00467 ± 0.00006	1.00539 ± 0.00007	1.00636 ± 0.00008
303.15	1.00318 ± 0.00008	1.00431 ± 0.00008	1.00501 ± 0.00006
308.15	1.00148 ± 0.00005	1.00231 ± 0.00005	1.00382 ± 0.00005
313.15	0.99962 ± 0.00004	1.00040 ± 0.00004	1.00231 ± 0.00004
318.15	0.99756 ± 0.00003	0.99832 ± 0.00004	1.00035 ± 0.00005
323.15	0.99535 ± 0.00002	0.99670 ± 0.00003	0.99862 ± 0.00007
328.15	0.99297 ± 0.00003	0.99431 ± 0.00002	0.99651 ± 0.00006
333.15	0.99046 ± 0.00003	0.99210 ± 0.00004	0.99399 ± 0.00005
338.15	0.98779 ± 0.00004	0.98914 ± 0.00005	0.99132 ± 0.00003
343.15	0.98501 ± 0.00005	0.98674 ± 0.00007	0.98852 ± 0.00005
348.15	0.98209 ± 0.00006	0.98441 ± 0.00006	0.98660 ± 0.00008

Tabla F.3. Densidades $\rho_s(T, m_s)$ con sus incertidumbres asociadas para las disoluciones acuosas de DRIB medidos en el intervalo de temperatura (288.15 a 348.15) K.

$m_s / (\text{mol/kg})$	0.061519 ± 0.000002	0.125097 ± 0.000004	0.186538 ± 0.000006
$T / (\text{K})$	$\rho_s / (\text{g/cm}^3)$	$\rho_s / (\text{g/cm}^3)$	$\rho_s / (\text{g/cm}^3)$
288.15	1.00240 ± 0.00005	1.00468 ± 0.00004	1.00686 ± 0.00005
293.15	1.00147 ± 0.00008	1.00377 ± 0.00008	1.00587 ± 0.00009
298.15	1.00031 ± 0.00005	1.00261 ± 0.00005	1.00463 ± 0.00005
303.15	0.99886 ± 0.00009	1.00114 ± 0.00009	1.00317 ± 0.00009
308.15	0.99721 ± 0.00006	0.99950 ± 0.00006	1.00150 ± 0.00006
313.15	0.99538 ± 0.00003	0.99763 ± 0.00003	0.99967 ± 0.00003
318.15	0.99332 ± 0.00002	0.99554 ± 0.00002	0.99759 ± 0.00003
323.15	0.99116 ± 0.00007	0.99337 ± 0.00007	0.99489 ± 0.00007
328.15	0.98879 ± 0.00007	0.99097 ± 0.00007	0.99239 ± 0.00007
333.15	0.98628 ± 0.00005	0.98829 ± 0.00005	0.99051 ± 0.00005
338.15	0.98361 ± 0.00008	0.98582 ± 0.00008	0.98786 ± 0.00008
343.15	0.98081 ± 0.00008	0.98297 ± 0.00008	0.98509 ± 0.00008
348.15	0.97787 ± 0.00005	0.98006 ± 0.00005	0.98215 ± 0.00006

$m_s / (\text{mol/kg})$	0.242449 ± 0.000007	0.308765 ± 0.000008	0.363606 ± 0.000009
$T / (\text{K})$	$\rho_s / (\text{g/cm}^3)$	$\rho_s / (\text{g/cm}^3)$	$\rho_s / (\text{g/cm}^3)$
288.15	1.00830 ± 0.00004	1.00978 ± 0.00003	1.01122 ± 0.00005
293.15	1.00728 ± 0.00003	1.00873 ± 0.00004	1.01014 ± 0.00004
298.15	1.00602 ± 0.00004	1.00744 ± 0.00003	1.00883 ± 0.00007
303.15	1.00453 ± 0.00007	1.00594 ± 0.00005	1.00731 ± 0.00008
308.15	1.00283 ± 0.00004	1.00423 ± 0.00007	1.00559 ± 0.00006
313.15	1.00097 ± 0.00006	1.00233 ± 0.00006	1.00368 ± 0.00006
318.15	0.99891 ± 0.00005	1.00027 ± 0.00004	1.00161 ± 0.00003
323.15	0.99670 ± 0.00008	0.99805 ± 0.00002	0.99938 ± 0.00003
328.15	0.99432 ± 0.00007	0.99566 ± 0.00003	0.99698 ± 0.00004
333.15	0.99181 ± 0.00003	0.99315 ± 0.00005	0.99446 ± 0.00007
338.15	0.98914 ± 0.00004	0.99049 ± 0.00007	0.99179 ± 0.00008
343.15	0.98636 ± 0.00002	0.98769 ± 0.00007	0.98899 ± 0.00006
348.15	0.98344 ± 0.00005	0.98476 ± 0.00008	0.98607 ± 0.00004

Tabla F.4. Densidades $\rho_s(T, m_s)$ con sus incertidumbres asociadas para las disoluciones acuosas de MeRIB medidos en el intervalo de temperatura (288.15 a 348.15) K.

$m_s / (\text{mol/kg})$	0.042755 ± 0.000001	0.082423 ± 0.000002	0.122327 ± 0.000003
$T / (\text{K})$	$\rho_s / (\text{g/cm}^3)$	$\rho_s / (\text{g/cm}^3)$	$\rho_s / (\text{g/cm}^3)$
288.15	1.00055 ± 0.00002	1.00263 ± 0.00005	1.00416 ± 0.00003
293.15	0.99962 ± 0.00003	1.00172 ± 0.00005	1.00317 ± 0.00008
298.15	0.99846 ± 0.00005	1.00056 ± 0.00006	1.00193 ± 0.00007
303.15	0.99701 ± 0.00006	0.99909 ± 0.00008	1.00047 ± 0.00009
308.15	0.99550 ± 0.00004	0.99745 ± 0.00007	0.99890 ± 0.00007
313.15	0.99376 ± 0.00004	0.99558 ± 0.00004	0.99697 ± 0.00005
318.15	0.99147 ± 0.00003	0.99349 ± 0.00004	0.99489 ± 0.00004
323.15	0.98931 ± 0.00005	0.99132 ± 0.00003	0.99268 ± 0.00004
328.15	0.98694 ± 0.00007	0.98892 ± 0.00003	0.99033 ± 0.00007
333.15	0.98443 ± 0.00006	0.98642 ± 0.00006	0.98782 ± 0.00006
338.15	0.98176 ± 0.00007	0.98377 ± 0.00007	0.98515 ± 0.00004
343.15	0.97896 ± 0.00008	0.98092 ± 0.00008	0.98238 ± 0.00006
348.15	0.97602 ± 0.00006	0.97801 ± 0.00004	0.97945 ± 0.00007

$m_s / (\text{mol/kg})$	0.165177 ± 0.000003	0.204199 ± 0.000005
$T / (\text{K})$	$\rho_s / (\text{g/cm}^3)$	$\rho_s / (\text{g/cm}^3)$
288.15	1.00530 ± 0.00005	1.00629 ± 0.00005
293.15	1.00428 ± 0.00008	1.00523 ± 0.00009
298.15	1.00302 ± 0.00005	1.00424 ± 0.00005
303.15	1.00153 ± 0.00009	1.00244 ± 0.00009
308.15	0.99988 ± 0.00006	1.00083 ± 0.00007
313.15	0.99797 ± 0.00003	0.99888 ± 0.00003
318.15	0.99590 ± 0.00002	0.99677 ± 0.00003
323.15	0.99370 ± 0.00006	0.99455 ± 0.00007
328.15	0.99132 ± 0.00007	0.99216 ± 0.00007
333.15	0.98881 ± 0.00005	0.98965 ± 0.00005
338.15	0.98614 ± 0.00008	0.98699 ± 0.00008
343.15	0.98336 ± 0.00008	0.98418 ± 0.00008
348.15	0.98044 ± 0.00006	0.98126 ± 0.00006

Tabla F.5. Densidades $\rho_s(T, m_s)$ con sus incertidumbres asociadas para las disoluciones acuosas de GLU medidos en el intervalo de temperatura (288.15 a 348.15) K.

$m_s / (\text{mol/kg})$	0.050001 \pm 0.000007	0.099978 \pm 0.000004	0.143548 \pm 0.000002
$T / (\text{K})$	$\rho_s / (\text{g/cm}^3)$	$\rho_s / (\text{g/cm}^3)$	$\rho_s / (\text{g/cm}^3)$
288.15	1.00250 \pm 0.00004	1.00590 \pm 0.00005	1.00915 \pm 0.00005
293.15	1.00154 \pm 0.00009	1.00506 \pm 0.00008	1.00839 \pm 0.00009
298.15	1.00040 \pm 0.00003	1.00394 \pm 0.00003	1.00711 \pm 0.00004
303.15	0.99902 \pm 0.00009	1.00254 \pm 0.00009	1.00564 \pm 0.00009
308.15	0.99740 \pm 0.00006	1.00091 \pm 0.00006	1.00401 \pm 0.00006
313.15	0.99560 \pm 0.00003	0.99907 \pm 0.00003	1.00219 \pm 0.00004
318.15	0.99355 \pm 0.00002	0.99699 \pm 0.00003	1.00020 \pm 0.00003
323.15	0.99141 \pm 0.00007	0.99481 \pm 0.00007	0.99803 \pm 0.00007
328.15	0.98905 \pm 0.00007	0.99243 \pm 0.00008	0.99569 \pm 0.00008
333.15	0.98652 \pm 0.00005	0.98989 \pm 0.00005	0.99318 \pm 0.00005
338.15	0.98387 \pm 0.00008	0.98721 \pm 0.00008	0.99049 \pm 0.00009
343.15	0.98105 \pm 0.00008	0.98438 \pm 0.00008	0.98753 \pm 0.00009
348.15	0.97810 \pm 0.00005	0.98141 \pm 0.00005	0.98459 \pm 0.00006

$m_s / (\text{mol/kg})$	0.200036 \pm 0.000004	0.251724 \pm 0.000004	0.299969 \pm 0.000004
$T / (\text{K})$	$\rho_s / (\text{g/cm}^3)$	$\rho_s / (\text{g/cm}^3)$	$\rho_s / (\text{g/cm}^3)$
288.15	1.01238 \pm 0.00007	1.01602 \pm 0.00006	1.01914 \pm 0.00007
293.15	1.01165 \pm 0.00009	1.01487 \pm 0.00010	1.01798 \pm 0.00010
298.15	1.01058 \pm 0.00005	1.01354 \pm 0.00004	1.01671 \pm 0.00005
303.15	1.00920 \pm 0.00010	1.01204 \pm 0.00011	1.01510 \pm 0.00011
308.15	1.00757 \pm 0.00009	1.01038 \pm 0.00008	1.01350 \pm 0.00009
313.15	1.00572 \pm 0.00004	1.00853 \pm 0.00004	1.01158 \pm 0.00005
318.15	1.00359 \pm 0.00004	1.00651 \pm 0.00003	1.00956 \pm 0.00003
323.15	1.00138 \pm 0.00008	1.00432 \pm 0.00008	1.00739 \pm 0.00009
328.15	0.99899 \pm 0.00009	1.00196 \pm 0.00009	1.00500 \pm 0.00009
333.15	0.99640 \pm 0.00005	0.99942 \pm 0.00006	1.00244 \pm 0.00006
338.15	0.99369 \pm 0.00009	0.99672 \pm 0.00010	0.99973 \pm 0.00010
343.15	0.99084 \pm 0.00009	0.99385 \pm 0.00009	0.99685 \pm 0.00010
348.15	0.98780 \pm 0.00007	0.99079 \pm 0.00006	0.99379 \pm 0.00007

Tabla F.6. Densidades $\rho_s(T, m_s)$ con sus incertidumbres asociadas para las disoluciones acuosas de DGLU medidos en el intervalo de temperatura (288.15 a 348.15) K.

$m_s / (\text{mol/kg})$	0.051631 ± 0.000002	0.100896 ± 0.000003	0.144582 ± 0.000004
$T / (\text{K})$	$\rho_s / (\text{g/cm}^3)$	$\rho_s / (\text{g/cm}^3)$	$\rho_s / (\text{g/cm}^3)$
288.15	1.00201 ± 0.00005	1.00403 ± 0.00004	1.00557 ± 0.00005
293.15	1.00109 ± 0.00008	1.00303 ± 0.00008	1.00455 ± 0.00009
298.15	0.99988 ± 0.00005	1.00187 ± 0.00005	1.00329 ± 0.00005
303.15	0.99843 ± 0.00009	1.00041 ± 0.00009	1.00179 ± 0.00009
308.15	0.99677 ± 0.00006	0.99867 ± 0.00006	1.00005 ± 0.00006
313.15	0.99492 ± 0.00003	0.99681 ± 0.00003	0.99820 ± 0.00003
318.15	0.99281 ± 0.00002	0.99471 ± 0.00002	0.99605 ± 0.00003
323.15	0.99064 ± 0.00007	0.99248 ± 0.00007	0.99379 ± 0.00007
328.15	0.98825 ± 0.00007	0.99005 ± 0.00007	0.99131 ± 0.00007
333.15	0.98571 ± 0.00005	0.98752 ± 0.00005	0.98884 ± 0.00005
338.15	0.98303 ± 0.00008	0.98488 ± 0.00008	0.98618 ± 0.00008
343.15	0.98020 ± 0.00008	0.98201 ± 0.00008	0.98336 ± 0.00008
348.15	0.97724 ± 0.00005	0.97908 ± 0.00005	0.98045 ± 0.00006

$m_s / (\text{mol/kg})$	0.201924 ± 0.000006	0.246766 ± 0.000007	0.300921 ± 0.000009
$T / (\text{K})$	$\rho_s / (\text{g/cm}^3)$	$\rho_s / (\text{g/cm}^3)$	$\rho_s / (\text{g/cm}^3)$
288.15	1.00687 ± 0.00005	1.00769 ± 0.00005	1.00828 ± 0.00005
293.15	1.00583 ± 0.00008	1.00661 ± 0.00009	1.00719 ± 0.00009
298.15	1.00470 ± 0.00005	1.00537 ± 0.00005	1.00567 ± 0.00005
303.15	1.00328 ± 0.00009	1.00411 ± 0.00009	1.00427 ± 0.00009
308.15	1.00141 ± 0.00006	1.00226 ± 0.00007	1.00251 ± 0.00006
313.15	0.99960 ± 0.00003	1.00033 ± 0.00003	1.00072 ± 0.00003
318.15	0.99737 ± 0.00002	0.99821 ± 0.00003	0.99822 ± 0.00003
323.15	0.99498 ± 0.00006	0.99591 ± 0.00007	0.99606 ± 0.00007
328.15	0.99256 ± 0.00007	0.99327 ± 0.00007	0.99361 ± 0.00007
333.15	0.99005 ± 0.00005	0.99076 ± 0.00005	0.99076 ± 0.00005
338.15	0.98733 ± 0.00008	0.98813 ± 0.00008	0.98807 ± 0.00008
343.15	0.98456 ± 0.00008	0.98534 ± 0.00008	0.98542 ± 0.00008
348.15	0.98169 ± 0.00006	0.98247 ± 0.00006	0.98235 ± 0.00006

Tabla F.7. Densidades $\rho_s(T, m_s)$ con sus incertidumbres asociadas para las disoluciones acuosas de MAN medidos en el intervalo de temperatura (288.15 a 348.15) K.

$m_s / (\text{mol/kg})$	0.049983 \pm 0.000001	0.099934 \pm 0.000001	0.149996 \pm 0.000002
$T / (\text{K})$	$\rho_s / (\text{g/cm}^3)$	$\rho_s / (\text{g/cm}^3)$	$\rho_s / (\text{g/cm}^3)$
288.15	1.00256 \pm 0.00005	1.00558 \pm 0.00004	1.00814 \pm 0.00005
293.15	1.00161 \pm 0.00008	1.00458 \pm 0.00008	1.00712 \pm 0.00009
298.15	1.00041 \pm 0.00005	1.00333 \pm 0.00005	1.00585 \pm 0.00005
303.15	0.99897 \pm 0.00009	1.00185 \pm 0.00009	1.00436 \pm 0.00010
308.15	0.99731 \pm 0.00006	1.00015 \pm 0.00007	1.00260 \pm 0.00006
313.15	0.99545 \pm 0.00003	0.99825 \pm 0.00003	1.00068 \pm 0.00003
318.15	0.99337 \pm 0.00002	0.99614 \pm 0.00002	0.99853 \pm 0.00003
323.15	0.99119 \pm 0.00007	0.99394 \pm 0.00007	0.99629 \pm 0.00007
328.15	0.98881 \pm 0.00007	0.99152 \pm 0.00007	0.99383 \pm 0.00007
333.15	0.98629 \pm 0.00005	0.98896 \pm 0.00005	0.99125 \pm 0.00005
338.15	0.98361 \pm 0.00008	0.98625 \pm 0.00008	0.98852 \pm 0.00008
343.15	0.98079 \pm 0.00008	0.98340 \pm 0.00008	0.98562 \pm 0.00008
348.15	0.97783 \pm 0.00005	0.98040 \pm 0.00006	0.98260 \pm 0.00006

$m_s / (\text{mol/kg})$	0.199814 \pm 0.000003	0.250035 \pm 0.000003	0.298651 \pm 0.000004
$T / (\text{K})$	$\rho_s / (\text{g/cm}^3)$	$\rho_s / (\text{g/cm}^3)$	$\rho_s / (\text{g/cm}^3)$
288.15	1.01009 \pm 0.00005	1.01204 \pm 0.00005	1.01354 \pm 0.00005
293.15	1.00911 \pm 0.00009	1.01100 \pm 0.00009	1.01242 \pm 0.00009
298.15	1.00783 \pm 0.00005	1.00968 \pm 0.00005	1.01102 \pm 0.00005
303.15	1.00630 \pm 0.00010	1.00812 \pm 0.00010	1.00949 \pm 0.00010
308.15	1.00453 \pm 0.00007	1.00633 \pm 0.00007	1.00767 \pm 0.00007
313.15	1.00258 \pm 0.00003	1.00433 \pm 0.00003	1.00564 \pm 0.00004
318.15	1.00043 \pm 0.00003	1.00213 \pm 0.00003	1.00343 \pm 0.00003
323.15	0.99816 \pm 0.00007	0.99981 \pm 0.00007	1.00107 \pm 0.00007
328.15	0.99568 \pm 0.00008	0.99734 \pm 0.00008	0.99860 \pm 0.00008
333.15	0.99304 \pm 0.00005	0.99466 \pm 0.00005	0.99589 \pm 0.00005
338.15	0.99031 \pm 0.00009	0.99192 \pm 0.00009	0.99307 \pm 0.00009
343.15	0.98736 \pm 0.00009	0.98893 \pm 0.00009	0.99013 \pm 0.00008
348.15	0.98434 \pm 0.00006	0.98591 \pm 0.00006	0.98703 \pm 0.00006

Tabla F.8. Densidades $\rho_s(T, m_s)$ con sus incertidumbres asociadas para las disoluciones acuosas de FRU medidos en el intervalo de temperatura (288.15 a 348.15) K.

$m_s / (\text{mol/kg})$	0.051177 ± 0.000001	0.099769 ± 0.000002	0.150461 ± 0.000002
$T / (\text{K})$	$\rho_s / (\text{g/cm}^3)$	$\rho_s / (\text{g/cm}^3)$	$\rho_s / (\text{g/cm}^3)$
288.15	1.00270 ± 0.00004	1.00561 ± 0.00005	1.00945 ± 0.00005
293.15	1.00174 ± 0.00005	1.00485 ± 0.00006	1.00870 ± 0.00009
298.15	1.00061 ± 0.00006	1.00364 ± 0.00005	1.00741 ± 0.00004
303.15	0.99922 ± 0.00009	1.00225 ± 0.00004	1.00595 ± 0.00009
308.15	0.99759 ± 0.00008	1.00061 ± 0.00003	1.00430 ± 0.00006
313.15	0.99580 ± 0.00005	0.99887 ± 0.00004	1.00248 ± 0.00004
318.15	0.99375 ± 0.00004	0.99669 ± 0.00007	1.00050 ± 0.00003
323.15	0.99161 ± 0.00006	0.99451 ± 0.00006	0.99833 ± 0.00007
328.15	0.98926 ± 0.00006	0.99213 ± 0.00007	0.99599 ± 0.00008
333.15	0.98671 ± 0.00005	0.98960 ± 0.00006	0.99348 ± 0.00005
338.15	0.98406 ± 0.00007	0.98690 ± 0.00004	0.99079 ± 0.00009
343.15	0.98125 ± 0.00009	0.98407 ± 0.00005	0.98784 ± 0.00009
348.15	0.97831 ± 0.00008	0.98111 ± 0.00007	0.98489 ± 0.00006

$m_s / (\text{mol/kg})$	0.198745 ± 0.000003	0.250515 ± 0.000004
$T / (\text{K})$	$\rho_s / (\text{g/cm}^3)$	$\rho_s / (\text{g/cm}^3)$
288.15	1.01208 ± 0.00005	1.01582 ± 0.00006
293.15	1.01135 ± 0.00008	1.01467 ± 0.00009
298.15	1.01028 ± 0.00006	1.01336 ± 0.00004
303.15	1.00890 ± 0.00009	1.01184 ± 0.00009
308.15	1.00727 ± 0.00009	1.01017 ± 0.00008
313.15	1.00542 ± 0.00005	1.00832 ± 0.00004
318.15	1.00329 ± 0.00003	1.00630 ± 0.00005
323.15	1.00108 ± 0.00007	1.00413 ± 0.00008
328.15	0.99870 ± 0.00008	1.00175 ± 0.00009
333.15	0.99611 ± 0.00006	0.99922 ± 0.00006
338.15	0.99338 ± 0.00008	0.99651 ± 0.00009
343.15	0.99055 ± 0.00009	0.99366 ± 0.00008
348.15	0.98749 ± 0.00008	0.99058 ± 0.00008

Tabla F.9. Densidades $\rho_s(T, m_s)$ con sus incertidumbres asociadas para las disoluciones acuosas de MeGLU medidos en el intervalo de temperatura (288.15 a 348.15) K.

$m_s / (\text{mol/kg})$	0.050226 ± 0.000001	0.100167 ± 0.000001	0.139043 ± 0.000002
$T / (\text{K})$	$\rho_s / (\text{g/cm}^3)$	$\rho_s / (\text{g/cm}^3)$	$\rho_s / (\text{g/cm}^3)$
288.15	1.00325 ± 0.00005	1.00684 ± 0.00004	1.00900 ± 0.00005
293.15	1.00230 ± 0.00008	1.00586 ± 0.00009	1.00799 ± 0.00009
298.15	1.00110 ± 0.00005	1.00460 ± 0.00005	1.00672 ± 0.00005
303.15	0.99965 ± 0.00009	1.00312 ± 0.00009	1.00523 ± 0.00009
308.15	0.99800 ± 0.00006	1.00142 ± 0.00007	1.00349 ± 0.00007
313.15	0.99613 ± 0.00003	0.99953 ± 0.00003	1.00159 ± 0.00003
318.15	0.99404 ± 0.00002	0.99740 ± 0.00003	0.99942 ± 0.00003
323.15	0.99186 ± 0.00007	0.99518 ± 0.00007	0.99718 ± 0.00007
328.15	0.98947 ± 0.00007	0.99277 ± 0.00007	0.99473 ± 0.00007
333.15	0.98692 ± 0.00005	0.99020 ± 0.00005	0.99216 ± 0.00005
338.15	0.98423 ± 0.00008	0.98749 ± 0.00008	0.98951 ± 0.00008
343.15	0.98140 ± 0.00008	0.98464 ± 0.00008	0.98672 ± 0.00008
348.15	0.97843 ± 0.00005	0.98163 ± 0.00006	0.98376 ± 0.00006

$m_s / (\text{mol/kg})$	0.185021 ± 0.000002	0.231659 ± 0.000003	0.279608 ± 0.000003
$T / (\text{K})$	$\rho_s / (\text{g/cm}^3)$	$\rho_s / (\text{g/cm}^3)$	$\rho_s / (\text{g/cm}^3)$
288.15	1.01174 ± 0.00005	1.01356 ± 0.00005	1.01542 ± 0.00005
293.15	1.01067 ± 0.00009	1.01247 ± 0.00009	1.01433 ± 0.00009
298.15	1.00946 ± 0.00005	1.01124 ± 0.00005	1.01286 ± 0.00006
303.15	1.00804 ± 0.00009	1.00984 ± 0.00009	1.01147 ± 0.00009
308.15	1.00620 ± 0.00007	1.00810 ± 0.00007	1.00969 ± 0.00007
313.15	1.00433 ± 0.00003	1.00615 ± 0.00004	1.00786 ± 0.00004
318.15	1.00207 ± 0.00003	1.00402 ± 0.00003	1.00572 ± 0.00003
323.15	0.99976 ± 0.00007	1.00166 ± 0.00007	1.00311 ± 0.00008
328.15	0.99730 ± 0.00008	0.99906 ± 0.00008	1.00056 ± 0.00008
333.15	0.99475 ± 0.00005	0.99643 ± 0.00005	0.99767 ± 0.00006
338.15	0.99200 ± 0.00009	0.99380 ± 0.00009	0.99507 ± 0.00009
343.15	0.98924 ± 0.00009	0.99104 ± 0.00009	0.99226 ± 0.00009
348.15	0.98633 ± 0.00006	0.98816 ± 0.00006	0.98917 ± 0.00006

Tabla F.10. Densidades $\rho_s(T, m_s)$ con sus incertidumbres asociadas para las disoluciones acuosas de MALT medidos en el intervalo de temperatura (288.15 a 348.15) K.

$m_s / (\text{mol/kg})$	0.050661 ± 0.000002	0.099613 ± 0.000003	0.146942 ± 0.000004
$T / (\text{K})$	$\rho_s / (\text{g/cm}^3)$	$\rho_s / (\text{g/cm}^3)$	$\rho_s / (\text{g/cm}^3)$
288.15	1.00761 ± 0.00005	1.01545 ± 0.00005	1.02427 ± 0.00006
293.15	1.00656 ± 0.00009	1.01437 ± 0.00009	1.02284 ± 0.00009
298.15	1.00527 ± 0.00005	1.01305 ± 0.00006	1.02130 ± 0.00007
303.15	1.00377 ± 0.00009	1.01145 ± 0.00009	1.01954 ± 0.00008
308.15	1.00206 ± 0.00006	1.00991 ± 0.00008	1.01791 ± 0.00009
313.15	1.00018 ± 0.00003	1.00784 ± 0.00004	1.01560 ± 0.00004
318.15	0.99810 ± 0.00003	1.00571 ± 0.00003	1.01338 ± 0.00003
323.15	0.99589 ± 0.00007	1.00350 ± 0.00008	1.01105 ± 0.00009
328.15	0.99349 ± 0.00007	1.00109 ± 0.00008	1.00850 ± 0.00009
333.15	0.99097 ± 0.00005	0.99856 ± 0.00006	1.00587 ± 0.00007
338.15	0.98833 ± 0.00009	0.99608 ± 0.00009	1.00338 ± 0.00009
343.15	0.98551 ± 0.00008	0.99320 ± 0.00009	1.00047 ± 0.00009
348.15	0.98261 ± 0.00006	0.99035 ± 0.00006	0.99753 ± 0.00008

$m_s / (\text{mol/kg})$	0.199169 ± 0.000006	0.248997 ± 0.000006
$T / (\text{K})$	$\rho_s / (\text{g/cm}^3)$	$\rho_s / (\text{g/cm}^3)$
288.15	1.03182 ± 0.00008	1.03831 ± 0.00009
293.15	1.03024 ± 0.00009	1.03660 ± 0.00009
298.15	1.02852 ± 0.00008	1.03458 ± 0.00009
303.15	1.02662 ± 0.00009	1.03260 ± 0.00008
308.15	1.02496 ± 0.00009	1.03101 ± 0.00009
313.15	1.02234 ± 0.00005	1.02813 ± 0.00006
318.15	1.02014 ± 0.00004	1.02570 ± 0.00005
323.15	1.01771 ± 0.00009	1.02326 ± 0.00008
328.15	1.01506 ± 0.00009	1.02050 ± 0.00009
333.15	1.01246 ± 0.00008	1.01781 ± 0.00009
338.15	1.00998 ± 0.00008	1.01532 ± 0.00009
343.15	1.00700 ± 0.00009	1.01242 ± 0.00008
348.15	1.00412 ± 0.00009	1.00942 ± 0.00009

APÉNDICE G

CAPACIDADES TÉRMICAS ISOBÁRICAS MOLARES DE LAS DISOLUCIONES ACUOSAS DE LOS SACÁRIDOS

Tabla G.1. Capacidades térmicas isobáricas molares $C_{p,m,s}(T,m_s)$ con sus incertidumbres asociadas para las disoluciones acuosas de XIL medidas en el intervalo de temperatura (288.15 a 348.15) K.

$m_s / (\text{mol/kg})$	0.050139 ± 0.000001	0.100003 ± 0.000002	0.149544 ± 0.000006
$T / (\text{K})$	$C_{p,m,s} / (\text{J/K mol})$	$C_{p,m,s} / (\text{J/K mol})$	$C_{p,m,s} / (\text{J/K mol})$
288.15	75.658 ± 0.005	75.903 ± 0.005	76.378 ± 0.005
293.15	75.595 ± 0.007	75.857 ± 0.004	76.353 ± 0.007
298.15	75.555 ± 0.005	75.829 ± 0.003	76.343 ± 0.005
303.15	75.535 ± 0.007	75.821 ± 0.004	76.343 ± 0.008
308.15	75.530 ± 0.006	75.825 ± 0.004	76.356 ± 0.006
313.15	75.536 ± 0.004	75.840 ± 0.005	76.376 ± 0.004
318.15	75.554 ± 0.004	75.866 ± 0.006	76.407 ± 0.004
323.15	75.582 ± 0.006	75.899 ± 0.004	76.449 ± 0.006
328.15	75.620 ± 0.006	75.946 ± 0.006	76.499 ± 0.006
333.15	75.666 ± 0.005	75.994 ± 0.004	76.553 ± 0.005
338.15	75.721 ± 0.007	76.055 ± 0.005	76.617 ± 0.007
343.15	75.783 ± 0.007	76.122 ± 0.008	76.683 ± 0.007
348.15	75.852 ± 0.005	76.193 ± 0.003	76.761 ± 0.006

$m_s / (\text{mol/kg})$	0.198491 ± 0.000005	0.249685 ± 0.000006	0.298452 ± 0.000007
$T / (\text{K})$	$C_{p,m,s} / (\text{J/K mol})$	$C_{p,m,s} / (\text{J/K mol})$	$C_{p,m,s} / (\text{J/K mol})$
288.15	76.449 ± 0.005	76.803 ± 0.005	77.097 ± 0.005
293.15	76.442 ± 0.007	76.809 ± 0.008	77.124 ± 0.008
298.15	76.443 ± 0.005	76.824 ± 0.005	77.153 ± 0.005
303.15	76.455 ± 0.008	76.845 ± 0.008	77.185 ± 0.008
308.15	76.479 ± 0.006	76.876 ± 0.006	77.234 ± 0.006
313.15	76.507 ± 0.004	76.914 ± 0.004	77.271 ± 0.004
318.15	76.541 ± 0.004	76.954 ± 0.004	77.317 ± 0.004
323.15	76.589 ± 0.006	77.007 ± 0.006	77.376 ± 0.006
328.15	76.645 ± 0.007	77.067 ± 0.007	77.441 ± 0.007
333.15	76.704 ± 0.005	77.129 ± 0.005	77.509 ± 0.005
338.15	76.774 ± 0.007	77.201 ± 0.007	77.586 ± 0.008
343.15	76.846 ± 0.007	77.278 ± 0.007	77.666 ± 0.007
348.15	76.925 ± 0.006	77.362 ± 0.006	77.753 ± 0.006

Tabla G.2. Capacidades térmicas isobáricas molares $C_{p,m,s}(T,m_s)$ con sus incertidumbres asociadas para las disoluciones acuosas de RIB medidas en el intervalo de temperatura (288.15 a 348.15) K.

m_s / (mol/kg)	0.049997 ± 0.000002	0.099821 ± 0.000003	0.149841 ± 0.000005
T / (K)	$C_{p,m,s}$ / (J/K mol)	$C_{p,m,s}$ / (J/K mol)	$C_{p,m,s}$ / (J/K mol)
288.15	75.753 ± 0.005	76.107 ± 0.006	76.480 ± 0.005
293.15	75.703 ± 0.007	76.082 ± 0.002	76.488 ± 0.007
298.15	75.664 ± 0.005	76.059 ± 0.008	76.480 ± 0.005
303.15	75.642 ± 0.007	76.042 ± 0.006	76.472 ± 0.008
308.15	75.634 ± 0.006	76.040 ± 0.009	76.475 ± 0.006
313.15	75.637 ± 0.004	76.047 ± 0.005	76.486 ± 0.004
318.15	75.653 ± 0.004	76.066 ± 0.007	76.509 ± 0.004
323.15	75.679 ± 0.006	76.097 ± 0.009	76.545 ± 0.006
328.15	75.716 ± 0.006	76.140 ± 0.001	76.589 ± 0.006
333.15	75.760 ± 0.005	76.186 ± 0.001	76.638 ± 0.005
338.15	75.815 ± 0.007	76.246 ± 0.004	76.698 ± 0.007
343.15	75.875 ± 0.007	76.310 ± 0.008	76.759 ± 0.007
348.15	75.943 ± 0.005	76.382 ± 0.007	76.832 ± 0.006

m_s / (mol/kg)	0.199998 ± 0.000006	0.245712 ± 0.000007	0.296738 ± 0.000009
T / (K)	$C_{p,m,s}$ / (J/K mol)	$C_{p,m,s}$ / (J/K mol)	$C_{p,m,s}$ / (J/K mol)
288.15	76.883 ± 0.005	77.311 ± 0.005	77.755 ± 0.005
293.15	76.913 ± 0.007	77.369 ± 0.008	77.832 ± 0.008
298.15	76.920 ± 0.005	77.391 ± 0.005	77.863 ± 0.005
303.15	76.922 ± 0.008	77.400 ± 0.008	77.878 ± 0.008
308.15	76.932 ± 0.006	77.414 ± 0.006	77.897 ± 0.006
313.15	76.948 ± 0.004	77.437 ± 0.004	77.924 ± 0.004
318.15	76.974 ± 0.004	77.466 ± 0.004	77.957 ± 0.004
323.15	77.014 ± 0.006	77.510 ± 0.006	78.006 ± 0.006
328.15	77.062 ± 0.007	77.562 ± 0.007	78.061 ± 0.007
333.15	77.113 ± 0.005	77.614 ± 0.005	78.119 ± 0.005
338.15	77.176 ± 0.007	77.681 ± 0.007	78.187 ± 0.008
343.15	77.241 ± 0.007	77.751 ± 0.007	78.258 ± 0.007
348.15	77.314 ± 0.006	77.827 ± 0.006	78.336 ± 0.006

Tabla G.3. Capacidades térmicas isobáricas molares $C_{p,m,s}(T,m_s)$ con sus incertidumbres asociadas para las disoluciones acuosas de DRIB medidas en el intervalo de temperatura (288.15 a 348.15) K.

$m_s / (\text{mol/kg})$	0.061519 ± 0.000002	0.125097 ± 0.000004	0.186538 ± 0.000006
$T / (\text{K})$	$C_{p,m,s} / (\text{J/K mol})$	$C_{p,m,s} / (\text{J/K mol})$	$C_{p,m,s} / (\text{J/K mol})$
288.15	75.703 ± 0.004	75.987 ± 0.002	76.346 ± 0.004
293.15	75.644 ± 0.006	75.958 ± 0.005	76.337 ± 0.007
298.15	75.605 ± 0.004	75.936 ± 0.005	76.324 ± 0.004
303.15	75.586 ± 0.007	75.925 ± 0.004	76.322 ± 0.007
308.15	75.582 ± 0.005	75.930 ± 0.004	76.334 ± 0.005
313.15	75.588 ± 0.003	75.943 ± 0.003	76.353 ± 0.003
318.15	75.606 ± 0.002	75.969 ± 0.009	76.384 ± 0.002
323.15	75.635 ± 0.005	76.005 ± 0.002	76.426 ± 0.005
328.15	75.675 ± 0.005	76.053 ± 0.005	76.476 ± 0.005
333.15	75.721 ± 0.004	76.103 ± 0.008	76.531 ± 0.004
338.15	75.777 ± 0.006	76.168 ± 0.005	76.596 ± 0.006
343.15	75.840 ± 0.006	76.237 ± 0.007	76.664 ± 0.006
348.15	75.910 ± 0.004	76.315 ± 0.002	76.744 ± 0.004

$m_s / (\text{mol/kg})$	0.242449 ± 0.000007	0.308765 ± 0.000008	0.363606 ± 0.000009
$T / (\text{K})$	$C_{p,m,s} / (\text{J/K mol})$	$C_{p,m,s} / (\text{J/K mol})$	$C_{p,m,s} / (\text{J/K mol})$
288.15	76.650 ± 0.004	77.061 ± 0.004	77.363 ± 0.004
293.15	76.680 ± 0.007	77.105 ± 0.007	77.428 ± 0.007
298.15	76.676 ± 0.004	77.119 ± 0.004	77.452 ± 0.004
303.15	76.681 ± 0.007	77.138 ± 0.007	77.479 ± 0.007
308.15	76.699 ± 0.005	77.167 ± 0.005	77.515 ± 0.005
313.15	76.724 ± 0.003	77.204 ± 0.003	77.559 ± 0.003
318.15	76.759 ± 0.002	77.245 ± 0.002	77.605 ± 0.002
323.15	76.806 ± 0.005	77.300 ± 0.005	77.666 ± 0.005
328.15	76.860 ± 0.006	77.362 ± 0.006	77.733 ± 0.006
333.15	76.918 ± 0.004	77.426 ± 0.004	77.802 ± 0.004
338.15	76.987 ± 0.007	77.500 ± 0.006	77.880 ± 0.007
343.15	77.059 ± 0.007	77.580 ± 0.007	77.963 ± 0.006
348.15	77.139 ± 0.005	77.668 ± 0.005	78.055 ± 0.005

Tabla G.4. Capacidades térmicas isobáricas molares $C_{p,m,s}(T,m_s)$ con sus incertidumbres asociadas para las disoluciones acuosas de MeRIB medidas en el intervalo de temperatura (288.15 a 348.15) K.

$m_s / (\text{mol/kg})$	0.042755 ± 0.000001	0.082423 ± 0.000002	0.122327 ± 0.000003
$T / (\text{K})$	$C_{p,m,s} / (\text{J/K mol})$	$C_{p,m,s} / (\text{J/K mol})$	$C_{p,m,s} / (\text{J/K mol})$
288.15	75.638 ± 0.004	75.836 ± 0.003	76.071 ± 0.004
293.15	75.568 ± 0.006	75.774 ± 0.006	76.020 ± 0.007
298.15	75.523 ± 0.004	75.740 ± 0.002	75.993 ± 0.004
303.15	75.499 ± 0.007	75.722 ± 0.002	75.979 ± 0.007
308.15	75.491 ± 0.005	75.719 ± 0.001	75.981 ± 0.005
313.15	75.493 ± 0.003	75.726 ± 0.004	75.990 ± 0.003
318.15	75.509 ± 0.002	75.746 ± 0.005	76.012 ± 0.002
323.15	75.534 ± 0.005	75.774 ± 0.004	76.046 ± 0.005
328.15	75.571 ± 0.005	75.817 ± 0.004	76.087 ± 0.005
333.15	75.614 ± 0.004	75.861 ± 0.003	76.133 ± 0.004
338.15	75.668 ± 0.006	75.912 ± 0.003	76.189 ± 0.006
343.15	75.727 ± 0.006	75.973 ± 0.004	76.249 ± 0.006
348.15	75.794 ± 0.004	76.041 ± 0.007	76.319 ± 0.004

$m_s / (\text{mol/kg})$	0.165177 ± 0.000003	0.204199 ± 0.000005
$T / (\text{K})$	$C_{p,m,s} / (\text{J/K mol})$	$C_{p,m,s} / (\text{J/K mol})$
288.15	76.335 ± 0.004	76.602 ± 0.004
293.15	76.296 ± 0.007	76.573 ± 0.007
298.15	76.276 ± 0.004	76.563 ± 0.004
303.15	76.271 ± 0.007	76.564 ± 0.007
308.15	76.280 ± 0.005	76.577 ± 0.005
313.15	76.296 ± 0.003	76.599 ± 0.003
318.15	76.319 ± 0.002	76.626 ± 0.002
323.15	76.357 ± 0.005	76.667 ± 0.005
328.15	76.401 ± 0.006	76.715 ± 0.006
333.15	76.450 ± 0.004	76.766 ± 0.004
338.15	76.510 ± 0.007	76.827 ± 0.006
343.15	76.572 ± 0.007	76.893 ± 0.007
348.15	76.643 ± 0.004	76.967 ± 0.005

Tabla G.5. Capacidades térmicas isobáricas molares $C_{p,m,s}(T,m_s)$ con sus incertidumbres asociadas para las disoluciones acuosas de GLU medidas en el intervalo de temperatura (288.15 a 348.15) K.

$m_s / (\text{mol/kg})$	0.050001 ± 0.000007	0.099978 ± 0.000004	0.143548 ± 0.000002
$T / (\text{K})$	$C_{p,m,s} / (\text{J/K mol})$	$C_{p,m,s} / (\text{J/K mol})$	$C_{p,m,s} / (\text{J/K mol})$
288.15	75.655 ± 0.015	75.885 ± 0.005	76.162 ± 0.005
293.15	75.597 ± 0.007	75.833 ± 0.005	76.118 ± 0.007
298.15	75.557 ± 0.004	75.804 ± 0.004	76.110 ± 0.005
303.15	75.534 ± 0.008	75.792 ± 0.006	76.112 ± 0.008
308.15	75.528 ± 0.006	75.796 ± 0.005	76.122 ± 0.006
313.15	75.532 ± 0.004	75.810 ± 0.005	76.140 ± 0.005
318.15	75.550 ± 0.004	75.836 ± 0.005	76.166 ± 0.004
323.15	75.577 ± 0.006	75.872 ± 0.006	76.204 ± 0.007
328.15	75.616 ± 0.006	75.917 ± 0.007	76.250 ± 0.007
333.15	75.662 ± 0.005	75.968 ± 0.006	76.302 ± 0.005
338.15	75.717 ± 0.007	76.030 ± 0.009	76.367 ± 0.008
343.15	75.780 ± 0.007	76.096 ± 0.006	76.447 ± 0.008
348.15	75.849 ± 0.005	76.172 ± 0.009	76.522 ± 0.006

$m_s / (\text{mol/kg})$	0.200036 ± 0.000004	0.251724 ± 0.000004	0.299969 ± 0.000004
$T / (\text{K})$	$C_{p,m,s} / (\text{J/K mol})$	$C_{p,m,s} / (\text{J/K mol})$	$C_{p,m,s} / (\text{J/K mol})$
288.15	76.347 ± 0.006	76.526 ± 0.006	76.790 ± 0.006
293.15	76.320 ± 0.008	76.549 ± 0.008	76.824 ± 0.008
298.15	76.313 ± 0.005	76.575 ± 0.005	76.855 ± 0.005
303.15	76.319 ± 0.008	76.603 ± 0.009	76.897 ± 0.009
308.15	76.340 ± 0.008	76.635 ± 0.007	76.931 ± 0.008
313.15	76.369 ± 0.005	76.672 ± 0.005	76.978 ± 0.005
318.15	76.411 ± 0.004	76.712 ± 0.004	77.025 ± 0.004
323.15	76.459 ± 0.007	76.766 ± 0.007	77.081 ± 0.008
328.15	76.515 ± 0.008	76.825 ± 0.008	77.147 ± 0.008
333.15	76.579 ± 0.005	76.890 ± 0.006	77.216 ± 0.006
338.15	76.650 ± 0.008	76.965 ± 0.008	77.295 ± 0.008
343.15	76.725 ± 0.008	77.046 ± 0.008	77.380 ± 0.008
348.15	76.812 ± 0.006	77.139 ± 0.006	77.475 ± 0.006

Tabla G.6. Capacidades térmicas isobáricas molares $C_{p,m,s}(T,m_s)$ con sus incertidumbres asociadas para las disoluciones acuosas de DGLU medidas en el intervalo de temperatura (288.15 a 348.15) K.

$m_s / (\text{mol/kg})$	0.051631 ± 0.000002	0.100896 ± 0.000003	0.144582 ± 0.000004
$T / (\text{K})$	$C_{p,m,s} / (\text{J/K mol})$	$C_{p,m,s} / (\text{J/K mol})$	$C_{p,m,s} / (\text{J/K mol})$
288.15	75.689 ± 0.005	75.973 ± 0.006	76.259 ± 0.005
293.15	75.625 ± 0.007	75.930 ± 0.008	76.229 ± 0.007
298.15	75.588 ± 0.005	75.900 ± 0.008	76.215 ± 0.005
303.15	75.569 ± 0.007	75.891 ± 0.007	76.216 ± 0.008
308.15	75.565 ± 0.006	75.902 ± 0.004	76.233 ± 0.006
313.15	75.573 ± 0.004	75.918 ± 0.007	76.253 ± 0.004
318.15	75.595 ± 0.004	75.945 ± 0.004	76.290 ± 0.004
323.15	75.624 ± 0.006	75.985 ± 0.006	76.337 ± 0.006
328.15	75.665 ± 0.006	76.034 ± 0.008	76.395 ± 0.006
333.15	75.713 ± 0.005	76.087 ± 0.007	76.446 ± 0.005
338.15	75.772 ± 0.007	76.146 ± 0.004	76.512 ± 0.007
343.15	75.835 ± 0.007	76.219 ± 0.006	76.583 ± 0.007
348.15	75.908 ± 0.005	76.294 ± 0.008	76.661 ± 0.006

$m_s / (\text{mol/kg})$	0.201924 ± 0.000006	0.246766 ± 0.000007	0.300921 ± 0.000009
$T / (\text{K})$	$C_{p,m,s} / (\text{J/K mol})$	$C_{p,m,s} / (\text{J/K mol})$	$C_{p,m,s} / (\text{J/K mol})$
288.15	76.660 ± 0.005	77.006 ± 0.005	77.438 ± 0.005
293.15	76.650 ± 0.007	77.012 ± 0.008	77.456 ± 0.008
298.15	76.644 ± 0.005	77.022 ± 0.005	77.499 ± 0.005
303.15	76.651 ± 0.008	77.025 ± 0.008	77.521 ± 0.008
308.15	76.689 ± 0.006	77.068 ± 0.006	77.565 ± 0.006
313.15	76.715 ± 0.004	77.109 ± 0.004	77.603 ± 0.004
318.15	76.767 ± 0.004	77.157 ± 0.004	77.686 ± 0.004
323.15	76.831 ± 0.006	77.219 ± 0.006	77.745 ± 0.006
328.15	76.891 ± 0.007	77.302 ± 0.006	77.818 ± 0.007
333.15	76.954 ± 0.005	77.368 ± 0.005	77.916 ± 0.005
338.15	77.031 ± 0.007	77.442 ± 0.007	77.999 ± 0.008
343.15	77.105 ± 0.007	77.522 ± 0.007	78.074 ± 0.007
348.15	77.186 ± 0.006	77.607 ± 0.006	78.180 ± 0.006

Tabla G.7. Capacidades térmicas isobáricas molares $C_{p,m,s}(T,m_s)$ con sus incertidumbres asociadas para las disoluciones acuosas de MAN medidas en el intervalo de temperatura (288.15 a 348.15) K.

m_s / (mol/kg)	0.049983 ± 0.000001	0.099934 ± 0.000001	0.149996 ± 0.000002
T / (K)	$C_{p,m,s}$ / (J/K mol)	$C_{p,m,s}$ / (J/K mol)	$C_{p,m,s}$ / (J/K mol)
288.15	75.677 ± 0.005	75.947 ± 0.005	76.243 ± 0.005
293.15	75.618 ± 0.007	75.908 ± 0.002	76.224 ± 0.008
298.15	75.582 ± 0.005	75.888 ± 0.006	76.220 ± 0.005
303.15	75.562 ± 0.007	75.882 ± 0.008	76.225 ± 0.008
308.15	75.559 ± 0.006	75.889 ± 0.045	76.246 ± 0.006
313.15	75.567 ± 0.004	75.907 ± 0.049	76.272 ± 0.004
318.15	75.587 ± 0.004	75.935 ± 0.047	76.309 ± 0.004
323.15	75.616 ± 0.006	75.972 ± 0.038	76.353 ± 0.006
328.15	75.656 ± 0.006	76.020 ± 0.081	76.408 ± 0.007
333.15	75.703 ± 0.005	76.073 ± 0.056	76.468 ± 0.005
338.15	75.760 ± 0.007	76.137 ± 0.049	76.538 ± 0.007
343.15	75.822 ± 0.007	76.206 ± 0.042	76.615 ± 0.007
348.15	75.893 ± 0.005	76.283 ± 0.091	76.698 ± 0.006

m_s / (mol/kg)	0.199814 ± 0.000003	0.250035 ± 0.000003	0.298651 ± 0.000004
T / (K)	$C_{p,m,s}$ / (J/K mol)	$C_{p,m,s}$ / (J/K mol)	$C_{p,m,s}$ / (J/K mol)
288.15	76.562 ± 0.005	76.907 ± 0.005	77.263 ± 0.005
293.15	76.560 ± 0.008	76.926 ± 0.008	77.302 ± 0.008
298.15	76.572 ± 0.005	76.955 ± 0.005	77.351 ± 0.006
303.15	76.592 ± 0.008	76.987 ± 0.008	77.394 ± 0.008
308.15	76.624 ± 0.006	77.028 ± 0.006	77.444 ± 0.006
313.15	76.659 ± 0.004	77.074 ± 0.004	77.502 ± 0.004
318.15	76.703 ± 0.004	77.128 ± 0.004	77.563 ± 0.004
323.15	76.756 ± 0.006	77.191 ± 0.006	77.634 ± 0.007
328.15	76.820 ± 0.007	77.257 ± 0.007	77.705 ± 0.007
333.15	76.889 ± 0.005	77.335 ± 0.005	77.790 ± 0.005
338.15	76.964 ± 0.008	77.414 ± 0.007	77.880 ± 0.008
343.15	77.049 ± 0.008	77.507 ± 0.008	77.973 ± 0.008
348.15	77.137 ± 0.006	77.600 ± 0.006	78.075 ± 0.006

Tabla G.8. Capacidades térmicas isobáricas molares $C_{p,m,s}(T,m_s)$ con sus incertidumbres asociadas para las disoluciones acuosas de FRU medidas en el intervalo de temperatura (288.15 a 348.15) K.

$m_s / (\text{mol/kg})$	0.051177 ± 0.000001	0.099769 ± 0.000002	0.150461 ± 0.000002
$T / (\text{K})$	$C_{p,m,s} / (\text{J/K mol})$	$C_{p,m,s} / (\text{J/K mol})$	$C_{p,m,s} / (\text{J/K mol})$
288.15	75.728 ± 0.005	75.962 ± 0.002	76.251 ± 0.005
293.15	75.685 ± 0.007	75.946 ± 0.002	76.269 ± 0.007
298.15	75.654 ± 0.004	75.946 ± 0.007	76.307 ± 0.005
303.15	75.633 ± 0.008	75.938 ± 0.003	76.314 ± 0.008
308.15	75.622 ± 0.006	75.931 ± 0.004	76.311 ± 0.006
313.15	75.620 ± 0.004	75.935 ± 0.008	76.315 ± 0.005
318.15	75.634 ± 0.004	75.953 ± 0.005	76.331 ± 0.004
323.15	75.659 ± 0.006	75.984 ± 0.007	76.364 ± 0.007
328.15	75.696 ± 0.006	76.025 ± 0.002	76.406 ± 0.007
333.15	75.741 ± 0.005	76.075 ± 0.007	76.457 ± 0.005
338.15	75.794 ± 0.007	76.133 ± 0.009	76.520 ± 0.008
343.15	75.855 ± 0.007	76.198 ± 0.009	76.597 ± 0.008
348.15	75.923 ± 0.005	76.271 ± 0.006	76.671 ± 0.006

$m_s / (\text{mol/kg})$	0.198745 ± 0.000003	0.250515 ± 0.000004
$T / (\text{K})$	$C_{p,m,s} / (\text{J/K mol})$	$C_{p,m,s} / (\text{J/K mol})$
288.15	76.507 ± 0.006	76.776 ± 0.006
293.15	76.548 ± 0.008	76.878 ± 0.008
298.15	76.597 ± 0.005	76.987 ± 0.004
303.15	76.620 ± 0.008	77.017 ± 0.009
308.15	76.624 ± 0.008	77.028 ± 0.006
313.15	76.630 ± 0.005	77.034 ± 0.004
318.15	76.655 ± 0.004	77.053 ± 0.004
323.15	76.694 ± 0.007	77.093 ± 0.007
328.15	76.743 ± 0.008	77.143 ± 0.008
333.15	76.801 ± 0.005	77.200 ± 0.006
338.15	76.868 ± 0.008	77.267 ± 0.009
343.15	76.939 ± 0.008	77.342 ± 0.008
348.15	77.023 ± 0.006	77.429 ± 0.006

Tabla G.9. Capacidades térmicas isobáricas molares $C_{p,m,s}(T,m_s)$ con sus incertidumbres asociadas para las disoluciones acuosas de MeGLU medidas en el intervalo de temperatura (288.15 a 348.15) K.

$m_s / (\text{mol/kg})$	0.050226 ± 0.000001	0.100167 ± 0.000001	0.139043 ± 0.000002
$T / (\text{K})$	$C_{p,m,s} / (\text{J/K mol})$	$C_{p,m,s} / (\text{J/K mol})$	$C_{p,m,s} / (\text{J/K mol})$
288.15	75.632 ± 0.005	75.863 ± 0.004	76.194 ± 0.005
293.15	75.566 ± 0.007	75.812 ± 0.002	76.157 ± 0.008
298.15	75.526 ± 0.005	75.784 ± 0.006	76.139 ± 0.005
303.15	75.504 ± 0.007	75.772 ± 0.004	76.136 ± 0.008
308.15	75.499 ± 0.006	75.775 ± 0.003	76.148 ± 0.006
313.15	75.505 ± 0.004	75.789 ± 0.006	76.167 ± 0.004
318.15	75.523 ± 0.004	75.814 ± 0.003	76.200 ± 0.004
323.15	75.551 ± 0.006	75.849 ± 0.005	76.240 ± 0.006
328.15	75.591 ± 0.006	75.893 ± 0.003	76.290 ± 0.007
333.15	75.637 ± 0.005	75.943 ± 0.005	76.344 ± 0.005
338.15	75.693 ± 0.007	76.004 ± 0.007	76.403 ± 0.007
343.15	75.755 ± 0.007	76.069 ± 0.002	76.466 ± 0.007
348.15	75.825 ± 0.005	76.144 ± 0.005	76.540 ± 0.006

$m_s / (\text{mol/kg})$	0.185021 ± 0.000002	0.231659 ± 0.000003	0.279608 ± 0.000003
$T / (\text{K})$	$C_{p,m,s} / (\text{J/K mol})$	$C_{p,m,s} / (\text{J/K mol})$	$C_{p,m,s} / (\text{J/K mol})$
288.15	76.513 ± 0.005	76.844 ± 0.005	77.184 ± 0.005
293.15	76.491 ± 0.008	76.838 ± 0.008	77.188 ± 0.008
298.15	76.476 ± 0.005	76.838 ± 0.005	77.213 ± 0.006
303.15	76.473 ± 0.008	76.843 ± 0.008	77.224 ± 0.008
308.15	76.498 ± 0.006	76.868 ± 0.006	77.255 ± 0.007
313.15	76.519 ± 0.004	76.900 ± 0.004	77.285 ± 0.005
318.15	76.562 ± 0.004	76.939 ± 0.004	77.329 ± 0.004
323.15	76.611 ± 0.006	76.997 ± 0.007	77.408 ± 0.007
328.15	76.665 ± 0.007	77.066 ± 0.007	77.476 ± 0.007
333.15	76.720 ± 0.005	77.131 ± 0.005	77.564 ± 0.006
338.15	76.789 ± 0.008	77.195 ± 0.008	77.628 ± 0.008
343.15	76.852 ± 0.008	77.261 ± 0.008	77.701 ± 0.008
348.15	76.924 ± 0.006	77.335 ± 0.006	77.792 ± 0.006

Tabla G.10. Capacidades térmicas isobáricas molares $C_{p,m,s}(T,m_s)$ con sus incertidumbres asociadas para las disoluciones acuosas de MALT medidas en el intervalo de temperatura (288.15 a 348.15) K.

$m_s / (\text{mol/kg})$	0.050661 ± 0.000002	0.099613 ± 0.000003	0.146942 ± 0.000004
$T / (\text{K})$	$C_{p,m,s} / (\text{J/K mol})$	$C_{p,m,s} / (\text{J/K mol})$	$C_{p,m,s} / (\text{J/K mol})$
288.15	76.278 ± 0.005	77.133 ± 0.003	77.997 ± 0.006
293.15	76.249 ± 0.007	77.153 ± 0.006	78.064 ± 0.009
298.15	76.238 ± 0.005	77.180 ± 0.009	78.129 ± 0.006
303.15	76.239 ± 0.008	77.215 ± 0.004	78.194 ± 0.009
308.15	76.251 ± 0.006	77.239 ± 0.003	78.236 ± 0.008
313.15	76.271 ± 0.004	77.294 ± 0.005	78.318 ± 0.005
318.15	76.300 ± 0.004	77.342 ± 0.006	78.384 ± 0.004
323.15	76.340 ± 0.006	77.397 ± 0.006	78.454 ± 0.008
328.15	76.388 ± 0.007	77.461 ± 0.008	78.534 ± 0.009
333.15	76.439 ± 0.005	77.525 ± 0.009	78.612 ± 0.006
338.15	76.498 ± 0.007	77.588 ± 0.009	78.676 ± 0.009
343.15	76.565 ± 0.007	77.666 ± 0.008	78.765 ± 0.009
348.15	76.636 ± 0.006	77.743 ± 0.008	78.855 ± 0.007

$m_s / (\text{mol/kg})$	0.199169 ± 0.000006	0.248997 ± 0.000006
$T / (\text{K})$	$C_{p,m,s} / (\text{J/K mol})$	$C_{p,m,s} / (\text{J/K mol})$
288.15	78.989 ± 0.007	79.971 ± 0.008
293.15	79.103 ± 0.009	80.131 ± 0.009
298.15	79.207 ± 0.007	80.281 ± 0.008
303.15	79.304 ± 0.009	80.406 ± 0.004
308.15	79.366 ± 0.009	80.491 ± 0.008
313.15	79.487 ± 0.005	80.633 ± 0.006
318.15	79.564 ± 0.005	80.741 ± 0.005
323.15	79.654 ± 0.009	80.840 ± 0.009
328.15	79.752 ± 0.008	80.957 ± 0.009
333.15	79.839 ± 0.007	81.059 ± 0.008
338.15	79.911 ± 0.009	81.141 ± 0.008
343.15	80.015 ± 0.009	81.246 ± 0.007
348.15	80.106 ± 0.008	81.356 ± 0.009

APÉNDICE H

VOLÚMENES MOLARES APARENTES DE LAS DISOLUCIONES ACUOSAS DE LOS SACÁRIDOS

Tabla H.1. Volúmenes molares aparentes $V_\phi(T, m_s)$ con sus incertidumbres asociadas para las disoluciones acuosas de XIL medidos en el intervalo de temperatura (288.15 a 348.15) K.

$m_s / (\text{mol/kg})$	0.050139 ± 0.000001	0.100003 ± 0.000002	0.149544 ± 0.000006
$T / (\text{K})$	$V_\phi / (\text{cm}^3/\text{mol})$	$V_\phi / (\text{cm}^3/\text{mol})$	$V_\phi / (\text{cm}^3/\text{mol})$
288.15	100.02 ± 0.02	104.92 ± 0.03	107.99 ± 0.05
293.15	100.62 ± 0.04	105.03 ± 0.05	108.66 ± 0.04
298.15	100.78 ± 0.05	105.08 ± 0.05	109.28 ± 0.03
303.15	101.81 ± 0.04	105.88 ± 0.04	109.73 ± 0.02
308.15	102.42 ± 0.03	106.24 ± 0.03	110.19 ± 0.03
313.15	102.83 ± 0.02	106.81 ± 0.03	110.46 ± 0.04
318.15	103.40 ± 0.04	107.49 ± 0.02	110.84 ± 0.05
323.15	103.94 ± 0.06	107.95 ± 0.04	111.42 ± 0.05
328.15	104.57 ± 0.05	108.72 ± 0.05	111.82 ± 0.04
333.15	105.18 ± 0.03	108.92 ± 0.04	112.08 ± 0.04
338.15	105.74 ± 0.03	109.15 ± 0.03	112.35 ± 0.03
343.15	106.42 ± 0.04	110.07 ± 0.02	112.47 ± 0.04
348.15	106.92 ± 0.04	110.20 ± 0.03	112.84 ± 0.04

$m_s / (\text{mol/kg})$	0.198491 ± 0.000005	0.249685 ± 0.000006	0.298452 ± 0.000007
$T / (\text{K})$	$V_\phi / (\text{cm}^3/\text{mol})$	$V_\phi / (\text{cm}^3/\text{mol})$	$V_\phi / (\text{cm}^3/\text{mol})$
288.15	110.82 ± 0.04	114.66 ± 0.03	116.34 ± 0.05
293.15	111.48 ± 0.04	115.32 ± 0.05	117.01 ± 0.06
298.15	112.07 ± 0.03	115.95 ± 0.06	117.62 ± 0.05
303.15	112.62 ± 0.05	116.46 ± 0.05	118.17 ± 0.06
308.15	113.19 ± 0.05	116.97 ± 0.06	118.65 ± 0.04
313.15	113.56 ± 0.06	117.49 ± 0.04	119.15 ± 0.05
318.15	113.79 ± 0.04	117.71 ± 0.03	119.40 ± 0.03
323.15	114.34 ± 0.04	118.24 ± 0.04	119.92 ± 0.04
328.15	114.74 ± 0.04	118.68 ± 0.05	120.36 ± 0.04
333.15	114.99 ± 0.02	118.94 ± 0.04	120.67 ± 0.05
338.15	115.35 ± 0.05	119.24 ± 0.03	120.99 ± 0.06
343.15	115.55 ± 0.04	119.57 ± 0.04	121.31 ± 0.04
348.15	115.79 ± 0.02	119.87 ± 0.05	121.59 ± 0.04

Tabla H.2. Volúmenes molares aparentes $V_\phi(T, m_s)$ con sus incertidumbres asociadas para las disoluciones acuosas de RIB medidos en el intervalo de temperatura (288.15 a 348.15) K.

$m_s / (\text{mol/kg})$	0.049997 ± 0.000002	0.099821 ± 0.000003	0.149841 ± 0.000005
$T / (\text{K})$	$V_\phi / (\text{cm}^3/\text{mol})$	$V_\phi / (\text{cm}^3/\text{mol})$	$V_\phi / (\text{cm}^3/\text{mol})$
288.15	99.88 ± 0.05	99.29 ± 0.07	108.08 ± 0.08
293.15	100.48 ± 0.04	100.71 ± 0.06	108.74 ± 0.07
298.15	100.64 ± 0.03	101.81 ± 0.05	109.36 ± 0.07
303.15	101.67 ± 0.05	102.45 ± 0.06	109.81 ± 0.08
308.15	102.29 ± 0.06	103.11 ± 0.05	110.27 ± 0.07
313.15	102.69 ± 0.07	103.52 ± 0.07	110.54 ± 0.06
318.15	103.26 ± 0.08	104.05 ± 0.06	110.92 ± 0.06
323.15	103.81 ± 0.07	104.70 ± 0.07	111.50 ± 0.07
328.15	104.43 ± 0.06	105.64 ± 0.05	111.90 ± 0.06
333.15	105.04 ± 0.06	106.01 ± 0.06	112.16 ± 0.05
338.15	105.61 ± 0.07	106.93 ± 0.04	112.43 ± 0.06
343.15	106.29 ± 0.05	107.64 ± 0.06	112.55 ± 0.07
348.15	106.79 ± 0.07	108.42 ± 0.06	112.92 ± 0.07

$m_s / (\text{mol/kg})$	0.199998 ± 0.000006	0.245712 ± 0.000007	0.296738 ± 0.000009
$T / (\text{K})$	$V_\phi / (\text{cm}^3/\text{mol})$	$V_\phi / (\text{cm}^3/\text{mol})$	$V_\phi / (\text{cm}^3/\text{mol})$
288.15	111.11 ± 0.08	114.10 ± 0.07	116.15 ± 0.08
293.15	111.77 ± 0.08	114.77 ± 0.06	116.83 ± 0.09
298.15	112.35 ± 0.07	115.41 ± 0.06	117.44 ± 0.07
303.15	112.89 ± 0.06	115.92 ± 0.05	117.99 ± 0.06
308.15	113.47 ± 0.04	116.44 ± 0.07	118.47 ± 0.07
313.15	113.83 ± 0.05	116.97 ± 0.08	118.97 ± 0.08
318.15	114.07 ± 0.06	117.18 ± 0.09	119.22 ± 0.06
323.15	114.61 ± 0.07	117.72 ± 0.08	119.75 ± 0.06
328.15	115.01 ± 0.05	118.15 ± 0.08	120.19 ± 0.08
333.15	115.26 ± 0.06	118.42 ± 0.07	120.50 ± 0.07
338.15	115.63 ± 0.06	118.72 ± 0.07	120.82 ± 0.07
343.15	115.83 ± 0.06	119.04 ± 0.06	121.14 ± 0.08
348.15	116.07 ± 0.07	119.34 ± 0.08	121.41 ± 0.07

Tabla H.3. Volúmenes molares aparentes $V_\phi(T, m_s)$ con sus incertidumbres asociadas para las disoluciones acuosas de DRIB medidos en el intervalo de temperatura (288.15 a 348.15) K.

$m_s / (\text{mol/kg})$	0.061519 ± 0.000002	0.125097 ± 0.000004	0.186538 ± 0.000006
$T / (\text{K})$	$V_\phi / (\text{cm}^3/\text{mol})$	$V_\phi / (\text{cm}^3/\text{mol})$	$V_\phi / (\text{cm}^3/\text{mol})$
288.15	93.30 ± 0.01	93.53 ± 0.02	100.31 ± 0.03
293.15	93.80 ± 0.03	94.68 ± 0.01	100.85 ± 0.03
298.15	93.94 ± 0.02	95.57 ± 0.03	101.37 ± 0.04
303.15	94.80 ± 0.02	96.11 ± 0.03	101.75 ± 0.05
308.15	95.32 ± 0.04	96.66 ± 0.04	102.14 ± 0.05
313.15	95.67 ± 0.03	97.02 ± 0.04	102.39 ± 0.04
318.15	96.16 ± 0.04	97.47 ± 0.03	102.72 ± 0.03
323.15	96.63 ± 0.03	98.01 ± 0.02	103.22 ± 0.03
328.15	97.17 ± 0.03	98.80 ± 0.01	103.57 ± 0.04
333.15	97.70 ± 0.02	99.13 ± 0.02	103.81 ± 0.05
338.15	98.19 ± 0.01	99.90 ± 0.03	104.06 ± 0.05
343.15	98.77 ± 0.02	100.52 ± 0.02	104.20 ± 0.04
348.15	99.22 ± 0.01	101.18 ± 0.03	104.54 ± 0.03

$m_s / (\text{mol/kg})$	0.242449 ± 0.000007	0.308765 ± 0.000008	0.363606 ± 0.000009
$T / (\text{K})$	$V_\phi / (\text{cm}^3/\text{mol})$	$V_\phi / (\text{cm}^3/\text{mol})$	$V_\phi / (\text{cm}^3/\text{mol})$
288.15	101.90 ± 0.03	105.38 ± 0.02	106.33 ± 0.04
293.15	102.46 ± 0.04	105.92 ± 0.03	106.89 ± 0.03
298.15	102.95 ± 0.04	106.45 ± 0.02	107.41 ± 0.04
303.15	103.41 ± 0.05	106.88 ± 0.03	107.87 ± 0.05
308.15	103.90 ± 0.05	107.32 ± 0.04	108.29 ± 0.04
313.15	104.22 ± 0.04	107.77 ± 0.05	108.72 ± 0.04
318.15	104.44 ± 0.05	107.97 ± 0.06	108.94 ± 0.05
323.15	104.91 ± 0.04	108.43 ± 0.05	109.40 ± 0.06
328.15	105.27 ± 0.03	108.81 ± 0.04	109.79 ± 0.07
333.15	105.50 ± 0.04	109.05 ± 0.04	110.07 ± 0.05
338.15	105.83 ± 0.05	109.33 ± 0.03	110.36 ± 0.04
343.15	106.03 ± 0.06	109.63 ± 0.03	110.66 ± 0.03
348.15	106.26 ± 0.05	109.92 ± 0.04	110.92 ± 0.04

Tabla H.4. Volúmenes molares aparentes $V_\phi(T, m_s)$ con sus incertidumbres asociadas para las disoluciones acuosas de MeRIB medidos en el intervalo de temperatura (288.15 a 348.15) K.

$m_s / (\text{mol/kg})$	0.042755 ± 0.000001	0.082423 ± 0.000002	0.122327 ± 0.000003
$T / (\text{K})$	$V_\phi / (\text{cm}^3/\text{mol})$	$V_\phi / (\text{cm}^3/\text{mol})$	$V_\phi / (\text{cm}^3/\text{mol})$
288.15	105.42 ± 0.02	110.93 ± 0.03	112.75 ± 0.03
293.15	106.10 ± 0.03	111.36 ± 0.04	113.54 ± 0.04
298.15	106.28 ± 0.03	112.28 ± 0.05	114.27 ± 0.05
303.15	107.47 ± 0.02	112.90 ± 0.06	114.80 ± 0.04
308.15	108.17 ± 0.04	113.58 ± 0.05	115.33 ± 0.03
313.15	108.62 ± 0.05	114.06 ± 0.06	115.63 ± 0.04
318.15	109.27 ± 0.06	114.75 ± 0.04	116.05 ± 0.04
323.15	109.88 ± 0.05	115.02 ± 0.05	116.72 ± 0.03
328.15	110.58 ± 0.04	116.15 ± 0.04	117.16 ± 0.05
333.15	111.27 ± 0.04	116.38 ± 0.03	117.43 ± 0.06
338.15	111.89 ± 0.03	116.15 ± 0.04	117.70 ± 0.04
343.15	112.65 ± 0.03	116.65 ± 0.05	117.79 ± 0.05
348.15	113.20 ± 0.04	116.91 ± 0.04	118.19 ± 0.05

$m_s / (\text{mol/kg})$	0.165177 ± 0.000003	0.204199 ± 0.000005
$T / (\text{K})$	$V_\phi / (\text{cm}^3/\text{mol})$	$V_\phi / (\text{cm}^3/\text{mol})$
288.15	117.03 ± 0.03	120.93 ± 0.04
293.15	117.81 ± 0.04	121.72 ± 0.05
298.15	118.49 ± 0.05	122.47 ± 0.06
303.15	119.12 ± 0.04	123.06 ± 0.06
308.15	119.79 ± 0.03	123.65 ± 0.05
313.15	120.20 ± 0.04	124.26 ± 0.04
318.15	120.44 ± 0.05	124.48 ± 0.05
323.15	121.07 ± 0.06	125.09 ± 0.06
328.15	121.51 ± 0.06	125.57 ± 0.06
333.15	121.76 ± 0.05	125.85 ± 0.05
338.15	122.16 ± 0.04	126.16 ± 0.04
343.15	122.36 ± 0.03	126.51 ± 0.03
348.15	122.60 ± 0.04	126.82 ± 0.05

Tabla H.5. Volúmenes molares aparentes $V_\phi(T, m_s)$ con sus incertidumbres asociadas para las disoluciones acuosas de GLU medidos en el intervalo de temperatura (288.15 a 348.15) K.

$m_s / (\text{mol/kg})$	0.050001 ± 0.000007	0.099978 ± 0.000004	0.143548 ± 0.000002
$T / (\text{K})$	$V_\phi / (\text{cm}^3/\text{mol})$	$V_\phi / (\text{cm}^3/\text{mol})$	$V_\phi / (\text{cm}^3/\text{mol})$
288.15	112.83 ± 0.07	111.95 ± 0.06	109.42 ± 0.05
293.15	114.14 ± 0.06	111.32 ± 0.06	108.47 ± 0.07
298.15	113.62 ± 0.05	111.00 ± 0.08	109.34 ± 0.06
303.15	113.27 ± 0.06	111.04 ± 0.05	109.90 ± 0.06
308.15	113.39 ± 0.04	111.21 ± 0.04	110.02 ± 0.08
313.15	113.07 ± 0.05	111.55 ± 0.06	110.12 ± 0.06
318.15	113.30 ± 0.05	111.95 ± 0.06	109.84 ± 0.05
323.15	113.48 ± 0.06	112.54 ± 0.07	110.18 ± 0.06
328.15	114.09 ± 0.07	113.00 ± 0.08	110.24 ± 0.04
333.15	114.86 ± 0.08	113.56 ± 0.05	110.46 ± 0.06
338.15	115.18 ± 0.07	114.11 ± 0.06	110.91 ± 0.05
343.15	116.18 ± 0.06	114.70 ± 0.07	112.32 ± 0.05
348.15	116.82 ± 0.05	115.40 ± 0.08	112.55 ± 0.07

$m_s / (\text{mol/kg})$	0.200036 ± 0.000004	0.251724 ± 0.000004	0.299969 ± 0.000004
$T / (\text{K})$	$V_\phi / (\text{cm}^3/\text{mol})$	$V_\phi / (\text{cm}^3/\text{mol})$	$V_\phi / (\text{cm}^3/\text{mol})$
288.15	110.55 ± 0.06	111.28 ± 0.08	111.34 ± 0.07
293.15	111.74 ± 0.07	112.35 ± 0.07	112.26 ± 0.06
298.15	111.31 ± 0.08	113.06 ± 0.06	112.68 ± 0.09
303.15	111.27 ± 0.07	113.52 ± 0.07	113.43 ± 0.08
308.15	111.42 ± 0.04	113.78 ± 0.08	113.45 ± 0.08
313.15	111.67 ± 0.05	114.00 ± 0.07	113.89 ± 0.07
318.15	112.18 ± 0.06	114.14 ± 0.08	113.92 ± 0.07
323.15	112.65 ± 0.07	114.33 ± 0.07	114.11 ± 0.08
328.15	113.04 ± 0.05	114.53 ± 0.06	114.43 ± 0.06
333.15	113.62 ± 0.06	114.84 ± 0.05	114.76 ± 0.05
338.15	114.10 ± 0.05	115.18 ± 0.04	115.12 ± 0.06
343.15	114.60 ± 0.06	115.69 ± 0.06	115.61 ± 0.06
348.15	115.36 ± 0.07	116.45 ± 0.07	116.26 ± 0.07

Tabla H.6. Volúmenes molares aparentes $V_\phi(T, m_s)$ con sus incertidumbres asociadas para las disoluciones acuosas de DGLU medidos en el intervalo de temperatura (288.15 a 348.15) K.

$m_s / (\text{mol/kg})$	0.051631 ± 0.000002	0.100896 ± 0.000003	0.144582 ± 0.000004
$T / (\text{K})$	$V_\phi / (\text{cm}^3/\text{mol})$	$V_\phi / (\text{cm}^3/\text{mol})$	$V_\phi / (\text{cm}^3/\text{mol})$
288.15	108.50 ± 0.07	115.26 ± 0.06	119.04 ± 0.07
293.15	108.91 ± 0.06	116.35 ± 0.07	119.99 ± 0.06
298.15	109.97 ± 0.07	116.38 ± 0.07	120.74 ± 0.07
303.15	111.02 ± 0.07	117.11 ± 0.06	121.51 ± 0.05
308.15	111.80 ± 0.05	118.37 ± 0.07	122.51 ± 0.05
313.15	112.67 ± 0.05	119.04 ± 0.08	122.89 ± 0.06
318.15	114.02 ± 0.04	119.69 ± 0.07	123.82 ± 0.07
323.15	114.92 ± 0.06	120.84 ± 0.06	124.92 ± 0.06
328.15	116.00 ± 0.06	121.90 ± 0.06	126.12 ± 0.05
333.15	117.04 ± 0.07	122.49 ± 0.05	126.12 ± 0.07
338.15	118.10 ± 0.05	122.65 ± 0.07	126.50 ± 0.08
343.15	119.13 ± 0.07	123.80 ± 0.07	126.99 ± 0.08
348.15	120.28 ± 0.06	124.22 ± 0.06	127.23 ± 0.07

$m_s / (\text{mol/kg})$	0.201924 ± 0.000006	0.246766 ± 0.000007	0.300921 ± 0.000009
$T / (\text{K})$	$V_\phi / (\text{cm}^3/\text{mol})$	$V_\phi / (\text{cm}^3/\text{mol})$	$V_\phi / (\text{cm}^3/\text{mol})$
288.15	125.02 ± 0.06	128.51 ± 0.07	132.70 ± 0.08
293.15	125.81 ± 0.07	129.38 ± 0.06	133.42 ± 0.09
298.15	125.76 ± 0.08	129.79 ± 0.05	134.79 ± 0.08
303.15	125.97 ± 0.07	129.35 ± 0.06	134.93 ± 0.07
308.15	127.41 ± 0.06	130.48 ± 0.07	135.58 ± 0.06
313.15	127.53 ± 0.07	131.13 ± 0.08	135.69 ± 0.07
318.15	128.67 ± 0.08	131.64 ± 0.07	137.49 ± 0.05
323.15	130.18 ± 0.08	132.53 ± 0.07	137.83 ± 0.05
328.15	130.79 ± 0.07	134.06 ± 0.06	138.46 ± 0.06
333.15	131.16 ± 0.06	134.38 ± 0.05	140.02 ± 0.08
338.15	131.83 ± 0.05	134.61 ± 0.07	140.50 ± 0.07
343.15	132.02 ± 0.06	134.92 ± 0.08	140.35 ± 0.06
348.15	132.05 ± 0.05	135.01 ± 0.07	141.23 ± 0.08

Tabla H.7. Volúmenes molares aparentes $V_\phi(T, m_s)$ con sus incertidumbres asociadas para las disoluciones acuosas de MAN medidos en el intervalo de temperatura (288.15 a 348.15) K.

$m_s / (\text{mol/kg})$	0.049983 ± 0.000001	0.099934 ± 0.000001	0.149996 ± 0.000002
$T / (\text{K})$	$V_\phi / (\text{cm}^3/\text{mol})$	$V_\phi / (\text{cm}^3/\text{mol})$	$V_\phi / (\text{cm}^3/\text{mol})$
288.15	111.60 ± 0.05	115.07 ± 0.05	119.23 ± 0.06
293.15	112.57 ± 0.06	116.14 ± 0.06	120.08 ± 0.05
298.15	113.46 ± 0.05	117.07 ± 0.07	120.85 ± 0.06
303.15	114.31 ± 0.06	118.03 ± 0.06	121.54 ± 0.07
308.15	115.24 ± 0.07	118.94 ± 0.08	122.63 ± 0.08
313.15	116.18 ± 0.07	119.82 ± 0.07	123.45 ± 0.07
318.15	117.06 ± 0.08	120.64 ± 0.06	124.33 ± 0.06
323.15	117.98 ± 0.06	121.40 ± 0.07	125.15 ± 0.06
328.15	118.87 ± 0.05	122.38 ± 0.06	126.12 ± 0.07
333.15	119.71 ± 0.06	123.26 ± 0.07	126.93 ± 0.06
338.15	120.67 ± 0.05	124.13 ± 0.08	127.72 ± 0.07
343.15	121.56 ± 0.05	125.06 ± 0.07	128.76 ± 0.05
348.15	122.48 ± 0.06	126.12 ± 0.06	129.73 ± 0.07

$m_s / (\text{mol/kg})$	0.199814 ± 0.000003	0.250035 ± 0.000003	0.298651 ± 0.000004
$T / (\text{K})$	$V_\phi / (\text{cm}^3/\text{mol})$	$V_\phi / (\text{cm}^3/\text{mol})$	$V_\phi / (\text{cm}^3/\text{mol})$
288.15	124.08 ± 0.08	127.04 ± 0.08	130.18 ± 0.09
293.15	124.60 ± 0.07	127.67 ± 0.09	131.02 ± 0.08
298.15	125.26 ± 0.06	128.40 ± 0.07	131.92 ± 0.09
303.15	126.01 ± 0.05	129.15 ± 0.08	132.48 ± 0.07
308.15	126.92 ± 0.07	129.99 ± 0.06	133.30 ± 0.06
313.15	127.72 ± 0.08	130.89 ± 0.05	134.23 ± 0.07
318.15	128.41 ± 0.07	131.73 ± 0.07	134.98 ± 0.08
323.15	129.27 ± 0.08	132.67 ± 0.06	135.96 ± 0.07
328.15	130.19 ± 0.09	133.40 ± 0.07	136.61 ± 0.08
333.15	131.17 ± 0.08	134.40 ± 0.08	137.64 ± 0.08
338.15	131.86 ± 0.07	135.05 ± 0.09	138.53 ± 0.06
343.15	132.93 ± 0.07	136.17 ± 0.08	139.33 ± 0.07
348.15	133.75 ± 0.06	136.90 ± 0.07	140.29 ± 0.08

Tabla H.8. Volúmenes molares aparentes $V_\phi(T, m_s)$ con sus incertidumbres asociadas para las disoluciones acuosas de FRU medidos en el intervalo de temperatura (288.15 a 348.15) K.

$m_s / (\text{mol/kg})$	0.051177 ± 0.000001	0.099769 ± 0.000002	0.150461 ± 0.000002
$T / (\text{K})$	$V_\phi / (\text{cm}^3/\text{mol})$	$V_\phi / (\text{cm}^3/\text{mol})$	$V_\phi / (\text{cm}^3/\text{mol})$
288.15	110.97 ± 0.04	111.81 ± 0.04	114.37 ± 0.05
293.15	112.04 ± 0.05	111.18 ± 0.04	115.65 ± 0.04
298.15	112.75 ± 0.04	110.85 ± 0.03	115.14 ± 0.04
303.15	113.21 ± 0.03	110.90 ± 0.05	114.81 ± 0.06
308.15	113.47 ± 0.02	111.07 ± 0.06	114.93 ± 0.07
313.15	113.69 ± 0.03	111.41 ± 0.04	114.63 ± 0.06
318.15	113.89 ± 0.04	111.81 ± 0.05	114.86 ± 0.05
323.15	114.02 ± 0.04	112.39 ± 0.05	115.04 ± 0.05
328.15	114.21 ± 0.03	112.85 ± 0.06	115.66 ± 0.04
333.15	114.52 ± 0.05	113.42 ± 0.05	116.41 ± 0.04
338.15	114.87 ± 0.05	113.97 ± 0.04	116.74 ± 0.05
343.15	115.37 ± 0.06	114.56 ± 0.03	117.73 ± 0.07
348.15	116.14 ± 0.05	115.26 ± 0.04	118.37 ± 0.06

$m_s / (\text{mol/kg})$	0.198745 ± 0.000003	0.250515 ± 0.000004
$T / (\text{K})$	$V_\phi / (\text{cm}^3/\text{mol})$	$V_\phi / (\text{cm}^3/\text{mol})$
288.15	118.47 ± 0.06	122.61 ± 0.06
293.15	119.55 ± 0.07	123.97 ± 0.07
298.15	119.04 ± 0.05	123.66 ± 0.06
303.15	119.91 ± 0.06	124.13 ± 0.05
308.15	118.83 ± 0.07	124.30 ± 0.06
313.15	119.53 ± 0.05	124.46 ± 0.05
318.15	118.96 ± 0.04	124.36 ± 0.06
323.15	119.14 ± 0.05	124.71 ± 0.07
328.15	119.56 ± 0.04	124.87 ± 0.05
333.15	120.31 ± 0.05	125.16 ± 0.07
338.15	120.54 ± 0.06	125.62 ± 0.06
343.15	121.63 ± 0.07	126.79 ± 0.06
348.15	122.17 ± 0.07	127.11 ± 0.07

Tabla H.9. Volúmenes molares aparentes $V_\phi(T, m_s)$ con sus incertidumbres asociadas para las disoluciones acuosas de MeGLU medidos en el intervalo de temperatura (288.15 a 348.15) K.

$m_s / (\text{mol/kg})$	0.050226 ± 0.000001	0.100167 ± 0.000001	0.139043 ± 0.000002
$T / (\text{K})$	$V_\phi / (\text{cm}^3/\text{mol})$	$V_\phi / (\text{cm}^3/\text{mol})$	$V_\phi / (\text{cm}^3/\text{mol})$
288.15	112.19 ± 0.04	116.50 ± 0.05	122.20 ± 0.05
293.15	113.13 ± 0.06	117.42 ± 0.06	123.05 ± 0.04
298.15	113.93 ± 0.05	118.37 ± 0.05	123.84 ± 0.06
303.15	114.87 ± 0.04	119.24 ± 0.05	124.56 ± 0.05
308.15	115.73 ± 0.03	120.14 ± 0.06	125.54 ± 0.06
313.15	116.73 ± 0.04	121.01 ± 0.07	126.30 ± 0.05
318.15	117.79 ± 0.03	121.94 ± 0.06	127.34 ± 0.04
323.15	118.77 ± 0.05	122.96 ± 0.05	128.27 ± 0.07
328.15	119.88 ± 0.06	123.79 ± 0.05	129.19 ± 0.06
333.15	121.08 ± 0.06	124.66 ± 0.04	129.88 ± 0.05
338.15	122.20 ± 0.04	125.54 ± 0.05	130.14 ± 0.06
343.15	123.37 ± 0.05	126.41 ± 0.06	130.40 ± 0.07
348.15	124.58 ± 0.06	127.49 ± 0.07	130.87 ± 0.07

$m_s / (\text{mol/kg})$	0.185021 ± 0.000002	0.231659 ± 0.000003	0.279608 ± 0.000003
$T / (\text{K})$	$V_\phi / (\text{cm}^3/\text{mol})$	$V_\phi / (\text{cm}^3/\text{mol})$	$V_\phi / (\text{cm}^3/\text{mol})$
288.15	124.60 ± 0.06	130.17 ± 0.07	133.87 ± 0.07
293.15	125.60 ± 0.05	131.08 ± 0.06	134.66 ± 0.07
298.15	125.90 ± 0.06	131.44 ± 0.07	135.85 ± 0.06
303.15	126.11 ± 0.07	131.54 ± 0.05	135.93 ± 0.05
308.15	127.43 ± 0.07	132.20 ± 0.04	136.64 ± 0.05
313.15	127.82 ± 0.06	132.89 ± 0.05	136.85 ± 0.04
318.15	129.14 ± 0.05	133.42 ± 0.05	137.38 ± 0.05
323.15	130.28 ± 0.04	134.57 ± 0.06	139.31 ± 0.06
328.15	131.12 ± 0.06	135.92 ± 0.07	140.28 ± 0.05
333.15	131.59 ± 0.07	136.73 ± 0.07	141.99 ± 0.07
338.15	132.39 ± 0.05	136.88 ± 0.06	142.08 ± 0.07
343.15	132.41 ± 0.06	136.99 ± 0.06	142.44 ± 0.06
348.15	132.59 ± 0.07	137.07 ± 0.05	143.36 ± 0.07

Tabla H.10. Volúmenes molares aparentes $V_\phi(T, m_s)$ con sus incertidumbres asociadas para las disoluciones acuosas de MALT medidos en el intervalo de temperatura (288.15 a 348.15) K.

$m_s / (\text{mol/kg})$	0.050661 ± 0.000002	0.099613 ± 0.000003	0.146942 ± 0.000004
$T / (\text{K})$	$V_\phi / (\text{cm}^3/\text{mol})$	$V_\phi / (\text{cm}^3/\text{mol})$	$V_\phi / (\text{cm}^3/\text{mol})$
288.15	334.84 ± 0.07	335.45 ± 0.07	325.45 ± 0.08
293.15	337.94 ± 0.08	337.52 ± 0.08	329.28 ± 0.07
298.15	340.59 ± 0.09	339.25 ± 0.08	332.09 ± 0.09
303.15	342.94 ± 0.08	341.53 ± 0.07	334.86 ± 0.09
308.15	344.91 ± 0.07	341.05 ± 0.06	335.21 ± 0.08
313.15	346.59 ± 0.06	344.05 ± 0.09	339.03 ± 0.07
318.15	347.85 ± 0.06	345.26 ± 0.08	340.63 ± 0.06
323.15	349.69 ± 0.05	346.46 ± 0.07	342.37 ± 0.08
328.15	351.33 ± 0.05	347.66 ± 0.07	344.34 ± 0.09
333.15	352.31 ± 0.06	348.45 ± 0.06	345.73 ± 0.09
338.15	352.76 ± 0.07	347.29 ± 0.07	345.12 ± 0.07
343.15	354.04 ± 0.07	348.77 ± 0.08	346.56 ± 0.08
348.15	354.34 ± 0.08	348.65 ± 0.08	347.29 ± 0.07

$m_s / (\text{mol/kg})$	0.199169 ± 0.000006	0.248997 ± 0.000006
$T / (\text{K})$	$V_\phi / (\text{cm}^3/\text{mol})$	$V_\phi / (\text{cm}^3/\text{mol})$
288.15	329.80 ± 0.08	334.24 ± 0.09
293.15	333.46 ± 0.08	337.80 ± 0.09
298.15	336.55 ± 0.09	341.60 ± 0.08
303.15	339.40 ± 0.08	344.33 ± 0.07
308.15	339.92 ± 0.07	344.51 ± 0.08
313.15	344.49 ± 0.07	349.40 ± 0.07
318.15	345.69 ± 0.06	351.46 ± 0.06
323.15	347.67 ± 0.07	353.17 ± 0.06
328.15	349.75 ± 0.08	355.47 ± 0.08
333.15	350.83 ± 0.08	356.86 ± 0.09
338.15	350.49 ± 0.07	356.74 ± 0.07
343.15	352.08 ± 0.09	357.86 ± 0.07
348.15	352.46 ± 0.09	358.80 ± 0.08

APÉNDICE I

CAPACIDADES TÉRMICAS ISOBÁRICAS MOLARES APARENTES DE LAS DISOLUCIONES ACUOSAS DE LOS SACÁRIDOS

Tabla I.1. Capacidades térmicas isobáricas molares aparentes $C_{p,\phi}(T,m_s)$ con sus incertidumbres asociadas para las disoluciones acuosas de XIL medidos en el intervalo de temperatura (288.15 a 348.15) K.

$m_s / (\text{mol/kg})$	0.050139 ± 0.000001	0.100003 ± 0.000002	0.149544 ± 0.000006
$T / (\text{K})$	$C_{p,\phi} / (\text{J/K mol})$	$C_{p,\phi} / (\text{J/K mol})$	$C_{p,\phi} / (\text{J/K mol})$
288.15	303.61 ± 0.02	314.53 ± 0.02	327.20 ± 0.02
293.15	321.62 ± 0.03	332.78 ± 0.02	347.37 ± 0.04
298.15	334.16 ± 0.03	346.29 ± 0.01	362.78 ± 0.03
303.15	348.29 ± 0.04	359.99 ± 0.02	375.10 ± 0.04
308.15	359.29 ± 0.03	370.12 ± 0.02	385.25 ± 0.03
313.15	367.49 ± 0.02	379.40 ± 0.02	393.34 ± 0.03
318.15	375.59 ± 0.02	387.85 ± 0.03	400.78 ± 0.03
323.15	382.30 ± 0.03	394.52 ± 0.02	408.45 ± 0.04
328.15	389.00 ± 0.04	402.30 ± 0.03	414.87 ± 0.04
333.15	395.47 ± 0.03	407.31 ± 0.02	420.14 ± 0.03
338.15	401.33 ± 0.04	412.93 ± 0.03	425.01 ± 0.04
343.15	407.43 ± 0.04	419.28 ± 0.04	428.95 ± 0.04
348.15	411.93 ± 0.03	423.02 ± 0.07	433.66 ± 0.04

$m_s / (\text{mol/kg})$	0.198491 ± 0.000005	0.249685 ± 0.000006	0.298452 ± 0.000007
$T / (\text{K})$	$C_{p,\phi} / (\text{J/K mol})$	$C_{p,\phi} / (\text{J/K mol})$	$C_{p,\phi} / (\text{J/K mol})$
288.15	338.24 ± 0.03	358.98 ± 0.03	364.34 ± 0.03
293.15	358.40 ± 0.04	378.08 ± 0.04	384.16 ± 0.04
298.15	373.47 ± 0.03	392.92 ± 0.03	399.31 ± 0.03
303.15	385.79 ± 0.04	404.76 ± 0.04	411.31 ± 0.04
308.15	396.61 ± 0.04	415.08 ± 0.04	423.08 ± 0.04
313.15	404.85 ± 0.03	423.80 ± 0.03	430.29 ± 0.03
318.15	411.54 ± 0.03	430.28 ± 0.03	436.79 ± 0.03
323.15	418.90 ± 0.04	437.29 ± 0.04	443.83 ± 0.04
328.15	425.42 ± 0.04	443.62 ± 0.04	450.04 ± 0.04
333.15	430.90 ± 0.03	448.67 ± 0.03	455.38 ± 0.04
338.15	436.48 ± 0.05	453.49 ± 0.04	460.28 ± 0.05
343.15	440.95 ± 0.05	458.17 ± 0.05	464.79 ± 0.05
348.15	445.09 ± 0.04	462.41 ± 0.04	468.97 ± 0.04

Tabla I.2. Capacidades térmicas isobáricas molares aparentes $C_{p,\phi}(T,m_s)$ con sus incertidumbres asociadas para las disoluciones acuosas de RIB medidos en el intervalo de temperatura (288.15 a 348.15) K.

$m_s / (\text{mol/kg})$	0.049997 ± 0.000002	0.099821 ± 0.000003	0.149841 ± 0.000005
$T / (\text{K})$	$C_{p,\phi} / (\text{J/K mol})$	$C_{p,\phi} / (\text{J/K mol})$	$C_{p,\phi} / (\text{J/K mol})$
288.15	307.61 ± 0.02	325.03 ± 0.03	339.57 ± 0.03
293.15	339.88 ± 0.03	355.25 ± 0.02	371.87 ± 0.04
298.15	354.41 ± 0.03	371.53 ± 0.03	388.32 ± 0.03
303.15	365.88 ± 0.04	380.41 ± 0.03	397.35 ± 0.04
308.15	373.22 ± 0.03	387.02 ± 0.04	403.80 ± 0.04
313.15	378.27 ± 0.03	391.81 ± 0.06	408.43 ± 0.03
318.15	384.16 ± 0.02	396.67 ± 0.05	413.17 ± 0.03
323.15	389.24 ± 0.03	401.76 ± 0.02	418.53 ± 0.04
328.15	394.71 ± 0.04	407.75 ± 0.08	422.84 ± 0.04
333.15	398.72 ± 0.03	411.14 ± 0.09	426.23 ± 0.03
338.15	403.91 ± 0.04	416.52 ± 0.08	429.43 ± 0.04
343.15	408.55 ± 0.04	420.83 ± 0.04	431.48 ± 0.04
348.15	411.80 ± 0.03	424.81 ± 0.09	434.40 ± 0.04

$m_s / (\text{mol/kg})$	0.199998 ± 0.000006	0.245712 ± 0.000007	0.296738 ± 0.000009
$T / (\text{K})$	$C_{p,\phi} / (\text{J/K mol})$	$C_{p,\phi} / (\text{J/K mol})$	$C_{p,\phi} / (\text{J/K mol})$
288.15	355.18 ± 0.03	365.86 ± 0.03	380.92 ± 0.03
293.15	385.47 ± 0.04	396.92 ± 0.04	410.09 ± 0.04
298.15	401.90 ± 0.03	413.65 ± 0.03	425.63 ± 0.03
303.15	411.36 ± 0.05	422.98 ± 0.05	434.60 ± 0.05
308.15	418.20 ± 0.04	429.34 ± 0.04	440.83 ± 0.04
313.15	423.10 ± 0.03	435.02 ± 0.03	446.11 ± 0.03
318.15	427.30 ± 0.03	439.05 ± 0.03	450.28 ± 0.03
323.15	432.40 ± 0.04	444.14 ± 0.04	455.26 ± 0.04
328.15	436.59 ± 0.04	448.47 ± 0.04	459.62 ± 0.04
333.15	439.90 ± 0.03	451.12 ± 0.03	462.95 ± 0.04
338.15	443.21 ± 0.05	454.93 ± 0.04	466.11 ± 0.05
343.15	445.76 ± 0.05	457.97 ± 0.05	469.01 ± 0.05
348.15	448.08 ± 0.04	460.58 ± 0.04	471.38 ± 0.04

Tabla I.3. Capacidades térmicas isobáricas molares aparentes $C_{p,\phi}(T,m_s)$ con sus incertidumbres asociadas para las disoluciones acuosas de DRIB medidos en el intervalo de temperatura (288.15 a 348.15) K.

$m_s / (\text{mol/kg})$	0.061519 ± 0.000002	0.125097 ± 0.000004	0.186538 ± 0.000006
$T / (\text{K})$	$C_{p,\phi} / (\text{J/K mol})$	$C_{p,\phi} / (\text{J/K mol})$	$C_{p,\phi} / (\text{J/K mol})$
288.15	294.62 ± 0.02	296.98 ± 0.01	323.02 ± 0.02
293.15	313.64 ± 0.03	319.20 ± 0.06	344.05 ± 0.03
298.15	324.90 ± 0.02	332.67 ± 0.07	355.68 ± 0.02
303.15	336.83 ± 0.03	342.40 ± 0.02	364.69 ± 0.04
308.15	346.19 ± 0.02	350.79 ± 0.03	372.53 ± 0.02
313.15	353.40 ± 0.01	357.43 ± 0.01	378.93 ± 0.02
318.15	360.51 ± 0.01	364.01 ± 0.01	384.80 ± 0.01
323.15	367.12 ± 0.03	370.39 ± 0.01	390.99 ± 0.03
328.15	373.44 ± 0.03	377.37 ± 0.05	396.34 ± 0.03
333.15	379.10 ± 0.02	382.11 ± 0.02	400.83 ± 0.02
338.15	384.73 ± 0.03	388.65 ± 0.03	405.19 ± 0.03
343.15	390.77 ± 0.03	394.44 ± 0.05	408.80 ± 0.03
348.15	395.99 ± 0.02	400.28 ± 0.02	413.41 ± 0.03

$m_s / (\text{mol/kg})$	0.242449 ± 0.000007	0.308765 ± 0.000008	0.363606 ± 0.000009
$T / (\text{K})$	$C_{p,\phi} / (\text{J/K mol})$	$C_{p,\phi} / (\text{J/K mol})$	$C_{p,\phi} / (\text{J/K mol})$
288.15	330.36 ± 0.02	344.83 ± 0.02	347.26 ± 0.02
293.15	355.35 ± 0.03	367.12 ± 0.03	369.35 ± 0.03
298.15	366.44 ± 0.02	379.08 ± 0.02	380.97 ± 0.02
303.15	374.98 ± 0.04	388.23 ± 0.04	390.00 ± 0.04
308.15	382.56 ± 0.03	396.06 ± 0.03	397.69 ± 0.03
313.15	388.76 ± 0.02	403.03 ± 0.02	404.79 ± 0.02
318.15	394.10 ± 0.01	408.59 ± 0.01	410.21 ± 0.01
323.15	400.09 ± 0.03	414.64 ± 0.03	416.27 ± 0.03
328.15	404.99 ± 0.03	419.96 ± 0.03	421.51 ± 0.03
333.15	409.18 ± 0.02	424.37 ± 0.02	426.07 ± 0.02
338.15	413.48 ± 0.04	428.66 ± 0.04	430.40 ± 0.04
343.15	417.23 ± 0.04	433.09 ± 0.04	434.56 ± 0.04
348.15	420.79 ± 0.03	437.29 ± 0.03	438.69 ± 0.03

Tabla I.4. Capacidades térmicas isobáricas molares aparentes $C_{p,\phi}(T,m_s)$ con sus incertidumbres asociadas para las disoluciones acuosas de MeRIB medidos en el intervalo de temperatura (288.15 a 348.15) K.

$m_s / (\text{mol/kg})$	0.042755 ± 0.000001	0.082423 ± 0.000002	0.122327 ± 0.000003
$T / (\text{K})$	$C_{p,\phi} / (\text{J/K mol})$	$C_{p,\phi} / (\text{J/K mol})$	$C_{p,\phi} / (\text{J/K mol})$
288.15	337.09 ± 0.02	347.75 ± 0.02	359.98 ± 0.02
293.15	349.53 ± 0.03	359.87 ± 0.05	372.87 ± 0.03
298.15	358.43 ± 0.02	372.15 ± 0.04	384.03 ± 0.02
303.15	369.63 ± 0.03	381.28 ± 0.02	392.54 ± 0.04
308.15	377.31 ± 0.02	389.14 ± 0.05	399.80 ± 0.03
313.15	383.36 ± 0.01	395.29 ± 0.02	405.10 ± 0.02
318.15	389.15 ± 0.01	401.63 ± 0.03	410.16 ± 0.01
323.15	394.21 ± 0.03	405.63 ± 0.02	415.50 ± 0.03
328.15	399.38 ± 0.03	412.66 ± 0.02	419.61 ± 0.03
333.15	404.22 ± 0.02	415.61 ± 0.02	422.60 ± 0.02
338.15	408.41 ± 0.04	416.39 ± 0.02	425.28 ± 0.04
343.15	413.07 ± 0.03	419.85 ± 0.02	427.00 ± 0.04
348.15	416.07 ± 0.02	422.03 ± 0.03	429.54 ± 0.03

$m_s / (\text{mol/kg})$	0.165177 ± 0.000003	0.204199 ± 0.000005
$T / (\text{K})$	$C_{p,\phi} / (\text{J/K mol})$	$C_{p,\phi} / (\text{J/K mol})$
288.15	373.77 ± 0.02	388.70 ± 0.02
293.15	387.28 ± 0.03	402.33 ± 0.04
298.15	398.20 ± 0.02	413.64 ± 0.02
303.15	407.42 ± 0.04	422.76 ± 0.04
308.15	415.29 ± 0.03	430.20 ± 0.03
313.15	421.11 ± 0.02	436.88 ± 0.02
318.15	425.38 ± 0.01	441.29 ± 0.02
323.15	430.75 ± 0.03	446.57 ± 0.03
328.15	434.87 ± 0.03	450.93 ± 0.03
333.15	437.91 ± 0.02	454.03 ± 0.02
338.15	441.11 ± 0.04	456.95 ± 0.04
343.15	443.33 ± 0.04	459.76 ± 0.04
348.15	445.37 ± 0.03	462.15 ± 0.03

Tabla I.5. Capacidades térmicas isobáricas molares aparentes $C_{p,\phi}(T,m_s)$ con sus incertidumbres asociadas para las disoluciones acuosas de GLU medidos en el intervalo de temperatura (288.15 a 348.15) K.

$m_s / (\text{mol/kg})$	0.050001 ± 0.000007	0.099978 ± 0.000004	0.143548 ± 0.000002
$T / (\text{K})$	$C_{p,\phi} / (\text{J/K mol})$	$C_{p,\phi} / (\text{J/K mol})$	$C_{p,\phi} / (\text{J/K mol})$
288.15	323.70 ± 0.07	326.73 ± 0.02	328.66 ± 0.03
293.15	347.90 ± 0.04	342.28 ± 0.03	342.07 ± 0.04
298.15	360.66 ± 0.02	355.10 ± 0.02	359.38 ± 0.03
303.15	370.87 ± 0.04	366.48 ± 0.03	372.62 ± 0.04
308.15	380.66 ± 0.03	376.36 ± 0.03	381.96 ± 0.03
313.15	387.45 ± 0.03	385.50 ± 0.03	389.84 ± 0.03
318.15	394.75 ± 0.03	393.80 ± 0.03	395.38 ± 0.03
323.15	401.01 ± 0.04	401.83 ± 0.03	401.97 ± 0.04
328.15	408.46 ± 0.04	408.67 ± 0.04	407.10 ± 0.04
333.15	415.71 ± 0.03	415.33 ± 0.04	412.13 ± 0.03
338.15	420.79 ± 0.04	421.69 ± 0.05	417.81 ± 0.05
343.15	428.30 ± 0.04	427.59 ± 0.04	427.01 ± 0.05
348.15	433.59 ± 0.04	433.49 ± 0.06	431.04 ± 0.04

$m_s / (\text{mol/kg})$	0.200036 ± 0.000004	0.251724 ± 0.000004	0.299969 ± 0.000004
$T / (\text{K})$	$C_{p,\phi} / (\text{J/K mol})$	$C_{p,\phi} / (\text{J/K mol})$	$C_{p,\phi} / (\text{J/K mol})$
288.15	330.20 ± 0.03	321.85 ± 0.03	327.54 ± 0.03
293.15	344.67 ± 0.04	344.52 ± 0.04	348.50 ± 0.04
298.15	357.04 ± 0.03	361.72 ± 0.03	364.02 ± 0.03
303.15	367.73 ± 0.04	375.09 ± 0.05	377.84 ± 0.05
308.15	377.53 ± 0.04	385.30 ± 0.04	386.86 ± 0.04
313.15	386.04 ± 0.03	393.87 ± 0.03	395.97 ± 0.03
318.15	394.74 ± 0.03	400.52 ± 0.03	402.66 ± 0.03
323.15	402.27 ± 0.04	407.58 ± 0.04	409.09 ± 0.04
328.15	408.88 ± 0.04	413.45 ± 0.05	415.24 ± 0.05
333.15	415.59 ± 0.03	419.26 ± 0.04	420.89 ± 0.04
338.15	421.31 ± 0.05	424.62 ± 0.05	426.12 ± 0.05
343.15	426.92 ± 0.05	430.33 ± 0.05	431.69 ± 0.05
348.15	433.09 ± 0.04	436.61 ± 0.04	437.43 ± 0.04

Tabla I.6. Capacidades térmicas isobáricas molares aparentes $C_{p,\phi}(T,m_s)$ con sus incertidumbres asociadas para las disoluciones acuosas de DGLU medidos en el intervalo de temperatura (288.15 a 348.15) K.

$m_s / (\text{mol/kg})$	0.051631 ± 0.000002	0.100896 ± 0.000003	0.144582 ± 0.000004
$T / (\text{K})$	$C_{p,\phi} / (\text{J/K mol})$	$C_{p,\phi} / (\text{J/K mol})$	$C_{p,\phi} / (\text{J/K mol})$
288.15	320.46 ± 0.02	341.93 ± 0.03	361.99 ± 0.02
293.15	337.08 ± 0.03	361.53 ± 0.03	380.92 ± 0.04
298.15	353.17 ± 0.02	373.81 ± 0.04	395.72 ± 0.03
303.15	367.17 ± 0.04	386.99 ± 0.04	408.50 ± 0.04
308.15	378.44 ± 0.03	400.68 ± 0.03	420.70 ± 0.03
313.15	389.06 ± 0.02	410.65 ± 0.02	429.09 ± 0.03
318.15	400.69 ± 0.02	419.39 ± 0.01	439.11 ± 0.02
323.15	409.40 ± 0.03	429.68 ± 0.01	448.91 ± 0.04
328.15	418.82 ± 0.04	439.15 ± 0.02	458.54 ± 0.04
333.15	427.65 ± 0.03	446.37 ± 0.03	463.08 ± 0.03
338.15	436.32 ± 0.04	451.18 ± 0.02	468.91 ± 0.04
343.15	444.68 ± 0.04	460.43 ± 0.04	474.99 ± 0.04
348.15	453.42 ± 0.03	466.19 ± 0.05	479.86 ± 0.04

$m_s / (\text{mol/kg})$	0.201924 ± 0.000006	0.246766 ± 0.000007	0.300921 ± 0.000009
$T / (\text{K})$	$C_{p,\phi} / (\text{J/K mol})$	$C_{p,\phi} / (\text{J/K mol})$	$C_{p,\phi} / (\text{J/K mol})$
288.15	382.73 ± 0.03	399.64 ± 0.03	416.06 ± 0.03
293.15	401.70 ± 0.04	418.69 ± 0.04	434.07 ± 0.04
298.15	414.28 ± 0.03	432.68 ± 0.03	451.54 ± 0.03
303.15	425.37 ± 0.05	440.65 ± 0.05	461.77 ± 0.05
308.15	439.79 ± 0.04	453.65 ± 0.04	472.55 ± 0.04
313.15	447.43 ± 0.03	463.42 ± 0.03	479.83 ± 0.03
318.15	458.64 ± 0.02	471.64 ± 0.03	493.24 ± 0.03
323.15	470.33 ± 0.04	480.80 ± 0.04	500.07 ± 0.04
328.15	478.04 ± 0.04	492.22 ± 0.04	507.68 ± 0.04
333.15	484.50 ± 0.03	498.30 ± 0.03	518.43 ± 0.04
338.15	491.72 ± 0.05	503.49 ± 0.05	524.59 ± 0.05
343.15	496.76 ± 0.05	509.13 ± 0.05	528.21 ± 0.05
348.15	501.26 ± 0.04	513.70 ± 0.04	535.82 ± 0.04

Tabla I.7. Capacidades térmicas isobáricas molares aparentes $C_{p,\phi}(T,m_s)$ con sus incertidumbres asociadas para las disoluciones acuosas de MAN medidos en el intervalo de temperatura (288.15 a 348.15) K.

m_s / (mol/kg)	0.049983 ± 0.000001	0.099934 ± 0.000001	0.149996 ± 0.000002
T / (K)	$C_{p,\phi}$ / (J/K mol)	$C_{p,\phi}$ / (J/K mol)	$C_{p,\phi}$ / (J/K mol)
288.15	333.16 ± 0.03	347.14 ± 0.03	361.84 ± 0.03
293.15	355.45 ± 0.04	369.48 ± 0.06	383.93 ± 0.04
298.15	373.21 ± 0.03	387.25 ± 0.02	401.76 ± 0.03
303.15	387.35 ± 0.04	401.97 ± 0.03	415.70 ± 0.05
308.15	400.02 ± 0.03	414.28 ± 0.02	428.67 ± 0.04
313.15	411.29 ± 0.03	425.28 ± 0.03	439.17 ± 0.03
318.15	420.81 ± 0.03	434.87 ± 0.03	448.81 ± 0.03
323.15	429.49 ± 0.04	443.06 ± 0.02	457.01 ± 0.04
328.15	437.97 ± 0.04	451.70 ± 0.05	465.71 ± 0.04
333.15	445.52 ± 0.03	459.50 ± 0.03	473.22 ± 0.04
338.15	453.50 ± 0.05	466.75 ± 0.03	480.35 ± 0.05
343.15	460.48 ± 0.05	474.12 ± 0.03	488.16 ± 0.05
348.15	467.11 ± 0.04	481.31 ± 0.06	495.13 ± 0.04

m_s / (mol/kg)	0.199814 ± 0.000003	0.250035 ± 0.000003	0.298651 ± 0.000004
T / (K)	$C_{p,\phi}$ / (J/K mol)	$C_{p,\phi}$ / (J/K mol)	$C_{p,\phi}$ / (J/K mol)
288.15	375.90 ± 0.03	389.88 ± 0.03	403.06 ± 0.03
293.15	397.27 ± 0.04	411.60 ± 0.05	425.03 ± 0.05
298.15	415.20 ± 0.03	429.68 ± 0.03	443.90 ± 0.04
303.15	429.78 ± 0.05	443.99 ± 0.05	457.88 ± 0.05
308.15	442.55 ± 0.04	456.33 ± 0.04	470.07 ± 0.04
313.15	453.01 ± 0.03	467.05 ± 0.03	481.11 ± 0.03
318.15	462.07 ± 0.03	476.68 ± 0.03	490.43 ± 0.03
323.15	471.01 ± 0.04	485.74 ± 0.04	499.73 ± 0.05
328.15	479.65 ± 0.05	493.44 ± 0.05	507.03 ± 0.05
333.15	487.87 ± 0.04	501.95 ± 0.04	515.44 ± 0.04
338.15	494.80 ± 0.05	508.42 ± 0.05	522.94 ± 0.06
343.15	502.91 ± 0.05	516.70 ± 0.05	529.84 ± 0.06
348.15	509.61 ± 0.04	522.94 ± 0.04	536.88 ± 0.05

Tabla I.8. Capacidades térmicas isobáricas molares aparentes $C_{p,\phi}(T,m_s)$ con sus incertidumbres asociadas para las disoluciones acuosas de FRU medidos en el intervalo de temperatura (288.15 a 348.15) K.

m_s / (mol/kg)	0.051177 ± 0.000001	0.099769 ± 0.000002	0.150461 ± 0.000002
T / (K)	$C_{p,\phi}$ / (J/K mol)	$C_{p,\phi}$ / (J/K mol)	$C_{p,\phi}$ / (J/K mol)
288.15	300.21 ± 0.06	300.80 ± 0.05	301.65 ± 0.02
293.15	339.16 ± 0.03	336.31 ± 0.05	337.63 ± 0.03
298.15	362.67 ± 0.02	364.94 ± 0.03	370.86 ± 0.02
303.15	374.35 ± 0.04	378.93 ± 0.05	385.69 ± 0.04
308.15	378.39 ± 0.03	383.13 ± 0.02	389.68 ± 0.03
313.15	378.81 ± 0.02	386.08 ± 0.05	391.99 ± 0.02
318.15	382.05 ± 0.02	390.12 ± 0.07	393.70 ± 0.02
323.15	385.21 ± 0.03	395.48 ± 0.06	398.07 ± 0.03
328.15	390.61 ± 0.03	400.49 ± 0.02	401.69 ± 0.04
333.15	396.48 ± 0.03	405.77 ± 0.01	405.67 ± 0.03
338.15	399.74 ± 0.04	410.53 ± 0.05	410.40 ± 0.04
343.15	405.37 ± 0.04	415.26 ± 0.02	418.47 ± 0.04
348.15	408.80 ± 0.03	419.87 ± 0.04	421.66 ± 0.03

m_s / (mol/kg)	0.198745 ± 0.000003	0.250515 ± 0.000004
T / (K)	$C_{p,\phi}$ / (J/K mol)	$C_{p,\phi}$ / (J/K mol)
288.15	300.23 ± 0.02	297.87 ± 0.02
293.15	333.81 ± 0.03	338.19 ± 0.04
298.15	361.91 ± 0.02	374.07 ± 0.02
303.15	377.67 ± 0.04	387.81 ± 0.05
308.15	382.57 ± 0.04	393.45 ± 0.03
313.15	384.82 ± 0.03	395.37 ± 0.02
318.15	388.89 ± 0.02	397.16 ± 0.02
323.15	393.74 ± 0.04	401.32 ± 0.04
328.15	398.40 ± 0.04	405.04 ± 0.04
333.15	403.61 ± 0.03	409.05 ± 0.03
338.15	408.20 ± 0.04	412.85 ± 0.05
343.15	412.73 ± 0.04	417.06 ± 0.04
348.15	418.05 ± 0.03	421.97 ± 0.04

Tabla I.9. Capacidades térmicas isobáricas molares aparentes $C_{p,\phi}(T,m_s)$ con sus incertidumbres asociadas para las disoluciones acuosas de MeGLU medidos en el intervalo de temperatura (288.15 a 348.15) K.

$m_s / (\text{mol/kg})$	0.050226 ± 0.000001	0.100167 ± 0.000001	0.139043 ± 0.000002
$T / (\text{K})$	$C_{p,\phi} / (\text{J/K mol})$	$C_{p,\phi} / (\text{J/K mol})$	$C_{p,\phi} / (\text{J/K mol})$
288.15	358.37 ± 0.03	373.81 ± 0.02	385.69 ± 0.03
293.15	373.83 ± 0.04	389.48 ± 0.06	402.55 ± 0.04
298.15	386.86 ± 0.03	402.81 ± 0.03	416.46 ± 0.03
303.15	398.76 ± 0.04	413.72 ± 0.02	427.86 ± 0.05
308.15	408.36 ± 0.04	423.64 ± 0.01	438.48 ± 0.04
313.15	417.43 ± 0.03	432.34 ± 0.02	446.76 ± 0.03
318.15	425.54 ± 0.03	440.22 ± 0.04	455.68 ± 0.03
323.15	432.87 ± 0.04	447.85 ± 0.03	463.20 ± 0.04
328.15	440.40 ± 0.04	454.21 ± 0.03	470.32 ± 0.04
333.15	447.73 ± 0.03	460.36 ± 0.03	475.87 ± 0.04
338.15	454.36 ± 0.05	465.89 ± 0.04	479.42 ± 0.05
343.15	461.19 ± 0.05	471.16 ± 0.02	482.61 ± 0.05
348.15	467.16 ± 0.04	476.89 ± 0.05	486.16 ± 0.04

$m_s / (\text{mol/kg})$	0.185021 ± 0.000002	0.231659 ± 0.000003	0.279608 ± 0.000003
$T / (\text{K})$	$C_{p,\phi} / (\text{J/K mol})$	$C_{p,\phi} / (\text{J/K mol})$	$C_{p,\phi} / (\text{J/K mol})$
288.15	404.52 ± 0.03	419.78 ± 0.03	433.76 ± 0.04
293.15	421.50 ± 0.05	437.30 ± 0.05	450.22 ± 0.05
298.15	432.72 ± 0.03	449.88 ± 0.04	465.63 ± 0.04
303.15	441.62 ± 0.05	458.88 ± 0.05	474.22 ± 0.06
308.15	453.49 ± 0.04	468.35 ± 0.04	483.46 ± 0.04
313.15	460.16 ± 0.03	476.39 ± 0.03	489.61 ± 0.03
318.15	469.91 ± 0.03	483.35 ± 0.03	496.34 ± 0.03
323.15	478.25 ± 0.04	492.06 ± 0.05	507.81 ± 0.05
328.15	484.88 ± 0.05	500.88 ± 0.05	514.98 ± 0.05
333.15	489.52 ± 0.04	507.09 ± 0.04	524.69 ± 0.04
338.15	494.94 ± 0.05	510.27 ± 0.05	527.40 ± 0.06
343.15	497.13 ± 0.05	512.96 ± 0.06	530.84 ± 0.06
348.15	499.46 ± 0.04	515.06 ± 0.04	536.25 ± 0.05

Tabla I.10. Capacidades térmicas isobáricas molares aparentes $C_{p,\phi}(T,m_s)$ con sus incertidumbres asociadas para las disoluciones acuosas de MALT medidos en el intervalo de temperatura (288.15 a 348.15) K.

$m_s / (\text{mol/kg})$	0.050661 ± 0.000002	0.099613 ± 0.000003	0.146942 ± 0.000004
$T / (\text{K})$	$C_{p,\phi} / (\text{J/K mol})$	$C_{p,\phi} / (\text{J/K mol})$	$C_{p,\phi} / (\text{J/K mol})$
288.15	897.47 ± 0.16	920.91 ± 0.09	944.23 ± 0.07
293.15	953.12 ± 0.09	976.09 ± 0.08	999.43 ± 0.12
298.15	997.82 ± 0.07	1020.63 ± 0.09	1043.66 ± 0.09
303.15	1034.55 ± 0.11	1058.14 ± 0.10	1080.65 ± 0.14
308.15	1063.95 ± 0.09	1079.53 ± 0.12	1101.71 ± 0.11
313.15	1088.02 ± 0.16	1111.03 ± 0.12	1133.45 ± 0.07
318.15	1107.89 ± 0.16	1131.77 ± 0.12	1154.18 ± 0.07
323.15	1127.31 ± 0.10	1150.53 ± 0.12	1172.39 ± 0.12
328.15	1144.32 ± 0.10	1167.80 ± 0.13	1190.33 ± 0.13
333.15	1157.36 ± 0.08	1181.32 ± 0.12	1204.86 ± 0.10
338.15	1166.61 ± 0.12	1188.63 ± 0.12	1210.20 ± 0.15
343.15	1178.47 ± 0.11	1200.67 ± 0.12	1222.67 ± 0.15
348.15	1185.16 ± 0.09	1207.55 ± 0.13	1231.85 ± 0.11

$m_s / (\text{mol/kg})$	0.199169 ± 0.000006	0.248997 ± 0.000006
$T / (\text{K})$	$C_{p,\phi} / (\text{J/K mol})$	$C_{p,\phi} / (\text{J/K mol})$
288.15	968.80 ± 0.09	991.58 ± 0.10
293.15	1022.65 ± 0.14	1044.80 ± 0.17
298.15	1066.28 ± 0.10	1089.90 ± 0.11
303.15	1102.21 ± 0.17	1124.89 ± 0.19
308.15	1123.54 ± 0.13	1147.02 ± 0.15
313.15	1157.70 ± 0.08	1179.02 ± 0.09
318.15	1176.16 ± 0.07	1200.81 ± 0.08
323.15	1195.29 ± 0.14	1217.85 ± 0.16
328.15	1213.55 ± 0.16	1236.69 ± 0.18
333.15	1226.62 ± 0.11	1250.72 ± 0.13
338.15	1232.60 ± 0.18	1257.70 ± 0.20
343.15	1245.96 ± 0.18	1268.59 ± 0.20
348.15	1253.16 ± 0.13	1278.63 ± 0.15

APÉNDICE J

CAPACIDADES TÉRMICAS ISOBÁRICAS MOLARES APARENTES A DILUCIÓN INFINITA DE LAS DISOLUCIONES DE LOS SACÁRIDOS

Tabla J.1. Capacidades térmicas isobáricas molares $C_{p,\phi}^{\infty}(T)$ con sus incertidumbres asociadas para los sacáridos en estado sólido medidas en el intervalo de temperatura (288.15 a 358.15) K.

Sustancia:	XIL	RIB	DRIB	MeRIB	GLU
$T / (K)$	$C_{p,\phi}^{\infty} / (J/K \text{ mol})$	$C_{p,\phi}^{\infty} / (J/K \text{ mol})$	$C_{p,\phi}^{\infty} / (J/K \text{ mol})$	$C_{p,\phi}^{\infty} / (J/K \text{ mol})$	$C_{p,\phi}^{\infty} / (J/K \text{ mol})$
288.15	289.95 ± 1.16	294.75 ± 1.28	280.81 ± 2.38	322.14 ± 1.84	329.15 ± 1.45
293.15	307.64 ± 1.92	327.15 ± 1.14	300.78 ± 2.44	333.92 ± 1.92	343.71 ± 1.32
298.15	320.39 ± 1.78	342.51 ± 1.20	312.93 ± 2.32	343.79 ± 2.05	356.26 ± 1.56
303.15	334.73 ± 1.91	353.11 ± 1.66	324.20 ± 2.56	354.45 ± 2.03	366.29 ± 1.76
308.15	344.92 ± 1.66	360.35 ± 1.49	333.36 ± 2.49	362.21 ± 2.13	376.19 ± 1.67
313.15	353.86 ± 1.71	365.00 ± 1.82	340.09 ± 2.92	367.92 ± 1.87	383.48 ± 1.53
318.15	362.61 ± 1.73	370.82 ± 1.20	347.29 ± 2.72	374.58 ± 1.75	391.12 ± 1.33
323.15	369.45 ± 1.75	376.01 ± 1.33	353.91 ± 2.53	379.03 ± 1.88	398.19 ± 1.21
328.15	376.77 ± 1.76	381.87 ± 1.27	360.68 ± 2.47	385.37 ± 1.99	405.29 ± 1.11
333.15	382.75 ± 1.77	385.79 ± 1.07	366.05 ± 2.67	389.78 ± 2.04	412.32 ± 1.29
338.15	388.67 ± 1.79	391.29 ± 1.73	372.31 ± 2.83	392.55 ± 2.16	418.11 ± 1.41
343.15	394.93 ± 1.82	395.76 ± 1.92	378.29 ± 2.52	397.02 ± 2.99	426.12 ± 1.32
348.15	399.25 ± 1.86	399.60 ± 1.09	384.04 ± 2.39	399.87 ± 1.96	431.11 ± 1.21

Sustancia:	DGLU	MAN	FRU	GAL	MeGLU
$T / (K)$	$C_{p,\phi}^{\infty} / (J/K \text{ mol})$	$C_{p,\phi}^{\infty} / (J/K \text{ mol})$	$C_{p,\phi}^{\infty} / (J/K \text{ mol})$	$C_{p,\phi}^{\infty} / (J/K \text{ mol})$	$C_{p,\phi}^{\infty} / (J/K \text{ mol})$
288.15	303.26 ± 3.10	319.20 ± 1.31	301.74 ± 2.35	331.50 ± 4.50	340.77 ± 1.31
293.15	321.27 ± 2.71	341.59 ± 1.22	338.32 ± 2.65	352.99 ± 5.81	356.19 ± 1.55
298.15	334.83 ± 2.83	358.97 ± 1.23	360.85 ± 2.56	372.20 ± 4.73	368.68 ± 1.67
303.15	349.97 ± 3.11	373.39 ± 1.21	373.10 ± 2.45	387.65 ± 4.55	381.36 ± 1.79
308.15	362.75 ± 3.02	386.18 ± 1.16	376.47 ± 2.78	399.86 ± 5.55	391.71 ± 1.71
313.15	373.52 ± 2.87	397.22 ± 1.17	377.76 ± 2.87	410.58 ± 5.33	401.41 ± 1.86
318.15	383.14 ± 2.63	406.83 ± 1.28	381.61 ± 2.58	420.48 ± 5.14	410.42 ± 1.54
323.15	393.65 ± 2.82	414.91 ± 1.28	385.56 ± 2.46	429.96 ± 4.87	416.32 ± 1.12
328.15	403.43 ± 2.91	424.03 ± 1.16	391.17 ± 2.39	438.72 ± 4.40	423.08 ± 1.46
333.15	409.84 ± 3.05	431.32 ± 1.20	397.18 ± 2.28	446.90 ± 4.91	428.48 ± 1.80
338.15	417.12 ± 3.12	439.02 ± 1.24	401.15 ± 2.37	454.54 ± 5.23	433.12 ± 1.83
343.15	427.01 ± 3.22	446.33 ± 1.26	407.49 ± 2.44	461.77 ± 5.42	436.41 ± 1.90
348.15	433.93 ± 3.41	453.23 ± 1.28	410.68 ± 2.55	468.55 ± 5.68	439.02 ± 1.97

Tabla J.1. (Continuación).

Sustancia:	NAGA	SAC	MAL	LAC	CEL
$T / (\text{K})$	$C_{p,\phi}^{\infty} / (\text{J/K mol})$	$C_{p,\phi}^{\infty} / (\text{J/K mol})$	$C_{p,\phi}^{\infty} / (\text{J/K mol})$	$C_{p,\phi}^{\infty} / (\text{J/K mol})$	$C_{p,\phi}^{\infty} / (\text{J/K mol})$
288.15	406.29 ± 7.17	598.01 ± 2.60	579.73 ± 3.51	682.56 ± 5.02	617.72 ± 5.08
293.15	422.60 ± 7.03	622.56 ± 2.71	603.46 ± 3.60	707.34 ± 5.63	640.43 ± 5.21
298.15	437.14 ± 6.82	643.50 ± 2.55	624.07 ± 3.34	728.27 ± 5.61	659.83 ± 5.43
303.15	450.11 ± 6.59	662.63 ± 2.70	642.23 ± 3.67	747.30 ± 5.45	676.95 ± 5.85
308.15	461.48 ± 6.48	679.77 ± 2.63	658.59 ± 3.65	764.10 ± 5.06	692.15 ± 5.60
313.15	471.86 ± 6.30	695.69 ± 2.78	673.30 ± 4.19	777.99 ± 5.31	705.91 ± 5.71
318.15	481.63 ± 6.24	709.81 ± 2.87	686.54 ± 4.08	790.98 ± 5.52	718.17 ± 5.44
323.15	492.39 ± 6.19	722.68 ± 3.04	698.73 ± 3.74	802.55 ± 4.89	729.51 ± 5.86
328.15	499.06 ± 6.08	735.33 ± 2.95	710.31 ± 3.73	813.30 ± 5.06	739.91 ± 5.38
333.15	507.24 ± 5.89	746.57 ± 2.74	721.07 ± 3.32	824.02 ± 5.44	749.90 ± 5.71
338.15	514.97 ± 5.78	756.87 ± 2.82	731.19 ± 4.02	832.79 ± 5.51	759.50 ± 5.32
343.15	522.00 ± 5.67	766.26 ± 2.91	740.35 ± 4.05	840.58 ± 5.32	767.85 ± 5.11
348.15	529.38 ± 5.44	775.04 ± 3.10	749.14 ± 4.01	849.03 ± 5.30	776.16 ± 4.98

Sustancia:	MALT	α -CD	β -CD
$T / (\text{K})$	$C_{p,\phi}^{\infty} / (\text{J/K mol})$	$C_{p,\phi}^{\infty} / (\text{J/K mol})$	$C_{p,\phi}^{\infty} / (\text{J/K mol})$
288.15	873.7 ± 8.34	1400.76 ± 10.08	1722.42 ± 11.45
293.15	930.2 ± 9.54	1463.94 ± 11.21	1773.09 ± 11.82
298.15	974.6 ± 9.67	1515.20 ± 10.34	1805.00 ± 12.04
303.15	1012.6 ± 10.66	1563.66 ± 11.90	1839.39 ± 12.23
308.15	1040.0 ± 11.49	1608.16 ± 11.54	1895.87 ± 12.54
313.15	1065.2 ± 10.82	1646.29 ± 11.23	1925.80 ± 12.67
318.15	1085.0 ± 11.20	1681.04 ± 11.09	1969.29 ± 12.32
323.15	1104.8 ± 10.33	1714.37 ± 10.98	2004.66 ± 12.08
328.15	1121.3 ± 10.27	1752.21 ± 10.86	2031.52 ± 11.98
333.15	1134.5 ± 10.35	1765.41 ± 11.12	2062.58 ± 11.86
338.15	1143.2 ± 11.78	1804.28 ± 11.32	2092.77 ± 11.93
343.15	1155.5 ± 11.98	1831.36 ± 11.19	2124.86 ± 12.04
348.15	1161.4 ± 10.76	1856.44 ± 10.97	2145.17 ± 12.29

APÉNDICE K

CAMBIO EN LAS CAPACIDADES TÉRMICAS ISOBÁRICAS MOLARES DE LAS DISOLUCIONES DE LOS SACÁRIDOS

Tabla K.1. Cambio en las capacidades térmicas isobáricas molares $\Delta_{sol}C_p(T)$ con sus incertidumbres asociadas para los sacáridos en disolución acuosa medidos en el intervalo de temperatura (288.15 a 358.15) K.

Sustancia:	XIL	[¥] RIB	[¥] DRIB	[¥] MeRIB	GLU
$T / (K)$	$\Delta_{sol}C_p / (J/K \text{ mol})$	$\Delta_{sol}C_p / (J/K \text{ mol})$	$\Delta_{sol}C_p / (J/K \text{ mol})$	$\Delta_{sol}C_p / (J/K \text{ mol})$	$\Delta_{sol}C_p / (J/K \text{ mol})$
288.15	111.25 ± 3.70	123.45 ± 2.11	108.87 ± 4.61	141.86 ± 2.30	118.95 ± 3.22
293.15	126.74 ± 3.71	147.75 ± 1.76	133.19 ± 4.90	144.08 ± 2.42	128.91 ± 2.61
298.15	139.99 ± 3.64	159.31 ± 2.64	150.90 ± 4.44	146.34 ± 2.65	136.36 ± 3.07
303.15	151.93 ± 4.06	164.31 ± 2.23	160.60 ± 4.96	153.80 ± 2.61	143.49 ± 2.75
308.15	159.22 ± 3.22	166.45 ± 2.08	161.70 ± 4.61	158.09 ± 2.53	149.69 ± 2.95
313.15	168.06 ± 3.19	163.70 ± 2.34	161.66 ± 5.22	159.16 ± 2.58	150.88 ± 3.11
318.15	175.31 ± 3.65	161.82 ± 1.82	163.17 ± 4.65	160.75 ± 2.23	155.32 ± 3.09
323.15	179.05 ± 3.84	151.41 ± 1.97	156.56 ± 4.73	155.61 ± 2.34	157.69 ± 3.18
328.15	184.77 ± 3.70	136.77 ± 1.88	138.69 ± 4.84	147.49 ± 2.68	163.19 ± 2.94
333.15	190.15 ± 3.83				166.12 ± 3.22
338.15	192.97 ± 3.47				167.61 ± 2.95
343.15	194.93 ± 3.18				170.92 ± 2.81
348.15	194.65 ± 3.33				170.71 ± 2.50

[¥]El intervalo de temperatura medido fue (288.15 a 328.15) K, ya que la temperatura de fusión de estas sustancias es aproximadamente de 328 K.

Sustancia:	DGLU	MAN	FRU	GAL	MeGLU
$T / (K)$	$\Delta_{sol}C_p / (J/K \text{ mol})$	$\Delta_{sol}C_p / (J/K \text{ mol})$	$\Delta_{sol}C_p / (J/K \text{ mol})$	$\Delta_{sol}C_p / (J/K \text{ mol})$	$\Delta_{sol}C_p / (J/K \text{ mol})$
288.15	113.63 ± 4.01	130.50 ± 2.81	81.44 ± 4.10	128.20 ± 4.62	108.67 ± 1.98
293.15	125.46 ± 4.09	140.89 ± 2.72	114.72 ± 4.31	142.29 ± 5.91	125.19 ± 2.11
298.15	134.68 ± 3.88	152.37 ± 2.77	133.15 ± 4.73	158.50 ± 5.10	134.98 ± 1.61
303.15	148.95 ± 4.04	158.39 ± 2.32	139.80 ± 4.02	170.15 ± 4.66	145.66 ± 1.82
308.15	158.22 ± 4.05	162.88 ± 2.53	139.57 ± 4.45	177.56 ± 5.84	151.01 ± 1.85
313.15	166.63 ± 3.97	169.02 ± 2.32	135.36 ± 4.48	183.48 ± 5.52	153.91 ± 2.07
318.15	174.17 ± 3.58	175.23 ± 2.31	134.31 ± 4.35	191.08 ± 5.53	154.52 ± 2.35
323.15	180.09 ± 3.54	180.41 ± 2.38	134.06 ± 4.43	194.36 ± 5.26	151.62 ± 2.29
328.15	188.77 ± 3.62	187.53 ± 2.92	139.37 ± 4.21	201.92 ± 4.77	148.88 ± 2.58
333.15	191.45 ± 3.86	189.22 ± 2.07	142.08 ± 4.50	204.10 ± 5.14	144.88 ± 2.34
338.15	192.22 ± 3.87	193.82 ± 2.18	141.55 ± 4.22	207.54 ± 5.38	139.72 ± 2.65
343.15	200.63 ± 3.44	197.33 ± 2.22	146.59 ± 4.11	210.57 ± 5.62	133.51 ± 2.61
348.15	200.98 ± 3.55	200.83 ± 2.64	144.28 ± 4.46	213.85 ± 5.81	127.52 ± 2.20

Tabla K.1. (Continuación).

Sustancia:	NAGA	SAC	MAL	LAC	CEL
$T / (\text{K})$	$\Delta_{\text{sol}}C_p / (\text{J/K mol})$	$\Delta_{\text{sol}}C_p / (\text{J/K mol})$	$\Delta_{\text{sol}}C_p / (\text{J/K mol})$	$\Delta_{\text{sol}}C_p / (\text{J/K mol})$	$\Delta_{\text{sol}}C_p / (\text{J/K mol})$
288.15	136.49 ± 7.51	189.51 ± 3.60	184.93 ± 3.51	281.66 ± 5.01	209.92 ± 5.55
293.15	146.20 ± 7.33	205.96 ± 3.21	178.56 ± 3.65	280.44 ± 5.67	209.43 ± 5.76
298.15	160.24 ± 7.26	219.20 ± 3.15	187.97 ± 3.33	292.47 ± 5.64	223.73 ± 6.14
303.15	172.11 ± 7.12	233.23 ± 3.63	199.63 ± 3.68	306.60 ± 5.43	231.95 ± 6.42
308.15	178.18 ± 6.94	242.27 ± 3.78	206.59 ± 3.64	317.70 ± 5.02	249.05 ± 6.11
313.15	190.86 ± 6.98	250.19 ± 3.74	212.90 ± 4.18	327.99 ± 5.35	259.01 ± 6.46
318.15	200.23 ± 6.92	258.81 ± 3.80	215.64 ± 4.05	338.78 ± 5.48	269.47 ± 6.03
323.15	199.69 ± 6.73	256.48 ± 4.07	213.43 ± 3.74	342.75 ± 5.39	266.31 ± 6.42
328.15	205.96 ± 6.55	262.73 ± 3.65	215.51 ± 3.72	348.80 ± 5.53	276.41 ± 5.79
333.15	207.84 ± 6.47	264.07 ± 3.73	217.27 ± 3.31	355.72 ± 5.25	276.80 ± 5.96
338.15	211.17 ± 6.35	266.57 ± 3.55	216.19 ± 3.92	355.69 ± 5.08	278.40 ± 6.04
343.15	213.30 ± 6.22	267.46 ± 3.46	212.25 ± 4.05	352.38 ± 5.44	277.15 ± 5.63
348.15	209.68 ± 6.57	268.34 ± 3.41	206.94 ± 4.02	351.33 ± 5.56	272.96 ± 5.46

Sustancia:	MALT	α -CD	β -CD
$T / (\text{K})$	$\Delta_{\text{sol}}C_p / (\text{J/K mol})$	$\Delta_{\text{sol}}C_p / (\text{J/K mol})$	$\Delta_{\text{sol}}C_p / (\text{J/K mol})$
288.15	235.39 ± 8.59	326.16 ± 11.49	469.02 ± 12.67
293.15	276.17 ± 8.78	350.74 ± 11.81	474.79 ± 12.87
298.15	312.15 ± 8.95	365.20 ± 11.79	463.70 ± 12.90
303.15	349.86 ± 8.98	399.56 ± 11.93	481.79 ± 12.76
308.15	373.71 ± 8.85	406.66 ± 11.81	494.57 ± 12.69
313.15	388.24 ± 8.74	433.69 ± 11.70	511.70 ± 12.63
318.15	401.14 ± 8.45	450.84 ± 11.78	534.59 ± 12.74
323.15	406.66 ± 8.34	455.07 ± 11.83	536.16 ± 12.81
328.15	413.89 ± 8.44	469.61 ± 11.75	535.82 ± 12.89
333.15	415.94 ± 8.58	460.11 ± 11.93	540.48 ± 12.95
338.15	406.93 ± 8.67	468.98 ± 11.88	535.67 ± 12.84
343.15	401.78 ± 8.77	466.76 ± 11.90	533.56 ± 12.97
348.15	388.20 ± 8.84	454.84 ± 11.78	510.77 ± 12.91

APÉNDICE L

SINTAXIS DE LA FUNCIÓN DE AJUSTE PROGRAMADA EN ORIGIN

```

A = (-Ha/8.314)*((1/x)-(1/298.15));
Ka = Ka0*exp(A);
P = (-Hp/8.314)*((1/x)-(1/298.15));
Kp = Kp0*exp(P);
B = (Q1/0.109)*(1/(8.314*x*x));
C = Kp*Hp*Hp;
D = Ka*Ha*Ha;
E = (Hp - Ha)*(Hp - Ha)*Ka*Kp;
F = (1 + Kp + Ka)*(1 + Kp + Ka);
y = B*((C + D + E)/F);
/*end

```

donde:

Ha es el cambio de entalpía de alteración del agua (ΔH_{alt}).

Hp es el cambio de entalpía de formación de puente de hidrógeno del agua (ΔH_{pH}).

Ka0 es la constante de equilibrio de alteración del agua a 298.15 K (K_{alt}^0).

Kp0 es la constante de equilibrio de puente de hidrógeno del agua a 298.15 K (K_{pH}^0).

Ka es la constante de equilibrio de alteración del agua a la temperatura T (K_{alt}).

Kp es la constante de equilibrio de puente de hidrógeno del agua a la temperatura T (K_{pH}).


Q1 es el parámetro geométrico de superficie del soluto (Q_1).

ANEXOS

ANEXO I: CONSTANCIAS DE PARTICIPACIÓN EN EL CONGRESO INTERNACIONAL PACIFICHEM 2010, HONOLULU, HAWAII, U.S.A.



ANEXO II: CARTEL PRESENTADO EN EL CONGRESO INTERNACIONAL PACIFICHEM 2010, HONOLULU, HAWAII, U.S.A.



HEAT CAPACITIES OF SACCHARIDES. EXPERIMENTAL DETERMINATION AND MODELING

Gerardo Omar Hernández Segura e-mail: omar.termo@hotmail.com
Miguel Antonio Costas Basín e-mail: costasmi@servidor.unam.mx
Laboratorio de Biofísicoquímica, Departamento de Físicoquímica, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México

ABSTRACT

Apparent molar heat capacities C_p were determined for dilute aqueous solutions (molalities m from 0.05 kg·mol⁻¹) of seventeen saccharides in the temperature range 288.15 K to 343.15 K and at a pressure 0.2 MPa. Heat capacities were measured using a twin fixed-cell, power-compensation, differential-output, temperature-scanning microcalorimeter (VP-DSC Microcal Corporation, Northampton, MA, U.S.A.) [1-4]. A Picker vibrating tube densimeter (Sodey, Inc., Sherbrooke, QB, Canada) was used to measure the densities [2-4.5]. Molar heat capacities of the solid-state saccharides $C_{p,s}$ were also measured in the same temperature range, employing a power-compensation differential scanning calorimeter (DSC-7 Perkin-Elmer Corporation, Norwalk, CT, U.S.A.) [6,7]. The calculated C_p of the solutions were extrapolated to infinite dilution to obtain the molar infinite dilution heat capacities as a function of temperature. Changes in the molar heat capacity at infinite dilution $\Delta_{inf}C_p$ were calculated from the apparent molar heat capacities and molar heat capacities of solid state as $\Delta_{inf}C_p = C_{p,s} - C_{p,inf}$. A hydration shell two-chemical equilibria model was developed and applied to the data. The model takes into account the structural changes occurring in the first water solvation shell around the saccharide, due to the polar and non-polar chemical groups of the solute. With only two adjustable parameters, this model gives a satisfactory rendering of the heat capacity data.

HYDRATION SHELL TWO-CHEMICAL EQUILIBRIA MODEL

$$C_p(T) = \frac{Q}{RT} \left[\frac{K_{inf} (\Delta H_{inf})^2 + K_{inf} (\Delta S_{inf})^2 + (\Delta H_{inf} - \Delta S_{inf})^2 K_{inf} K_{inf}}{(1 + K_{inf} + K_{inf})^2} \right]$$

$$\text{H}_2\text{O}_{(aq)} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_{(shell)} \quad K_{inf} = X_2^{inf} / X_2^{aq}$$

$$\text{H}_2\text{O}_{(aq)} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_{(hydrogen\ bonding)} \quad K_{inf} = X_2^{inf} / X_2^{aq}$$

Q , ΔH_{inf} and K_{inf} are fixed parameters calculated from Ref [8,9] and Q is a fixed parameter calculated for each saccharide from Ref [10]

RESULTS

Figure 1. Experimental molar heat capacities of glucose (GLU) (●) $C_{p,m}(T)$ molar heat capacity of solid state (▲) $C_{p,s}(T)$ apparent molar heat capacity in infinite dilution (○) $C_{p,inf}(T)$ change in molar heat capacity (□) $\Delta_{inf}C_p(T)$ vs T (K).

Figure 2. Experimental changes in molar heat capacities of glucose (GLU) and its epimers mannose (MAN) and galactose (GAL). $\Delta_{inf}C_p$ was fitted as a common parameter and Q was considered as a fixed parameter.

Figure 3. Experimental changes in molar heat capacities of disaccharides cellobiose (CEL), maltose (MAL), sucrose (SUC) and lactose (LAC). $\Delta_{inf}C_p$ was fitted as a common parameter and Q was considered as a fixed parameter.

Figure 4. Experimental changes in molar heat capacities of monosaccharides glucose (DGLU), fructose (DFRU) and galactose (DGLA). $\Delta_{inf}C_p$ was fitted as a common parameter and Q was considered as a fixed parameter.

Saccharide	Structure	Formula	Q_1	K_{inf}
Polysaccharides: $\Delta H_{inf} = (-2080) \pm 162$ J/mol				
GLU		$C_6H_{12}O_6$	4.312	23.8 ± 0.9
MAN		$C_6H_{12}O_6$	4.312	29.4 ± 0.3
GAL		$C_6H_{12}O_6$	4.312	37.4 ± 0.7
Monosaccharides: $\Delta H_{inf} = (-19.72) \pm 58.2$ J/mol				
GLU		$C_6H_{12}O_6$	4.312	23.3 ± 3.9
MGLU		$C_6H_{12}O_6$	4.920	27.6 ± 2.9
DGLU		$C_6H_{12}O_6$	3.870	33.0 ± 2.1
Disaccharides: $\Delta H_{inf} = (-178.1) \pm 198$ J/mol				
CEL		$C_{12}H_{24}O_{22}$	8.940	27.7 ± 0.9
MAL		$C_{12}H_{22}O_{21} \cdot H_2O$	8.940	29.3 ± 1.4
SUC		$C_{12}H_{22}O_{21}$	9.252	28.0 ± 2.5
LAC		$C_{12}H_{22}O_{21} \cdot H_2O$	8.940	25.9 ± 0.3

CONCLUSIONS

- ✓ Value of enthalpy of hydrogen bonding ΔH_{inf} are in agreement with literature values (~ 2000 J/mol).
- ✓ The equilibrium constants K_{inf} reflect the number of -OH groups in each monosaccharide.
- ✓ The model is able to distinguish between glucose and its epimers through different values for equilibrium constants K_{inf} .
- ✓ Value of equilibrium constants K_{inf} for disaccharides are roughly alike.

REFERENCES

- [1] E. M. Woolley, *Chem. Thermodyn.* 25, (1993) 1077-1085.
- [2] E. M. Woolley, *Chem. Thermodyn.* 26, (2007) 1099-1217.
- [3] B. R. Bowlin, S. F. Zeman and E. M. Woolley, *Chem. Thermodyn.* 35, (2003) 448-453.
- [4] M. Serrano, S. F. Zeman and E. M. Woolley, *Chem. Thermodyn.* 34, (2002) 423-429.
- [5] F. F. López, E. Terribile and C. Mikovics, *Sci. Chem.* 2, (1994) 377-384.
- [6] A. Acosta-Galindo and G. García-González, *Chem. Thermodyn.* 33, (2001) 1103-1110.
- [7] G. G. Hernández-Segura, M. Casas and M. Casas, *J. Chem. Thermodyn.* 41, (2009) 17-25.
- [8] J. Hasegawa, Y. Dohi and M. Casas, *J. Chem. Thermodyn.* 32, (2000) 1683-1703.
- [9] V. Dostal, A. Horvath and M. Casas, *Chem. Thermodyn.* 36, (2004) 181-202.
- [10] R. S. Steinberg, J. M. Praeger and J. P. O'Connell, *The Properties of Water and Steam*, 5th ed. McGraw-Hill, New York, 2001, pp. 878-883.

222

ANEXO III: VALOR DE $t_p(\nu)$ DE LA DISTRIBUCIÓN t DE STUDENT, PARA ν GRADOS DE LIBERTAD, QUE DEFINE UN INTERVALO DE $-t_p(\nu)$ A $+t_p(\nu)$, COMO FUNCIÓN DE LA FRACCIÓN p DE LA DISTRIBUCIÓN

Grados de libertad: ν	Fracción p / (%):					
	68.27 ^a	90	95	95.45 ^a	99	99.73 ^a
1	1.84	6.31	12.71	13.97	63.66	235.80
2	1.32	2.92	4.30	4.53	9.92	19.21
3	1.20	2.35	3.18	3.31	5.84	9.22
4	1.14	2.13	2.78	2.87	4.60	6.62
5	1.11	2.02	2.57	2.65	4.03	5.51
6	1.09	1.94	2.45	2.52	3.71	4.90
7	1.08	1.89	2.36	2.43	3.50	4.53
8	1.07	1.86	2.31	2.37	3.36	4.28
9	1.06	1.83	2.26	2.32	3.25	4.09
10	1.05	1.81	2.23	2.28	3.17	3.96
11	1.05	1.80	2.20	2.25	3.11	3.85
12	1.04	1.78	2.18	2.23	3.05	3.76
13	1.04	1.77	2.16	2.21	3.01	3.69
14	1.04	1.76	2.14	2.20	2.98	3.64
15	1.03	1.75	2.13	2.18	2.95	3.59
16	1.03	1.75	2.12	2.17	2.92	3.54
17	1.03	1.74	2.11	2.16	2.90	3.51
18	1.03	1.74	2.10	2.15	2.88	3.48
19	1.03	1.73	2.09	2.14	2.86	3.45
20	1.03	1.72	2.09	2.13	2.85	3.42
25	1.02	1.71	2.06	2.11	2.79	3.33
30	1.02	1.70	2.04	2.09	2.75	3.27
35	1.01	1.70	2.03	2.07	2.72	3.23
40	1.01	1.68	2.02	2.06	2.70	3.20
45	1.01	1.68	2.01	2.06	2.69	3.18
50	1.01	1.68	2.01	2.05	2.68	3.16
100	1.005	1.660	1.984	2.025	2.626	3.077
∞	1.000	1.645	1.960	2.000	2.576	3.000

^aPara una magnitud z descrita por una distribución normal de esperanza matemática μ_z y desviación estándar típica σ , en el intervalo $\mu_z \pm k\sigma$ comprende respectivamente las fracciones $p = 68.27\%$; 95.45% y 99.73% de la distribución, para los valores $k = 1, 2$ y 3 . Tabla tomada de la Ref. [119].



Contents lists available at ScienceDirect

J. Chem. Thermodynamics

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jct

Temperature dependence of the heat capacities in the solid state of 18 mono-, di-, and poly-saccharides

Gerardo O. Hernández-Segura^a, Myriam Campos^b, Miguel Costas^{a,*}, Luis A. Torres^{b,*}

^aLaboratorio de Biofísicoquímica, Departamento de Físicoquímica, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, México D.F. 04510, Mexico

^bDepartamento de Química, Centro de Investigación y Estudios Avanzados del I.P.N., Apdo. Postal 14-740, México D.F. 07000, Mexico

ARTICLE INFO

Article history:

Received 31 July 2008

Received in revised form 12 August 2008

Accepted 13 August 2008

Available online 20 August 2008

Keywords:

Solid state heat capacity

Saccharide

Carbohydrate

Calorimetry

ABSTRACT

The temperature dependence of the heat capacities in solid state $C_p(T)$ of 18 mono-, di-, and poly-saccharides has been determined using a power-compensation differential scanning calorimeter. The saccharides were α -D-xylose, D-ribose, 2-deoxy-D-ribose, methyl- β -D-ribose, α -D-glucose, 2-deoxy-D-glucose, α -D-mannose, β -D-fructose, α -D-galactose, methyl- α -D-glucose, sucrose, maltose monohydrate, α -lactose monohydrate, cellobiose, maltotriose, N-acetyl-D-glucosamine, α -cyclodextrin, and β -cyclodextrin. The measurements were carried out at atmospheric pressure and from $T = (288.15 \text{ to } 358.15) \text{ K}$ for 15 saccharides and from $T = (288.15 \text{ to } 328.15) \text{ K}$ for D-ribose, 2-deoxy-D-ribose, and methyl- β -D-ribose. The present results are compared against literature values both at single temperatures, where most of the data are available, and throughout a range of temperatures, i.e., for $C_p(T)$. The predictions of a recently published correlation for organic solids are briefly discussed. By grouping saccharides in subsets, our present results can be used to compare amongst saccharide isomers and to assess the effect of different chemical groups and molecular size.

© 2008 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Saccharides or carbohydrates are the most abundant class of organic compounds found in living organisms. They perform numerous roles in living systems, from the storage and transport of energy to participation in the immune system, fertilization, development, pathogenesis, etc. Being the biomolecules with the largest capacity for coding stereo-chemical information [1], one of their major roles is to serve as mediators in myriads of recognition events in biological systems, including those evolved for self/non-self cellular discrimination [2].

The complexity of many biologically relevant events where saccharides are involved makes it necessary to dissect their multifaceted character into simple components, so that some of their aspects can be clearly understood. In this context, a molecular level understanding of the interactions between saccharides and other molecules in aqueous media require both the determination of accurate data and the modelling of the physicochemical properties of the pure components and their mixtures with water. From this perspective, the transfer heat capacities from either the pure solid or the pure gas states to water are important, since it has been shown that they are a good sensor of the hydration or dehydration

processes that occurs when a saccharide breaks or forms, respectively, a contact with other molecule [3,4]. To obtain the transfer heat capacities for saccharides and subsequently apply a molecular model to analyse their hydration/dehydration properties, it is then necessary to measure the dissolution and the pure solid state heat capacities. The former will be the theme of a future communication, while the latter is the subject of the present work where the temperature dependence of the isobaric heat capacity in the solid state of 18 saccharides is reported.

2. Experimental

2.1. Materials

Seventeen saccharides were purchased from Sigma–Aldrich and one (cellobiose) from Fluka. Their stated mass fraction purity, molecular formula, and acronym used in this work are as follows: α -D-xylose (0.99, $C_5H_{10}O_5$, and XYL), D-ribose (0.98, $C_5H_{10}O_5$, and RIB), 2-deoxy-D-ribose (0.97, $C_5H_{10}O_4$, and DRIB), methyl- β -D-ribose (0.99, $C_6H_{12}O_5$, and MeRIB), α -D-glucose (0.99, $C_6H_{12}O_6$, and GLU), 2-deoxy-D-glucose (0.99, $C_6H_{12}O_5$, and DGLU), α -D-mannose (0.99, $C_6H_{12}O_6$, and MAN), β -D-fructose (0.99, $C_6H_{12}O_6$, and FRU), α -D-galactose (0.98, $C_6H_{12}O_6$, and GAL), methyl- α -D-glucose (0.99, $C_7H_{14}O_6$, and MeGLU), sucrose (0.99, $C_{12}H_{22}O_{11}$, and SUC), maltose monohydrate (0.99, $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot H_2O$, and MAL), α -lactose monohydrate (0.99, $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot H_2O$, and LAC), cellobiose (0.99,

* Corresponding authors. Tel.: +52 (55) 56223520; fax: +52 (55) 56223521 (M. Costas).

E-mail addresses: costasmi@servidor.unam.mx (M. Costas), ltorres@cinvetav.mx (L.A. Torres).

C₁₂H₂₂O₁₁, and CEL), maltotriose (0.95, C₁₈H₃₂O₁₆, and MALT), N-acetyl-D-glucosamine (0.99, C₁₉H₄₆NO₆, and NAGA), α -cyclodextrin (0.98, C₃₆H₆₀O₃₀, and α -CD), and β -cyclodextrin (0.98, C₄₂H₇₀O₃₅, and β -CD). Samples of each saccharide were dried under vacuum (residual pressure of 20 Pa) at $T = 313$ K for several days. The residual water contents were determined in triplicate using the Karl-Fischer titration technique (701 KF Titrino, Metrohm, Switzerland). The water contents (in weight percent) of the samples used in the heat capacity measurements were as follows: XYL (0.19 ± 0.02); RIB, (0.21 ± 0.03); DRIB (0.21 ± 0.03); MeRIB (0.79 ± 0.05); GLU (0.04 ± 0.01); DGLU (0.15 ± 0.02); MAN (0.10 ± 0.02); FRU (0.13 ± 0.02); GAL (0.07 ± 0.01); MeGLU (0.15 ± 0.03); SUC (0.11 ± 0.02); MAL (0.49 ± 0.04); LAC (0.49 ± 0.05); CEL (0.25 ± 0.02); MALT (0.39 ± 0.03); NAGA (0.26 ± 0.03); α -CD (2.96 ± 0.13); and β -CD (2.81 ± 0.10). Synthetic sapphire α -Al₂O₃ SRM 720 and indium SRM 1745 were used as standard reference. They were obtained from the former National Bureau of Standards (Washington, D.C., USA) and from NIST, respectively, and used without further purification.

2.2. Instrumentation and procedures

The isobaric specific heat capacities were determined using a power-compensation differential scanning calorimeter (DSC-7 Perkin-Elmer Corporation, Norwalk, CT, USA). The measurements were carried out from $T = (288.15$ to $358.15)$ K for 15 saccharides and from $T = (288.15$ to $328.15)$ K for RIB, DRIB and MeRIB. The latter interval was chosen to avoid effects from the proximity of the fusion temperature of those three saccharides (approximately $T = 358$ K). Prior to the measurement of each saccharide, the calorimeter was calibrated using the reference standard materials. To this end, scans were done using approximately 30 mg of sapphire (isobaric molar heat capacity $79.01 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ at $T = 298.15$ K [5]) in the sample cell while the reference cell contained an empty pan. For each saccharide, two samples were employed. Two scans were performed for each sample at a $1.0 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ rate, the results being collected every degree. The experimental set up and other detailed procedures have been described previously [6,7].

TABLE 1
Experimental isobaric molar heat capacities, $C_{p,m}$ ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$), for mono-, di- and poly-saccharides. The indicated uncertainties are root-mean-square deviations for the average values obtained from four scans

T	XYL	RIB	DRIB	MeRIB	GLU	DGLU
288.15	178.3 ± 3.0	171.3 ± 1.7	171.9 ± 1.9	180.3 ± 1.4	210.2 ± 2.9	189.6 ± 2.7
293.15	180.9 ± 3.1	179.4 ± 1.2	167.6 ± 1.2	189.8 ± 1.4	214.8 ± 2.2	195.8 ± 2.9
298.15	180.4 ± 3.1	183.2 ± 1.3	162.0 ± 1.1	197.5 ± 1.6	219.9 ± 2.6	200.2 ± 2.6
303.15	182.8 ± 3.5	188.8 ± 1.4	163.6 ± 1.6	200.7 ± 1.5	222.8 ± 2.1	201.0 ± 2.6
308.15	185.7 ± 2.7	193.9 ± 1.3	171.7 ± 1.4	204.1 ± 1.5	226.5 ± 2.4	204.5 ± 2.6
313.15	185.8 ± 2.6	201.3 ± 1.4	178.4 ± 1.3	208.8 ± 1.6	232.6 ± 2.7	206.9 ± 2.7
318.15	187.3 ± 3.2	209.0 ± 1.3	184.1 ± 2.0	213.8 ± 1.3	235.8 ± 2.7	209.0 ± 2.4
323.15	190.4 ± 3.4	224.6 ± 1.4	197.4 ± 1.2	223.4 ± 1.3	240.5 ± 2.9	213.6 ± 2.1
328.15	192.0 ± 3.3	245.1 ± 1.3	222.0 ± 1.7	237.9 ± 1.6	242.1 ± 2.7	214.7 ± 2.2
333.15	192.6 ± 3.4				246.2 ± 2.9	218.4 ± 2.3
338.15	195.7 ± 2.9				250.5 ± 2.5	224.9 ± 2.2
343.15	200.0 ± 2.5				255.2 ± 2.5	226.4 ± 1.2
348.15	204.6 ± 2.7				260.4 ± 2.2	233.0 ± 1.0
353.15	209.4 ± 2.4				262.4 ± 2.3	235.4 ± 1.3
358.15	213.8 ± 2.5				267.7 ± 2.1	244.0 ± 1.3
	MAN	FRU	GAL	MeGLU	SUC	MAL
288.15	188.7 ± 2.8	220.3 ± 3.4	203.3 ± 1.0	232.1 ± 1.4	408.5 ± 2.5	394.8 ± 3.4
293.15	200.7 ± 2.7	223.6 ± 3.4	210.7 ± 1.0	231.0 ± 1.4	416.6 ± 1.8	424.9 ± 3.5
298.15	206.6 ± 2.7	227.7 ± 3.9	213.7 ± 1.9	233.7 ± 1.5	424.3 ± 1.8	436.1 ± 3.1
303.15	215.0 ± 2.3	233.3 ± 3.2	217.5 ± 1.1	235.7 ± 1.6	429.4 ± 2.4	442.6 ± 3.4
308.15	223.3 ± 3.0	236.9 ± 3.4	222.3 ± 1.8	240.7 ± 1.7	437.5 ± 2.7	452.0 ± 3.4
313.15	228.2 ± 2.3	242.4 ± 3.4	227.1 ± 1.6	247.5 ± 1.7	445.5 ± 2.6	460.4 ± 3.9
318.15	231.6 ± 2.3	247.3 ± 3.5	229.4 ± 1.1	255.9 ± 1.7	451.0 ± 2.4	470.9 ± 3.8
323.15	234.5 ± 2.3	251.5 ± 3.6	235.6 ± 1.9	264.7 ± 1.9	466.2 ± 2.3	485.3 ± 3.5
328.15	236.5 ± 2.9	251.8 ± 3.5	236.8 ± 1.6	274.2 ± 2.0	472.6 ± 2.2	494.8 ± 3.5
333.15	242.1 ± 2.0	255.1 ± 3.9	242.8 ± 1.4	283.6 ± 1.5	482.5 ± 2.5	503.8 ± 3.1
338.15	245.2 ± 2.1	259.6 ± 3.5	247.0 ± 1.0	293.4 ± 1.9	490.3 ± 2.1	515.0 ± 3.8
343.15	249.0 ± 2.2	260.9 ± 3.3	251.2 ± 1.6	302.9 ± 1.4	498.8 ± 1.7	528.1 ± 3.8
348.15	252.4 ± 2.6	266.4 ± 3.6	254.7 ± 1.4	311.5 ± 1.4	506.7 ± 1.3	542.2 ± 3.8
353.15	254.1 ± 2.6	275.3 ± 3.9	257.5 ± 1.1	319.0 ± 1.3	513.9 ± 1.9	558.5 ± 3.2
358.15	260.2 ± 3.0	290.4 ± 3.4	265.1 ± 1.5	325.5 ± 1.4	522.0 ± 1.6	585.6 ± 3.9
	LAC	CEL	MALT	NAGA	α -CD	β -CD
288.15	400.9 ± 3.5	407.8 ± 2.3	638.3 ± 2.1	269.8 ± 2.2	1074.6 ± 10.3	1253.4 ± 14.6
293.15	426.9 ± 3.9	431.0 ± 2.3	654.0 ± 2.2	276.4 ± 2.1	1113.2 ± 13.1	1298.3 ± 18.6
298.15	435.8 ± 3.8	436.1 ± 2.9	662.5 ± 2.3	276.9 ± 2.3	1150.0 ± 13.7	1341.3 ± 19.0
303.15	440.7 ± 3.8	445.0 ± 2.7	662.7 ± 2.6	278.0 ± 2.7	1164.1 ± 15.8	1357.6 ± 21.1
308.15	446.4 ± 3.2	443.1 ± 2.3	666.3 ± 2.9	283.3 ± 2.5	1201.5 ± 24.4	1401.3 ± 20.4
313.15	450.0 ± 3.3	446.9 ± 2.9	676.9 ± 3.2	281.0 ± 2.9	1212.6 ± 23.5	1414.1 ± 21.4
318.15	452.2 ± 3.3	448.7 ± 2.3	683.9 ± 3.7	281.4 ± 3.0	1230.2 ± 24.3	1434.7 ± 20.3
323.15	459.8 ± 3.2	463.2 ± 2.7	698.2 ± 3.0	292.7 ± 3.0	1259.3 ± 23.7	1468.5 ± 19.8
328.15	464.5 ± 3.1	463.5 ± 2.1	707.4 ± 3.6	293.1 ± 2.8	1282.6 ± 21.7	1495.7 ± 17.7
333.15	468.3 ± 3.0	473.1 ± 2.1	718.6 ± 4.0	299.4 ± 2.7	1305.3 ± 12.2	1522.1 ± 18.5
338.15	477.1 ± 3.1	481.1 ± 2.8	736.3 ± 3.4	303.8 ± 2.7	1335.3 ± 18.7	1557.1 ± 23.9
343.15	488.2 ± 3.6	490.7 ± 2.4	753.8 ± 3.8	308.7 ± 2.6	1364.6 ± 11.7	1591.3 ± 18.5
348.15	497.7 ± 3.5	503.2 ± 2.3	773.2 ± 3.6	319.7 ± 2.4	1401.6 ± 20.1	1634.4 ± 16.6
353.15	506.8 ± 3.6	515.8 ± 2.5	787.3 ± 3.1	325.2 ± 2.3	1442.6 ± 19.0	1682.1 ± 15.7
358.15	522.7 ± 3.6	534.8 ± 2.4	823.7 ± 3.5	332.0 ± 2.2	1502.7 ± 15.2	1752.1 ± 18.1

3. Results and discussion

The temperature dependence of the molar heat capacities, $C_{p,m}(T)$, was obtained correcting by water content of the samples according to

$$C_{p,m}(T) = M \frac{C_{p,s}(T) - \left(\frac{\text{wt}}{100}\right) C_{p,s}^w(T)}{1 - \left(\frac{\text{wt}}{100}\right)}, \quad (1)$$

where M is the molar mass of the saccharide, $C_{p,s}(T)$ is the average specific heat capacity obtained from four DSC scans, wt is the weight percent of residual water in the saccharide sample and $C_{p,s}^w(T)$ is the specific heat capacity of pure water taken from [8]. For the 18 saccharides, the experimental $C_{p,m}(T)$ and their uncertainties are reported every five degrees in table 1. The whole set of results, i.e. a heat capacity value every degree, were fitted to a polynomial of the form

$$C_{p,m}(T) = \sum_{i=0}^n B_i T^i. \quad (2)$$

The B_i coefficients were obtained using the Marquardt algorithm within the Origin 7.0 software and are shown, together with the standard deviation of fit, in table 2. Grouping saccharides in subsets, it is possible to compare $C_{p,m}(T)$ amongst isomers and to assess the effect of different chemical groups and molecular size. Figure 1 illustrates this for one of those subsets, namely that formed by the four mono-saccharides XYL, GLU, DGLU, and MeGLU.

The comparison between the heat capacity values reported here and those in the literature can be done at two levels, namely at single temperatures, where most of the available data have been provided, and throughout a range of temperatures, i.e., for $C_{p,m}(T)$. Table 3 displays single temperature comparisons at (298.15 and 303.15) K. Except when comparing against $C_{p,m}$ values in [15] where both sets of heat capacities differ by a maximum of 8.7% (FRU at $T = 298.15$ K), for the rest the agreement can be considered very good (a maximum difference of 4.4% for MAN at $T = 298.15$ K). Regarding $C_{p,m}(T)$, the comparisons between the present results and literature values are displayed in figure 2. For four mono- and two di-saccharides, literature values are available in the (290 to 325) K temperature interval [19]. Figure 2a shows that

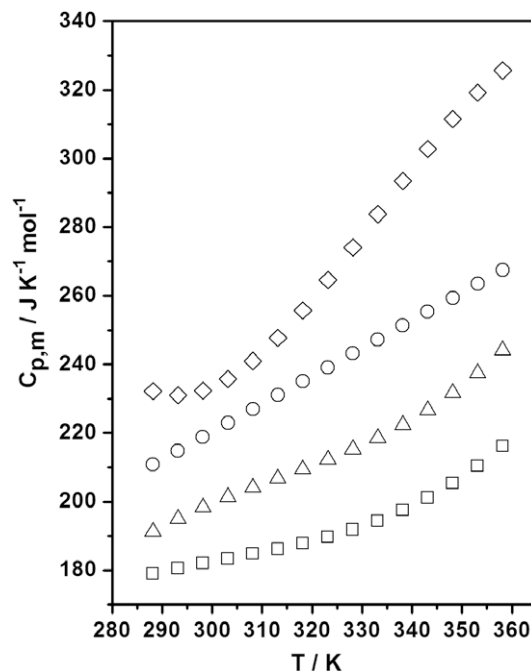


FIGURE 1. Temperature dependence of the isobaric molar heat capacities $C_{p,m}(T)$ for the mono-saccharides XYL (\square), GLU (\circ), DGLU (\triangle), and MeGLU (\diamond). $C_{p,m}(T)$ values were calculated every five degrees using equation (2) with the parameters in table 2.

the two sets of results agree within 2%, except for MAN (at low temperatures) and LAC where deviations are larger. Results obtained using adiabatic calorimetry for GLU [12] and SUC [17] are also available from very low temperatures to $T = 340$ K. Figure 2b shows that the present results agree within 1% with those previously reported values.

The estimation of the isobaric heat capacity of organic solids can be performed using a number of methods. Some of them are applicable only at $T = 298$ K [20–25] and only a few can be used over a wide range of temperatures [26,27]. Recently, a seven

TABLE 2

Coefficients B_i of equation (2) and standard deviation of fit, σ , for mono-, di-, and poly-saccharides over the temperature range (288.15 to 358.15) K

	i					σ
	0	1	2	3	4	
XYL	-2898.643717	29.956268	-0.097915334	0.000107655		0.95
RIB ^a	-47824.111289	476.495625	-1.579173929	0.001747664		0.88
DRIB ^a	1120.793785	8.434330	-0.0882256317	0.000164955		1.18
MeRIB ^a	-53828.205970	528.279181	-1.7237805737	0.001877159		0.87
GLU	-22.835633	0.810665				1.14
DGLU	-4442.544135	43.500403	-0.137287249	0.000146211		1.19
MAN	-9303.311589	84.241934	-0.249547852	0.000248183		1.00
FRU	181478.096200	-2290.202616	10.825702546	-0.022694534	0.0000178087	1.34
GAL	-30.130770	0.817608				0.93
MeGLU	14821.517848	-135.048408	0.411928018	-0.000412858		1.16
SUC	-77.222604	1.674476				1.15
MAL ^b	-2521564.133996	32756.381654	-159.499011764	0.345062348	-0.0002798374	1.17
MAL ^c	-62173.066828	562.934735	-1.691216574	0.001699537		1.35
LAC	-192708.796848	2341.333515	-10.62116751	0.021360822	-0.0000160605	1.72
CEL	-153097.993359	1862.044196	-8.443780099	0.016957081	-0.0000127134	1.52
MALT	-9610.128457	101.572441	-0.338906120	0.000381459		1.84
NAGA	-2956.008825	32.278098	-0.108785743	0.000123718		1.23
α -CD	-45059.357245	428.977086	-1.337961892	0.001404975		1.66
β -CD	-52479.232572	499.638597	-1.558370528	0.001636445		1.59

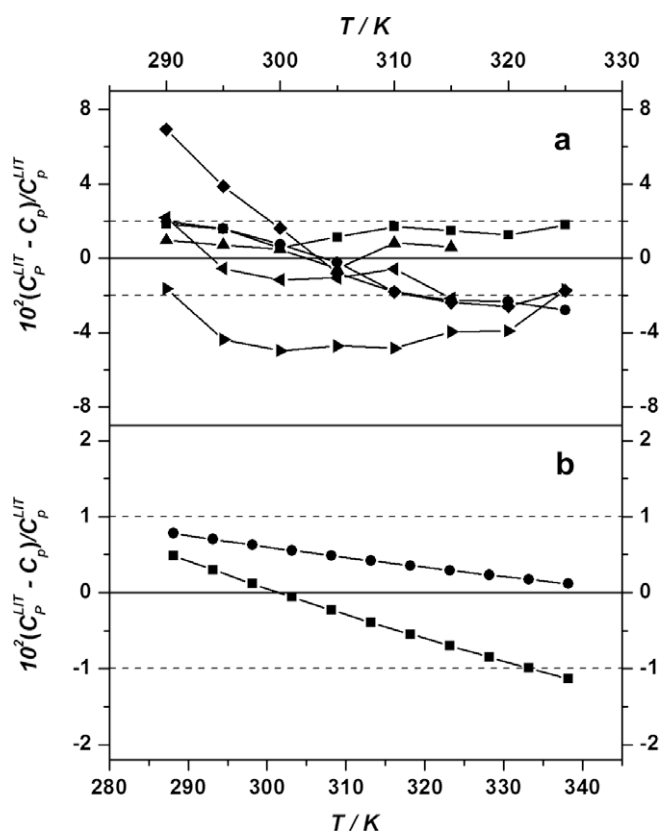
^a From $T = (288.15$ to $328.15)$ K.

^b From $T = (288.15$ to $318.15)$ K.

^c From $T = (318.15$ to $358.15)$ K.

TABLE 3Single temperature comparisons between the experimental $C_{p,m}$ ($J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$) values reported in this work and those in the literature

	$T = 298.15$ K			$T = 303.15$ K		
	This work	Literature		This work	Literature	
XYL	180.4	184	[9]	XYL	182.8	184 [10] 184 [11]
RIB	183.2	185.5	[9]	RIB	188.8	184 [10] 187 [11]
GLU	219.9	219.1 [12]	219.2 [13] 219.1 [9] 219.8 [14]	DRIB	163.6	164 [10]
MAN	206.6	216	[9]	GLU	222.8	224 [11] 235.9 [15]
FRU	227.7	232 [9]	208 [15]	DGLU	201.0	201 [10]
GAL	213.7	220	[9]	MAN	215.0	215 [10] 216 [11]
MeGLU	233.7	233.8	[16]	FRU	233.3	233 [10] 232 [11]
SUC	424.3	424.7 [17]	431.1 [15]	GAL	217.5	217 [10] 217 [11]
MAL	436.1	436 [18]	461.2 [15]	MeGLU	235.7	238 [10]
LAC	435.8	412.5	[15]			
MALT	662.5	663	[18]			
α -CD	1150.0	1153	[18]			
β -CD	1341.3	1342	[18]			

**FIGURE 2.** Plot of the deviations of the heat capacities against temperature. The deviations are for the literature C_p^{LIT} from the C_p values reported in this work for (a) GLU (■), MAN (◆), FRU (●), GAL (▲), MAL (▼), and LAC (►) from reference [19], and for (b) GLU (■) from reference [12] and SUC (●) from reference [17].

parameter new correlation based only on knowledge of elemental composition [27] has been reported. For the 18 saccharides studied here, the prediction of this correlation is that $C_{p,m}$ varies linearly with T in the (288.15 to 358.15) K temperature interval. Inspection of table 2 shows this linear dependence occurs only for GLU, GAL, and SUC. Furthermore, since the correlation does not consider chemical structure, the predicted values of the $C_{p,m}(T)$ are the same for those saccharides that are isomers. On the other hand, the correlation predicts well the $C_{p,m}$ dependence on molar mass, since it predicts saccharide heat capacities that are deviate by a maximum of 15% from the experimental values (exceptions are DRIB above $T = 325$ K and MALT above $T = 353$ K). It appears then that for some

industrial applications, this correlation can be used to obtain a reasonable first estimate of the heat capacities of saccharides. In this context, the data reported here can be used to improve the existing correlations or generate new ones.

Acknowledgements

We are grateful to Georgina Maya-Ruiz for her competent help in determining the water content of the saccharide samples. This work was supported by Grants IN105107 from PAPIIT-UNAM and 49811-Q from CONAcYT-México. G.O.H.-S. thanks CONAcYT-México for financial support.

References

- [1] R.A. Laine, in: H.-J. Gabius, S. Gabius (Eds.), *Glycosciences: Status and Perspectives*, Chapman & Hall, UK, 1997, pp. 1–14.
- [2] G.R. Vasta, H. Ahmed, N.E. Fink, M.T. Elola, A.G. Marsh, A. Snowden, E.W. Odom, *Ann. N.Y. Acad. Sci.* 15 (1994) 55–73.
- [3] E. García-Hernández, R.A. Zubillaga, E.A. Chavelas-Adame, E. Vázquez-Contreras, A. Rojo-Domínguez, M. Costas, *Protein Sci.* 12 (2003) 135–142.
- [4] V. Dohnal, M. Costas, E. Carrillo-Nava, S. Hovorka, *Biophys. Chem.* 90 (2001) 183–202.
- [5] J.A. Dean, *Lange's Handbook of Chemistry*, 13th ed., vol. 4, McGraw Hill, New York, 1996.
- [6] M.J. O'Neill, *J. Anal. Chem.* 36 (1964) 1238–1245.
- [7] A. Rojas-Aguilar, E. Orozco-Guareño, M. Martínez-Herrera, *J. Chem. Thermodyn.* 33 (2001) 1405–1418.
- [8] P.G. Hill, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 19 (1990) 1233–1274.
- [9] R.N. Goldberg, Y.B. Tewari, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 18 (1989) 873–890.
- [10] B.K. Banipal, T.S. Banipal, B.S. Lark, J.C. Ahluwalia, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 93 (1997) 81–87.
- [11] F. Kawaizumi, S. Kushida, Y. Miyahara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 54 (1981) 2282–2285.
- [12] J. Boerio-Goates, *J. Chem. Thermodyn.* 23 (1991) 403–409.
- [13] T. Engel, P. Reid, *Química Física*, Pearson Addison-Wesley, Spain, 2006, p. 1005.
- [14] Y.N. Lian, A.T. Chen, J. Suurkuusk, I. Wadsoe, *Acta Chem. Scand.* A36 (1982) 735–739.
- [15] W.F. Magie, *Phys. Rev.* 17 (1903) 105–116.
- [16] E. Orozco-Guareño, *Estudio estructural de piranosidos a partir de parámetros termodinámicos*, Ph.D. Thesis, Centro de Investigación y Estudios Avanzados del I.P.N., México, 2003, p. 41.
- [17] R.L. Putnam, J. Boerio-Goates, *J. Chem. Thermodyn.* 25 (1993) 607–613.
- [18] L.E. Briggner, I. Wadso, *J. Chem. Thermodyn.* 22 (1990) 1067–1074.
- [19] F. Kawaizumi, H. Nishio, J. Miyahara, *J. Chem. Thermodyn.* 13 (1981) 89–98.
- [20] E.S. Domalski, E.D. Hearing, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 17 (1988) 1637–1678.
- [21] E.S. Domalski, E.D. Hearing, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 22 (1993) 805–1159.
- [22] J.S. Chickos, D.G. Hesse, J.F. Liebman, *Struct. Chem.* 4 (1993) 261–269.
- [23] H.C. Helgeson, C.E. Owens, A.M. Knox, L. Richard, *Geochim. Cosmochim. Acta* 62 (1998) 985–1081.
- [24] L. Richard, H.C. Helgeson, *Geochim. Cosmochim. Acta* 62 (1998) 3591–3636.
- [25] J.E. Hurst, B.K. Harrison, *Chem. Eng. Commun.* 112 (1992) 21–30.
- [26] B.T. Goodman, W.V. Wilding, J.L. Oscarson, R.L. Rowley, *J. Chem. Eng. Data* 49 (2004) 24–31.
- [27] V. Lastovka, J.M. Shaw, *J. Chem. Eng. Data* 52 (2007) 1160–1164.

REFERENCIAS

- [1] S. A. Galema, J. B. F. N. Engberts, H. Høiland and G. M. Forland, *J. Phys. Chem.* (1993), 97, 6885-6889.
- [2] P. K. Banipal, T. S. Banipal, B. S. Lark, and J. C. Ahluwalia, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* (1997), 93, 81-87.
- [3] G. N. Lewis and M. Randall, *Thermodynamics*, 2nd Edition, McGraw-Hill, New York, 1951, p. 33-36.
- [4] E. D. Rossini, *J. Res. Natl. Bur. Std.* (1939), 9, 679.
- [5] F. T. Gucker, W. L. Ford and C. E. Moser, *J. Phys. Chem.* (1939), 43, 153.
- [6] I. M. Klotz and R. M. Rosenberg, *Chemical Thermodynamics*, 6th Edition, Wiley-Interscience Publication, New York, 2000, p. 63-67, 419-421.
- [7] J. McMurry, *Química Orgánica*, 5^o Edición, International Thompson Editores, México, 2001, p. 1030-1042, 1055-1058, 1061.
- [8] L. G. Wade Jr., *Química Orgánica*, 5^o Edición, Pearson-Prentice Hall, Madrid, 2004, p. 1057-1069, 1090-1095.
- [9] H. Hart, D. J. Hart, L. E. Craine y C. M. Hadad, *Química Orgánica*, 12^o Edición, McGraw-Hill, Madrid, 2007, p. 458-469, 473-478, 482.
- [10] D. L. Nelson y M. M. Cox, *Lehninger Principios de Bioquímica*, 2^o Edición, Omega, Madrid, 2001, p. 298-308.
- [11] H. R. Horton, L. A. Moran, M. D. Perry y J. D. Rawn, *Principios de Bioquímica*, 4^o Edición, Pearson-Prentice Hall, México, 2008, p. 32-36, 222-237.
- [12] E. Orozco Guareño, *Estudio estructural de piranosidos a partir de parámetros Termodinámicos*, Tesis Doctoral, Centro de Investigación y Estudios Avanzados del I.P.N., México, 2003, p. 14-16, 40-41, 171-174.
- [13] G. P. Moss, P. A. S. Smith and D. Tavernier, *Pure & Appl. Chem.* (1995), 67, Nos 8/9, 1307-1375.
- [14] A. D. McNaught, *Pure & Appl. Chem.* (1996), 68, 10, 1919-2008.
- [15] M. A. Kabayama and D. Patterson, *Can. J. Chem.* (1935), 36, 563-568.
- [16] K. H. Frömring and J. Szejtli, *Cyclodextrins in Pharmacy*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 1994, p. 1-6.
- [17] A. Vega Rodríguez, *Termodinámica de la interacción de hidroxipropil- α -ciclodextrina con alcoholes lineales y α,ω -dioles en solución acuosa*, Tesis de Licenciatura, Facultad de Química, U.N.A.M., México, 2004, p. 2, 6-10.
- [18] M. A. P. Olvera Treviño, *Estudio calorimétrico de complejos de inclusión con ciclodextrinas*, Tesis Doctoral, Facultad de Química, U.N.A.M., México, 2007, p. 5-9, 108.

-
- [19] A. Baltazar Cardona, *Determinación de la estequiometría de las reacciones de complejación ciclodextrina-antihistamínicos mediante microcalorimetría de titulación isotérmica*, Tesis de Licenciatura, Facultad de Química, U.N.A.M., México, 2007, p. 12-15.
- [20] C. J. Easton and S. F. Lincoln, *Modified Cyclodextrins*, Imperial College Press, London, 1999, p. 1-5.
- [21] R. Chang, *Fisicoquímica*, 3^o Edición, McGraw-Hill, México, 2008, p. 313, 689-695.
- [22] R. Chang, *Química*, 10^o Edición, McGraw-Hill, México, 2010, p. 467, 471-472, 1038.
- [23] E. Carrillo-Nava, *Solubilidad y efecto hidrofóbico. Estudio termodinámico de la disolución de solutos no polares en agua y en disoluciones acuosas de estabilizantes y de desestabilizantes de proteínas*. Tesis Doctoral, Facultad de Química, U.N.A.M., México, 2002, p. 11-13, 67-68.
- [24] G. García Miaja, *Modelos de dos y tres para la descripción de las capacidades caloríficas en exceso de mezclas binarias*, Tesis de Maestría, Facultad de Química, U.N.A.M., México, 2004, p. 20.
- [25] E. Juaristi, *Fisicoquímica Orgánica*, Publicaciones del Colegio Nacional, México, 2008, p. 33-36.
- [26] V. Dohnal, M. Costas, E. Carrillo-Nava and S. Hovorka, *Biophys. Chem.* (2001), 90, 184-200.
- [27] K. J. Leidler y J. H. Meiser *Fisicoquímica*, 2^o Edición, Grupo Editorial Patria, México, 2009, p. 149-152.
- [28] D. W. Ball, *Physical Chemistry*, 1st Edition, Thompson, Pacific Grove, 2003, p. 125.
- [29] T. Engel y P. Reid, *Química Física*, 3^o Edición, Pearson-Addison Wesley, Madrid, 2006, p. 131-132, 1005.
- [30] S. Hovorka, V. Dohnal, M. Costas and E. Carrillo-Nava, *J. Chem. Thermodyn.* (2000), 32, 1691.
- [31] A. Bondi, *Physical Properties of Molecular Liquids, Crystals and Glasses*, Wiley, New York, 1968, p. 271-275.
- [32] B. E. Poling, J. M. Prauznitz and J. P. O'Connell, *The Properties of Gases and Liquids*, 5th Edition, McGraw-Hill, New York, 2001, p. 8.75-8.94.
- [33] A. M. Peres and E. A. Macedo, *Fluid Phase Equilibria* (1997), 139, 52-54.
- [34] D. S. Abrams and J. M. Prauznitz, *AIChE J.* (1975), 21, 116-128.
- [35] R. V. Jasra and J. C. Ahluwalia, *J. Sol. Chem.* (1982), 11, 5, 327.
- [36] D. Fenclová, S. Pérez-Casas, M. Costas and V. Dohnal, *J. Chem. Eng. Data*, (2004), 49, 1834.
- [37] R. V. Jasra and J. C. Ahluwalia, *J. Sol. Chem.* (1984), 16, 586.
- [38] M. E. Weiser, *Pure & Appl. Chem.* (2006), 78, 11, 2054-2056.
-

- [39] Sigma-Aldrich, *Catálogo de Productos Químicos*. Recuperado el 30 de abril de 2014 en: <http://www.sigmaaldrich.com/mexico.html/>
- [40] Chemical Book, *Fine Chemicals Catalog*. Recuperado el 30 de abril de 2014 en: <http://www.chemicalbook.com/>
- [41] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 89th Edition, CRC Press, Boca Raton, FL, 2009, p. 3-136, 3-150, 3-348, 3-354, 3-498, 3-506.
- [42] *The Merck Index*, 1976, 9th Edition, p. 2866.
- [43] G. Verlag, *Water Determination by Karl Fischer Titration*. 1991, p. 12-22.
- [44] Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos Vol. 1, MGA 0041, *Determinación de agua por Karl Fischer*, México, 2011, p. 234-237.
- [45] ASTM E1064-08, *Standard Test Method for Water in Organic Liquids by Coulometric Karl Fischer Titration*, 2008, p. 1064.
- [46] G. O. Hernández-Segura, M. Campos, M. Costas and L. A. Torres, *J. Chem. Thermodyn.* (2009), 41, 17-20.
- [47] J. L. McNaughton y C. T. Mortimer, *Calorimetría Diferencial de Barrido*, Perkin Elmer Co., Norwalk, CT, (1975), p. 6-26.
- [48] M. J. O'Neill, *Anal. Chem.* (1964), 36, 7, 1238-1245.
- [49] L. Robles Hernández *Estudio termoquímico de derivados de la glucosa*, Tesis Profesional, Instituto Tecnológico de Orizaba, Orizaba, Ver., México, 2007, p. 9.
- [50] G. W. H. Höhne, W. Hemminger, and H. J. Flammersheim, *Differential Scanning Calorimetry*, Springer Verlag, Berlin, 1996, p. 21-76.
- [51] Universidad Carlos III de Madrid, *Prácticas de Calorimetría Diferencial de Barrido*, (D.S.C.). Recuperado el 30 de abril de 2014 en: http://ocw.uc3m.es/ciencia-e-oin/caracterizacion-de-materiales/practicas2/Practicas_de_DSC.pdf/view/
- [52] M. G. Calderón López, *Estudio de compatibilidad en mezclas compuestas evaluadas por calorimetría diferencial de barrido*, Tesis de Licenciatura, Facultad de Estudios Superiores Zaragoza, U.N.A.M., México, 2005, p. 15-22.
- [53] M. El Souaidi, *Estudio de los mecanismos de cristalización primaria y eutéctica de las aleaciones del sistema Sb_2Se_3 - $GeSe_2$* , Tesis Doctoral, Facultat de Ciències, Universitat de Barcelona, España, 1999, p. 12-18.
- [54] J. A. Granados Hernández, *Estudio de compatibilidad captopril-excipientes por calorimetría diferencial de barrido*, Tesis de Licenciatura, Facultad de Estudios Superiores Zaragoza, U.N.A.M., México, 2001, p. 17-21.
- [55] P. W. Atkins, *Fisicoquímica*, 3^o Edición, Addison-Wesley, Wilmington, DW, 2001, p. 57-59.
- [56] R. Sabbah, An Xu-wu, J. S. Chickos, M. L. Planas Leitão, M. V. Roux and L. A. Torres, *Thermochim. Acta*, (1999), 331, 99.

-
- [57] J. A. Dean, *Lange's Handbook of Chemistry*, 13th Edition, Vol. 4, McGraw-Hill, New York, 1995, p. 9-176, 9-177.
- [58] M. Saqdi, *Estudio termodinámico de los estados parcialmente plegados del dominio SH3 de α -espectrina*, Tesis Doctoral, Departamento de Química Física, Universidad de Granada, España, 2000, p. 39-45.
- [59] E. Freire, *Methods in Molecular Biology*, Vol. 40, *Protein Stability and Folding: Theory and Practice*, Humana Press Inc., Totowa, NJ, 1995, p. 191-193.
- [60] B. Z. Chowdy and S. C. Cole, *Trends in Biotech.* (1989), 7, 11-18.
- [61] P. L. Privalov, *Annu. Rev. Biophys. Biophys. Chem.* (1989), 18, 47-69.
- [62] E. Freire, W. W. van Osdol, O. L. Mayorga and J. M. Sánchez-Ruiz, *Annu. Rev. Biophys. Biophys. Chem.* (1990), 19, 159-188.
- [63] J. M. Sánchez-Ruiz, *Subcellular Biochemistry*, Vol. 24, *Proteins: Structure, Function and Engennering*, Plenum Press, New York, 1995, p. 133-176.
- [64] P. L. Privalov and N. N. Khechinashvili, *J. Mol. Biol.* 86, 665-684.
- [65] G. Privalov, V. Kavina, E. Freire and P. L. Privalov, *Anal. Biochem.* (1995), 232, 79-85.
- [66] VP-DSC MicroCalorimeter User's Manual, MicroCal, LLC, Northampton, MA, 2007, p. 2-10.
- [67] V. V. Plotnikov, J. M. Brandts, L-N. Lin and J. M. Brandts, *Anal. Biochem.* (1997), 250, 237-244.
- [68] E. M. Woolley, *J. Chem. Thermodyn.* (1997), 29, 1379-1382.
- [69] K. E. Van Holde, W. Curtis and H. P. Shing, *Principles of Physical Biochemistry*, 2nd Edition, Pearson Prentice Hall, 2006, p. 95-96.
- [70] P. G. Hill, *J. Phys. Chem. Ref. Data* (1990), 19, 5, 1233-1274.
- [71] D. G. Archer, *J. Phys. Chem. Ref. Data* (1992), 21, 4, 793-829.
- [72] K. Ballerat-Buserolles, T. D. Ford, T. G. Call and E. M. Woolley, *J. Chem. Thermodyn.* (1999), 31, 743.
- [73] T. D. Ford, T. G. Call, M. A. Stark, M. L. Origlia, K. Ballerat-Buserolles and E. M. Woolley, *J. Molec. Liquids*, (2001), 90, 1-3, p. 139-148.
- [74] K. Ballerat-Buserolles, M. L. Origlia and E. M. Woolley, *Thermochim. Acta* (2000), 347, 5.
- [75] T. G. Call, K. Ballerat-Buserolles, M. L. Origlia, T. D. Ford and E. M. Woolley, *J. Chem. Thermodyn.* (2000), 32, 11, 847-856.
- [76] J. L. Price, E. C. Sorenson, E. D. Merkley, B. R. McRae and E. M. Wolley, *J. Chem. Thermodyn.* (2003), 35, 9, 1425-1467.
- [77] M. L. Origlia, T. G. Call and E. M. Woolley, *J. Chem. Thermodyn.* (2000), 32, 847-856.
-

-
- [78] High Precision Flow Digital Densimeter User's Guide, Sodev, Inc. Shebrooke, QC, Canada, 1980, p. 1-5.
- [79] P. Picker, E. Tremblay and C. Jolicoeur, *J. Sol. Chem.* (1974), 3, 5, 377-384.
- [80] R. Resnick, D. Halliday and K. S. Krane, *Física Vol. 1*, 3^o Edición, CECOSA, México, 1995, p. 154, 356.
- [81] D. G. Zill, *Ecuaciones Diferenciales con Aplicaciones de Modelado*, 6^o Edición, International Thompson Editores, México, 1997, p.196-198.
- [82] R. A. Serway y J. W. Jewett Jr, *Física para Ciencias e Ingeniería*, 7^o Edición, CENGAGE-Learning, p. 434.
- [83] G. O. Hernández Segura, *Capacidades caloríficas de alcoholes ramificados puros en función de temperatura y presión. Aplicación del modelo de dos estados*, Tesis de Maestría, Facultad de Química, U.N.A.M., México, 2005, p. 16.
- [84] D. M. Swenson, S. P. Zeimer, M. B. Blodgett, J. S. Jones and E. M. Woolley, *J. Chem. Thermodyn.* (2006), 38, 1523-1531.
- [85] J. N. Miller y J. C. Miller, *Estadística y Quimiometría para Química Analítica*, Pearson Prentice Hall, 4^o Edición, Madrid, 2002, p. 115, 119, 135.
- [86] W. Navidi, *Estadística para Ingenieros y Científicos*, 1^o Edición, McGraw-Hill, México, 2006, p. 498-501.
- [87] Origin Version 7.0[®], OriginLab Corp. (1991-2002) Northampton, MA 01060. U.S.A.
- [88] R. N. Goldberg and Y. B. Tewari, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, (1989), 18, 2, 873-890.
- [89] J. Boeiro-Goates, *J. Chem. Thermodyn.* (1991), 23, 403-409.
- [90] Y. N. Lian, A. T. Chen, J. Suurkuusk and I. Wadsö, *Acta Chem. Scand.* (1982), A36, 735-739.
- [91] W. F. Magie, *Phys. Rev.* (1903), 17, 105-116.
- [92] R. L. Putnam, J. Boeiro-Goates, *J. Chem. Thermodyn.* (1993), 25, 607-613.
- [93] L. E. Brignner and I. Wadsö, *J. Chem. Thermodyn.* (1990), 22, 1067-1074.
- [94] F. Kawaizumi, S. Kushida and Y. Miyahara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* (1981), 54, 2282-2285.
- [95] E. S. Domalski and E. D. Hearing, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, (1988), 17, 1637-1678.
- [96] E. S. Domalski and E. D. Hearing, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, (1993), 22, 805-1159.
- [97] J. S. Chickos, D. G. Hesse and J. F. Liebman, *Struct. Chem.* (1993), 4, 261-269.
- [98] H. C. Helgeson, C. E. Owens, A. M. Knox and L. Richard, *Geochim. Cosmochim. Acta*, (1998), 62, 985-1081.
- [99] J. E. Hursk and B. K. Harrison, *Chem. Eng. Commun.* (1998), 112, 21-30.
- [100] L. Richard and H. C. Helgeson, *Geochim. Cosmochim. Acta*, (1998), 62, 3591-3636.
- [101] B. T. Goodman, W. V. Wilding, J. L. Oscarson, R. L. Rowley, *J. Chem. Eng. Data* (2004), 49, 24-31.

-
- [102] V. Lastovka and J. M. Shaw, *J. Chem. Eng. Data* (2007), 52, 1160-1164.
- [103] *CData: Database of Thermodynamic and Transport Properties for Chemistry and Engineering* (Department of Physical Chemistry. Institute for Chemical Technology, distributed by FIZ Chemie GMBH, Berlin, Prague, 1991).
- [104] B. R. Brown, S. P Zeimer, T. L. Niederhauser and E. M. Woolley, *J. Chem. Thermodyn.* (2005), 37, 843-853.
- [105] J. D. Sargent, T. L. Niederhauser and E. M. Woolley, *J. Chem. Thermodyn.* (2004), 36, 603-608.
- [106] M. L. Origlia-Luster, T. G. Call and E. M. Woolley, *J. Chem. Thermodyn.* (2001), 33, 1587-1596.
- [107] G. I. Makhatadze and P. L. Privalov, *J. Chem. Thermodyn.* (1988), 20, 405-412.
- [108] M. L. Origlia-Luster and E. M. Woolley, *J. Chem. Thermodyn.* (2003), 35, 1101-1118.
- [109] M. L. Origlia-Luster and E. M. Woolley, *J. Chem. Thermodyn.* (2001), 33, 451-468.
- [110] M. L. Origlia-Luster, B. A. Patterson and E. M. Woolley, *J. Chem. Thermodyn.* (2002), 34, 511-526.
- [111] M. Catté, C. G. Dussap and J. B. Gros, *Fluid Phase Equilibria*, (1995), 105, 3.
- [112] M. Salas, B. Gordillo and F. J. González, *Regional Issue Org. Chem in Mex. ARKIVOC* (2003), p. 78.
- [113] E. A. Chavelas and E. García-Hernández, *Biochem. J.* (2009), 420, 239-247.
- [114] Joint Committee for Guides in Metrology (JCGM 100), *Evaluation of measurement data—Guide to the expression of uncertainty measurement*, 1st Edition, Bureau International des Poids et Mésures (BIMP), Paris, 2008, p. 25-27.
- [115] S. L. R. Ellison, M. Rosslein and A. Williams, *Eurachem/Citac Guide: Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement*, 2nd Edition, 2000, p. 4-11.
- [116] W. A. Schmid y R. J. Lazos, *Guía para estimar la incertidumbre en la medición*, Centro Nacional de Metrología (CENAM), El Marqués, Qro., México, 2004, p. 7-18.
- [117] P. R. Bevington, *Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences*, McGraw-Hill, New York, 1969, p. 56-64, 101-103.
- [118] A. G. Bluman, *Elementary Statistics*, McGraw Hill, 6th Edition, New York, 2007, p. 419-422, 537-538.
- [119] Joint Committee for Guides in Metrology (JCGM 100), *Evaluación de datos de medición—Guía para la expresión de la incertidumbre de medida*, Centro Español de Metrología (CEM), 3^o Edición en español, (2009), p. 82.
- [120] National Institute of Standards and Technology (NIST), *Fundamental Physical Constants*. Recuperado el 30 de abril de 2014 en: <http://physics.nist.gov/ccu/Constants/index.html>
-