

ESTUDIO DE LAS INTERACCIONES ENTRE MOLÉCULAS MODELO DE LAS PROTEINAS Y SALES: GLICINA Y CLORURO DE SODIO

Trabajo de Fin de Grado

Grado en Química

Curso 2019-2020



AUTOR: SARA AÑÓN PERAL

Directores: Dr. Javier Fernández y Dra. Sofía Teresa Blanco
Departamento de Química Física

ÍNDICE

| | |
|--|-----------|
| RESUMEN..... | 2 |
| ABSTRACT | 3 |
| INTRODUCCIÓN | 4 |
| - GLICINA..... | 4 |
| - CLORURO DE SODIO..... | 5 |
| - PROPIEDADES TERMODINÁMICAS..... | 5 |
| • <i>Densidad</i> | 5 |
| • <i>Velocidad del sonido</i> | 6 |
| - PROPIEDADES MOLARES PARCIALES..... | 6 |
| - PROPIEDADES MOLARES APARENTES..... | 7 |
| OBJETIVOS Y PLANTEAMIENTO DEL TRABAJO | 8 |
| PARTE EXPERIMENTAL | 9 |
| - REACTIVOS..... | 9 |
| - APARATOS | 9 |
| ELABORACIÓN DEL PROTOCOLO EXPERIMENTAL DE MEDIDA. | 10 |
| - MÉTODO DE MEDIDA..... | 10 |
| - ESTUDIO AGUA MILLI-Q..... | 10 |
| - ESTUDIO DE LAS DISOLUCIONES DE CLORURO DE SODIO..... | 14 |
| RESULTADOS Y DISCUSIÓN | 16 |
| - VOLUMEN MOLAR APARENTE | 16 |
| - COMPRESIBILIDAD ADIABÁTICA MOLAR APARENTE..... | 17 |
| - VOLUMEN Y COMPRESIBILIDAD ADIABÁTICA MOLARES APARENTES A DILUCIÓN INFINITA..... | 19 |
| - VOLUMEN Y COMPRESIBILIDAD ADIABÁTICA MOLARES PARCIALES DE TRANSFERENCIA..... | 22 |
| - COEFICIENTES DE INTERACCIÓN | 23 |
| CONCLUSIONES | 24 |
| BIBLIOGRAFÍA | 26 |

RESUMEN

En este trabajo se estudió el comportamiento de los aminoácidos en disoluciones acuosas que contienen electrolitos, en concreto glicina en disolución de cloruro de sodio (NaCl).

Se estableció un protocolo experimental de medida, el cual determina el método de preparación de dichas disoluciones y su conservación en el tiempo.

A partir de los datos experimentales de densidades, ρ , y velocidades del sonido, u , en disoluciones de glicina y cloruro de sodio a 298,15 K, recogidos en el artículo Soto et al., se calcularon el volumen molar aparente, V_{ϕ} , y la compresibilidad adiabática molar aparente, $K_{\phi,S}$, de la glicina en agua o disolución acuosa de NaCl. Tanto los valores positivos del volumen molar aparente como los valores negativos de la compresibilidad adiabática molar aparente indican la fuerte interacción soluto-solvente entre las moléculas de glicina y NaCl.

De los valores de V_{ϕ} y $K_{\phi,S}$ se obtuvieron el volumen molar parcial a dilución infinita, V_{ϕ}^0 , y la compresibilidad adiabática molar parcial a dilución infinita, $K_{\phi,S}^0$. Los resultados están relacionados con las interacciones soluto-disolvente y las pendientes de las rectas, x_v y x_S , positivas en ambos casos, con las interacciones soluto-soluto, más débiles que las soluto-disolvente, los cuales aumentan con la concentración de NaCl.

A continuación, se calcularon los volúmenes molares parciales de transferencia, ΔV_{ϕ}^0 , y las compresibilidades adiabáticas molares parciales de transferencia, $\Delta K_{\phi,S}^0$, cuyos valores son positivos. Esto determina que los aminoácidos interactúan fuertemente con el cloruro de sodio a través de interacciones electrostáticas con los iones de la sal.

Finalmente se calcularon los coeficientes de interacción de pares y tripletes para la glicina en disolución acuosa de cloruro de sodio, según la teoría de McMillar y Mayer extendida por Friedman y Krishnan. Los resultados muestran la existencia de interacciones atractivas entre pares glicina-sal, que predominan frente a la interacción entre tríos glicina-sal-sal.

ABSTRACT

In this research work it's been studied the behavior of amino acids in aqueous solutions containing electrolytes, specifically glycine in aqueous solution of sodium chloride (NaCl).

An experimental measurement protocol was established, which determines the method of preparation of said solutions and their conservation over time.

Partial molar properties such as apparent molar volume, V_ϕ , and apparent molar adiabatic compressibility, $K_{\phi,S}$, of glycine in water or in aqueous solution of sodium chloride were calculated from experimental data of density, ρ , and sound speed, u , in glycine and sodium chloride solutions at 298.15 K, stated in the article Soto et al.. Both apparent molar volume, V_ϕ , positive values and apparent molar adiabatic compressibility negative values, $K_{\phi,S}$, show the strong solute-solvent interaction between glycine molecules and sodium chloride.

From the values of V_ϕ and $K_{\phi,S}$, apparent molar volume at infinite dilution, V_ϕ^0 , and apparent molar adiabatic compressibility at infinite dilution, $K_{\phi,S}^0$, were obtained, whose results increase with NaCl concentration, therefore, are related to the solute-solvent interactions. The slopes of the lines, x_v and x_S , both positive, were obtained by least squares adjustment in function of glycine molality. Both were related to the solute-solute interactions, which are weaker than solute-solvent interactions.

At the same time, partial molar volume of transfer, ΔV_ϕ^0 , and partial molar adiabatic compressibility of transfer, $\Delta K_{\phi,S}^0$, were calculated, which both values were positive. This is due to amino acids directly interacting with sodium chloride through electrostatic interactions with salt ions.

The coefficients of interaction of pairs and triplet for glycine in aqueous solution of sodium chloride were also calculated following McMillar and Mayer's theory which was further discussed by Friedman and Krishnan, from partial molar properties of transfer. The obtained results show the existence of attractive interactions between glycine-salt pairs, which prevail over the interactions between triplet glycine-salt-salt.

INTRODUCCIÓN

Las proteínas son el grupo de biomoléculas más abundante, más variado y con mayor diversidad de funciones dentro del organismo [1]. Son muy diversas a la vez que esenciales para la vida, están formadas por aminoácidos, cuya ordenación está determinada por la secuencia de nucleótidos de su gen correspondiente.

Las dos propiedades principales de las proteínas, las cuales permiten su existencia y el correcto desempeño de sus funciones, son la estabilidad y la solubilidad.

Las proteínas interactúan principalmente con iones, disolventes y cadenas laterales de otras moléculas de proteína. La mayoría de estas interacciones como los enlaces de hidrógeno y las interacciones electrostáticas, son de naturaleza no-covalente.

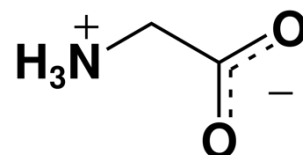
Estas interacciones juegan un papel importante sobre la estabilidad conformacional y la desnaturalización de proteínas globulares.

En el proceso de desnaturalización de las proteínas globulares en disolución acuosa, la conformación nativa plegada de la proteína se convierte predominantemente en una forma desplegada extendida [2]. Las proteínas son moléculas complejas y su comportamiento en disolución depende de la combinación de gran cantidad de interacciones específicas. Se puede aproximar el entendimiento de estas interacciones estudiando las interacciones en sistemas que contengan pequeñas biomoléculas, como aminoácidos. Esta aproximación reduce el grado de complejidad y permite el uso técnicas de medida más sencillas [3]. El estudio de aminoácidos proporciona información importante que puede relacionarse con el comportamiento de grandes biomoléculas más complejas, como las proteínas.

En este trabajo se ha estudiado el comportamiento de los aminoácidos en disoluciones acuosas que contienen electrolitos, en concreto glicina en disolución de cloruro de sodio (NaCl). El efecto de los electrolitos en el comportamiento de las biomoléculas se conoce desde hace tiempo, se sabe que afecta a su estabilidad y ha sido explotado para su separación inducida de la sal [4]. Sin embargo, se han realizado pocos estudios que midan las interacciones y las propiedades fisicoquímicas de estos sistemas.

- GLICINA

La glicina) es un aminoácido no esencial. Forma parte de las proteínas de los seres vivos y es importante en la síntesis de ADN, fosfolípidos, colágeno y elastina. Es el aminoácido más pequeño y el único no quiral de los 20 aminoácidos presentes en la célula.



Los aminoácidos están formados por una cadena hidrocarbonada y dos grupos funcionales, amino (-NH₂) y carboxilo (-COOH). La fórmula química de la glicina es NH₂CH₂COOH.

La glicina en su forma natural se encuentra en fase gas, mientras que en disolución acuosa predomina su conformación zwitteriónica. Su comportamiento zwitteriónico es debido a que

contiene grupos ácidos y básicos, es decir, es anfótera. Estas moléculas existen como iones dipolares en ciertos intervalos de pH. Los iones dipolares interactúan fuertemente con las moléculas de agua lo cual conlleva a una disminución de su volumen. La glicina y sus N-metil derivados forman parte de los osmolitos producidos en las células vivas para estabilizar la conformación natural de las proteínas globulares en unas condiciones ambientales desfavorables [5].

- CLORURO DE SODIO

El cloruro de sodio, NaCl, es uno de los minerales más abundantes de la Tierra y un nutriente esencial para muchos animales y plantas. Es un compuesto iónico formado por un catión sodio (Na^+) y un anión cloruro (Cl^-), y como tal, puede sufrir las reacciones características de cualquiera de estos dos iones.

Se usa el cloruro de sodio en este trabajo porque está presente en disolución acuosa en el medio que rodea a la mayoría de las moléculas con interés biológico. Los iones sodio y cloro, componentes de la sal, desempeñan un papel fundamental en la manutención de la homeostasis de los diferentes fluidos del organismo, líquidos extracelulares.

El ion Na^+ es causante de la regulación osmótica celular regulando el potencial de membrana expulsando el ion K^+ , facilita en gran manera el impulso nervioso y es aportado al organismo en gran medida como sal común. A su vez, es fundamental para mantener el equilibrio electrolítico de los líquidos corporales de una persona [6].

- PROPIEDADES TERMODINÁMICAS

Las propiedades termodinámicas son las variables observables cuyos valores permiten describir macroscópicamente un sistema; por ejemplo, composición, temperatura, T , densidad, ρ , volumen, V , presión, p , y velocidad del sonido, u [7].

Las propiedades termodinámicas pueden clasificarse en intensivas y extensivas. Son intensivas las que no dependen de la cantidad de materia del sistema (presión, temperatura, composición, densidad, velocidad del sonido). Las extensivas dependen del tamaño del sistema (masa, volumen).

Las propiedades termodinámicas de los aminoácidos alifáticos son importantes para determinar la naturaleza polar o no-polar de las interacciones de los grupos funcionales con el agua. El efecto de los electrolitos juega un papel importante en la estructura, estabilidad y comportamiento de las proteínas en disoluciones acuosas [8].

- Densidad: Es la magnitud que expresa la relación entre la masa y el volumen de una sustancia o un objeto sólido. Su unidad en el Sistema Internacional es kg/m^3 , aunque frecuentemente también es expresada en g/cm^3 . La densidad es una magnitud intensiva.

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (1)$$

donde ρ , es la densidad; m , la masa; y V , el volumen de la sustancia.

- Velocidad del sonido: El sonido se propaga de un lugar a otro, pero siempre lo hace a través de un medio material, como el aire o el agua. En el vacío, el sonido no puede propagarse, porque no hay medio material.

La propagación del sonido supone un transporte de energía sin transporte de materia, en forma de ondas mecánicas que se propagan a través de la materia sólida, líquida o gaseosa. Como las vibraciones se producen en la misma dirección en la que se propaga el sonido, se trata de una onda longitudinal, que se transmite en línea recta, desde el punto de origen.

La velocidad del sonido es la velocidad de fase de las ondas sonoras en un medio, es decir, es la velocidad a la que se propaga un frente de ondas en dicho medio.

La velocidad de propagación de la onda sonora depende de las características del medio en el que se realiza dicha propagación y no de las características de la onda o de la fuerza que la genera. Su propagación en un medio puede servir para estudiar algunas propiedades de dicho medio de transmisión.

$$u = \sqrt{\left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_S} \quad (2)$$

donde u , es la velocidad del sonido; ∂P , la variación de presión; $\partial \rho$, la variación de la densidad y S , la entropía del sistema.

- PROPIEDADES MOLARES PARCIALES

Una propiedad molar parcial, \bar{X}_i , del componente i de una mezcla esta asociada a una variable extensiva, X , y se define como la derivada parcial de dicha variable extensiva respecto a la variación del número de moles de i , n_i , permaneciendo constante la presión, la temperatura y el número de moles de los demás componentes del sistema, es decir, es la contribución de un mol del componente i a la propiedad total X de la mezcla cuando se agrega a presión y temperatura constante a una masa tan grande de sistema que su composición se mantiene virtualmente inalterada [9].

$$\bar{X}_i = \left(\frac{dX}{dn_i}\right)_{P,T,n_{j \neq i}} \quad (3)$$

Las propiedades molares parciales son intensivas y de gran utilidad en el estudio de las disoluciones. Dependen de la presión, la temperatura y la composición del sistema. Se usan en mezclas debido a que la propiedad, X , de la mezcla no es igual a la suma directa de las propiedades, X_i , de sus componentes, sino a la suma de sus propiedades molares parciales, \bar{X}_i .

$$X = n_1 \cdot \bar{X}_1 + n_2 \cdot \bar{X}_2 + \dots + n_i \cdot \bar{X}_i \quad (4)$$

donde n_i es el número de moles de cada componente i .

Esto se debe a las interacciones entre los componentes de la mezcla, de modo que, en una mezcla ideal, \bar{X}_i es igual a la propiedad molar, X_{mi} , en el tratamiento teórico de la sustancia pura.

- PROPIEDADES MOLARES APARENTES

Una propiedad molar aparente, $X_{\phi,i}$, de un componente, i , de una disolución es una cantidad definida para aislar la contribución de cada componente a la no idealidad de la mezcla. Muestra el cambio en la propiedad correspondiente por mol de componente añadido en el proceso en el que el citado componente se añade a la disolución en la cantidad adecuada para alcanzar la concentración deseada [10].

Es el aporte aparente del componente i a la propiedad total del sistema, ya que supone que las propiedades de los otros componentes de la solución se mantienen constantes durante la adición. Supongamos una disolución formada por un disolvente "0" y un soluto "1", y consideramos una propiedad extensiva X .

$$X = X_0 + X_1^\phi = X_{m,0}n_0 + X_{\phi,1}n_1 \quad (5)$$

En la ecuación (5), X_0 es la propiedad propia del disolvente puro, mientras que X_1^ϕ es el cambio producido en la propiedad debido únicamente a la adición del soluto 1. $X_{m,0}$ representa la propiedad molar del disolvente puro y $X_{\phi,1}$ la propiedad molar aparente del soluto en la disolución.

Las propiedades (molares) aparentes dependen de la temperatura, la presión y la composición de la disolución. A dilución infinita, una propiedad molar aparente coincide con la correspondiente propiedad molar parcial.

En este trabajo se iban a medir experimentalmente la densidad y velocidad del sonido de disoluciones acuosas de glicina y cloruro de sodio de distintas concentraciones a 15, 20 y 25°C y presión atmosférica, lo que permitiría obtener información sobre la interacción aminoácido-sal. Para ello se determinarían las propiedades volumen molar aparente y compresibilidad isoentrópica molar aparente, así como sus extrapolaciones a dilución infinita, y se aplicaría un modelo teórico propuesto por McMillar y Mayer [11] extendido por Friedman y Krishnan [12] para obtener coeficientes de interacción entre la glicina y la sal.

Sin embargo, el trabajo ha sido interrumpido antes de finalizar la parte experimental por el virus Covid-19, viéndonos obligados a realizar una cuarentena, cerrando laboratorios y universidades. En cuanto a trabajo de laboratorio, se llegó a establecer el procedimiento experimental, pero no a realizar medidas en disoluciones de glicina y de NaCl. Por eso se recurrió a datos experimentales publicados por Soto et al. [13], a los que se aplicó el tratamiento teórico indicado.

OBJETIVOS Y PLANTEAMIENTO DEL TRABAJO

El Trabajo de Fin de Grado, TFG, es un trabajo autónomo del alumno respaldado por la orientación de un tutor/a con el que se inicia en un proceso de aprendizaje de técnicas y objetivos formativos propios de un graduado/a en Química. Con la realización de este trabajo se demuestran y amplían los conocimientos adquiridos durante su formación en el grado.

En este TFG estudia la interacción de las proteínas con el medio que las rodea, ya que esta influye en sus propiedades conformacionales. Estas interacciones se producen principalmente entre las moléculas de proteína y el disolvente, iones u otros solutos presentes, y otras moléculas de proteína. Los objetivos tuvieron que ser readaptados debido a las medidas que ha habido que adoptar frente a la Covid-19.

El alumno estudiara las interacciones presentes en disoluciones acuosas de un aminoácido y una sal, así como el efecto de la concentración en las mismas. Para ello llevará a cabo las siguientes tareas:

- Elaboración y descripción de un protocolo adecuado de trabajo experimental para la determinación de densidades y velocidades del sonido en disoluciones acuosas.
- Búsqueda bibliográfica, incluyendo la de datos experimentales de densidades y velocidades del sonido de disoluciones acuosas de NaCl y glicina, con distintas concentraciones de ambos.
- Selección de datos experimentales de la bibliografía susceptibles de ser utilizadas en el posterior tratamiento teórico.
- Estudio de las interacciones presentes mediante la correlación de las propiedades experimentales y calculadas, y la aplicación de modelos teóricos.
- Elaboración de una Memoria que recoja el procedimiento de trabajo, resultados, discusión y conclusiones que se deriven.
- Defensa oral del trabajo realizado.

El alumno aprenderá a trabajar con rigor y precisión. Será capaz de aplicar métodos de cálculo y de tratamiento de datos para obtener conclusiones, así como de comunicar el trabajo realizado, tanto de forma escrita como oral.

PARTE EXPERIMENTAL

Para estudiar la interacción del cloruro de sodio con la glicina se iban a realizar medidas de la densidad y velocidad del sonido en varias disoluciones con distintas concentraciones de cloruro de sodio y glicina.

- REACTIVOS

Se emplearon cloruro de sodio y glicina con purezas del 99.9% y $\leq 99\%$, respectivamente. Ambos se conservaron durante todo el proceso experimental en un desecador con gel de sílice, habiendo sido el NaCl previamente desecado en una estufa. Para preparar las disoluciones se utilizó agua mili-Q con resistividad es 18,2 M Ω .cm, que fue desgasificada durante 4 horas con agitación, justo antes de su uso.

- APARATOS

Las medidas de densidad y velocidad del sonido fueron realizadas simultáneamente utilizando un aparato "Anton Paar DSA 5000 M 1 Density and sound velocity meter". Los valores de repetibilidad son de 0,000001 g/cm³ en la densidad y de 0,1 m/s en la velocidad del sonido y los de precisión de 0,000005 g/cm³ en la densidad y de 0,5 m/s en la velocidad del sonido, según el fabricante.

El instrumento de medida es capaz de medir la densidad y la velocidad del sonido al mismo tiempo. Consta de un tubo vibrante con forma de U en el que se introduce la muestra. La medida de la densidad se basa la frecuencia de vibración del tubo en U, ya que esta varía dependiendo de la densidad de la muestra. El valor de densidad es obtenido a través de una ecuación que relaciona el periodo de vibración del tubo con un oscilador de referencia y teniendo en cuenta diferentes factores y condiciones de medida. El densímetro lleva incorporado un termostato Peltier debido a la gran influencia de la temperatura en los valores de densidad.

La medida de la velocidad del sonido se toma mediante un transmisor ultrasónico que se encuentra junto al tubo en U. Dicho aparato envía ondas sonoras hasta el receptor situado en el lado opuesto del tubo. El valor de la velocidad del sonido es obtenido a través de una ecuación teniendo en cuenta las condiciones de medida.

Las disoluciones se prepararon por diferencia de pesada utilizando una balanza Sartorius CCE 2004 con una pesada máxima de 2500 g y una repetibilidad de 0,0002 según el fabricante.

ELABORACIÓN DEL PROTOCOLO EXPERIMENTAL DE MEDIDA.

- MÉTODO DE MEDIDA

Antes de comenzar con el procedimiento de medida se debe realizar un ajuste del aparato. En primer lugar, se limpia el equipo con agua milli-Q y acetona y se deja secar durante 7-10 minutos con aire a presión. Una vez limpio se realiza un ajuste aire/agua indicado por el fabricante y se vuelve a limpiar y secar el aparato.

Después se puede medir la densidad y velocidad del sonido en muestras de agua milli-Q desgasificada, comparando los datos experimentales con los valores de referencia del manual a cada temperatura de trabajo (25, 20 y 15°C), para comprobar que el aparato está bien calibrado.

Para medir cada muestra se debe limpiar y secar el aparato antes y después de introducirla en el tubo en U. Al insertar una muestra en el tubo hay que tener cuidado para no introducir burbujas en el sistema. Además, las medidas de una misma muestra se realizan de mayor a menor temperatura para evitar la formación de burbujas que interfieran en los resultados obtenidos.

- ESTUDIO AGUA MILLI-Q

En este trabajo las disoluciones se han preparado con agua milli-Q desgasificada inmediatamente antes de su uso. La desgasificación es necesaria para eliminar el aire disuelto y evitar la formación de burbujas, sobre todo cuando se toman medidas a temperaturas superiores a la temperatura ambiente. El aire disuelto y las burbujas afectan al resultado medido por el aparato. Las medidas se toman de mayor a menor temperatura por este mismo motivo.

Se realizó un estudio del agua milli-Q para averiguar cuánto tiempo era necesario desgasificar. Se probaron diferentes tiempos de desgasificación del agua, durante 1, 2, 3 y 4 horas y se compararon los resultados con los datos de referencia para el agua que aparecen en el manual de instrucciones del aparato utilizado. Las medidas se realizaron a tres temperaturas diferentes 15, 20 y 25°C, y los resultados se muestran en las Tabla 1 y 2 y en las Figura 1a, 1b, 2, A1 y A2, donde A se refiere al Anexo.

Tabla 1: Densidad, ρ , del agua milli-Q a diferentes tiempos de desgasificación y temperaturas de trabajo, T , y presión atmosférica, y valores de referencia [14].

| DENSIDAD (g/cm ³) | HORAS DE DESGASIFICACIÓN | | | | | |
|----------------------------------|-----------------------------|----------|----------|----------|----------|-----------------|
| T (°C) | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | Referencia [14] |
| 25,000 | 0,996490 | 0,997048 | 0,997047 | 0,997046 | 0,997044 | 0,997043 |
| 20,000 | 0,997688 | 0,998209 | 0,998206 | 0,998205 | 0,998202 | 0,998203 |
| 15,000 | 0,998720 | 0,999101 | 0,999098 | 0,999097 | 0,999094 | 0,999099 |

Figura 1a: Representación de la densidad, ρ , del agua mili-Q desgasificada frente al tiempo de desgasificación a 298,15 K. • : Resultados experimentales; — : Valores de referencia [14].

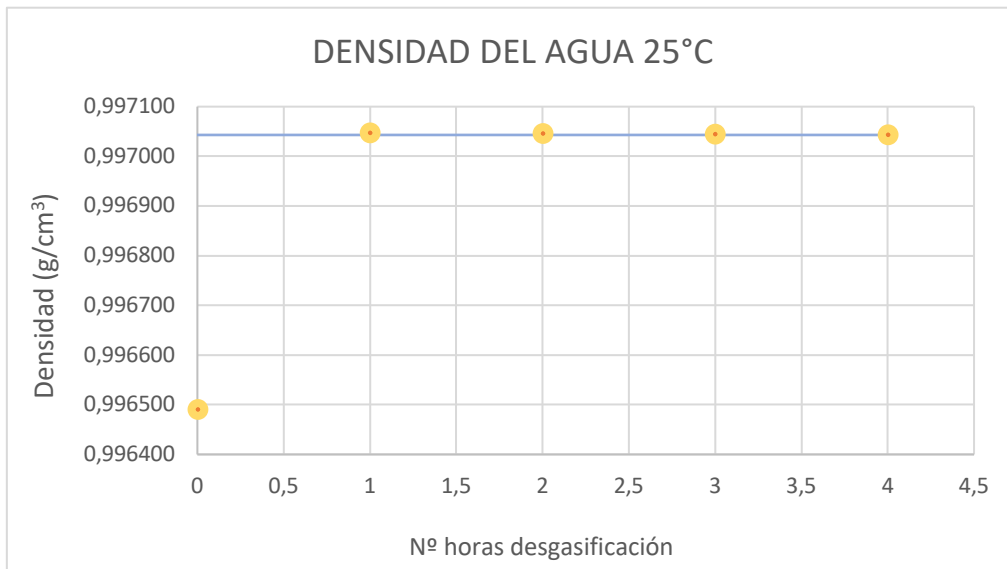


Figura 1b: Representación de la densidad, ρ , del agua mili-Q desgasificada frente al tiempo de desgasificación a 298,15 K. • : Resultados experimentales; — : Valores de referencia [14]; - - - ; Margen de precisión del aparato; ; Margen de reproducibilidad del aparato.

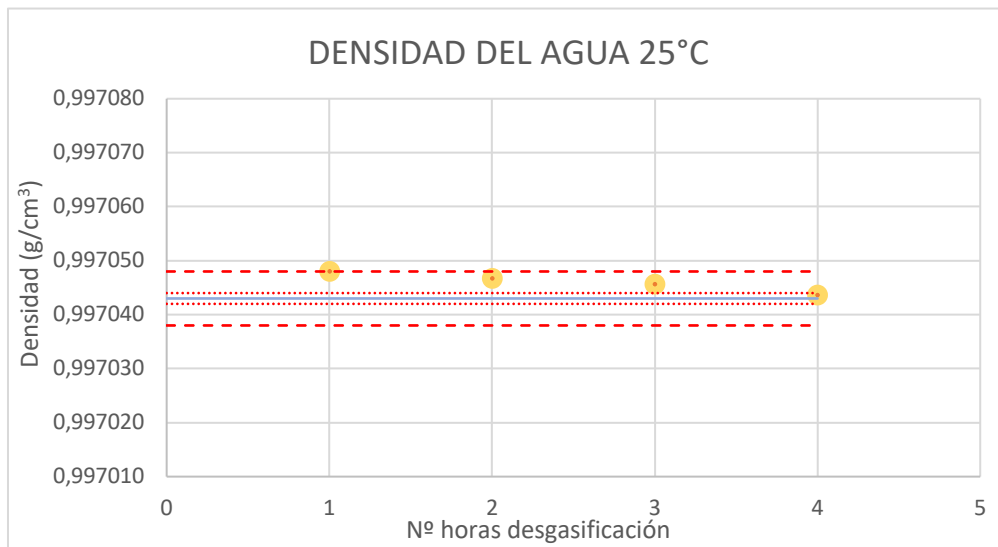
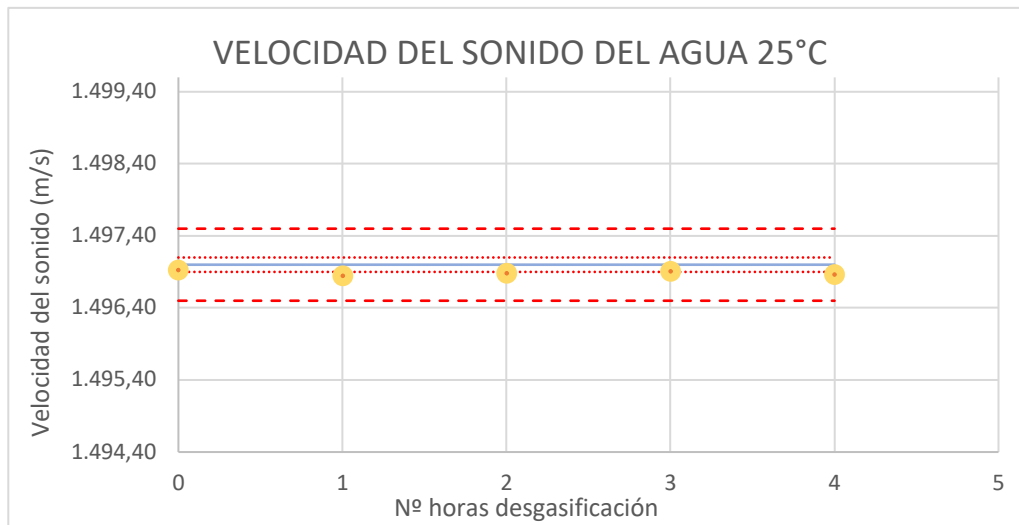


Tabla 2: Velocidad del sonido, u , del agua milli-Q a diferentes tiempos de desgasificación y temperaturas de trabajo, T , y presión atmosférica, y valores de referencia [15].

| VELOCIDAD DEL SONIDO (m/s) | HORAS DE DESGASIFICACIÓN | | | | | Referencia [15] | |
|----------------------------|--------------------------|---------|---------|---------|---------|-----------------|---------|
| | T (°C) | 0 | 1 | 2 | 3 | | 4 |
| 25,000 | | 1496,92 | 1496,85 | 1496,88 | 1496,91 | 1496,86 | 1497,00 |
| 20,000 | | 1482,76 | 1482,66 | 1482,70 | 1482,72 | 1482,74 | 1482,66 |
| 15,000 | | 1466,56 | 1466,47 | 1466,47 | 1466,46 | 1466,44 | 1466,25 |

Figura 2: Representación de la velocidad del sonido, u , del agua mili-Q desgasificada frente al tiempo de desgasificación a 298,15 K. • : Resultados experimentales; — : Valores de referencia [15]; - - - ; Margen de precisión del aparato; ; Margen de reproducibilidad del aparato.



La densidad se ve muy influenciada por el aire disuelto. Se necesita una desgasificación adecuada para que los valores estén dentro del rango de precisión. Sin embargo, la velocidad del sonido es prácticamente independiente de la desgasificación.

De los estudios realizados a las 3 temperaturas se concluyó que 2 horas era un tiempo adecuado y suficiente para la desgasificación.

Como segundo paso, se estudió si era necesario desgasificar agua nueva cada día o si se podía utilizar la desgasificada en días anteriores. Para ello se realizó un estudio llevando a cabo medidas de agua milli-Q desgasificada durante 4 horas en días sucesivos para ver su evolución en el tiempo, a las tres temperaturas (15, 20 y 25°C). los resultados se muestran en las Tabla 3 y 4 y en las Figura 3, 4, A3 y A4.

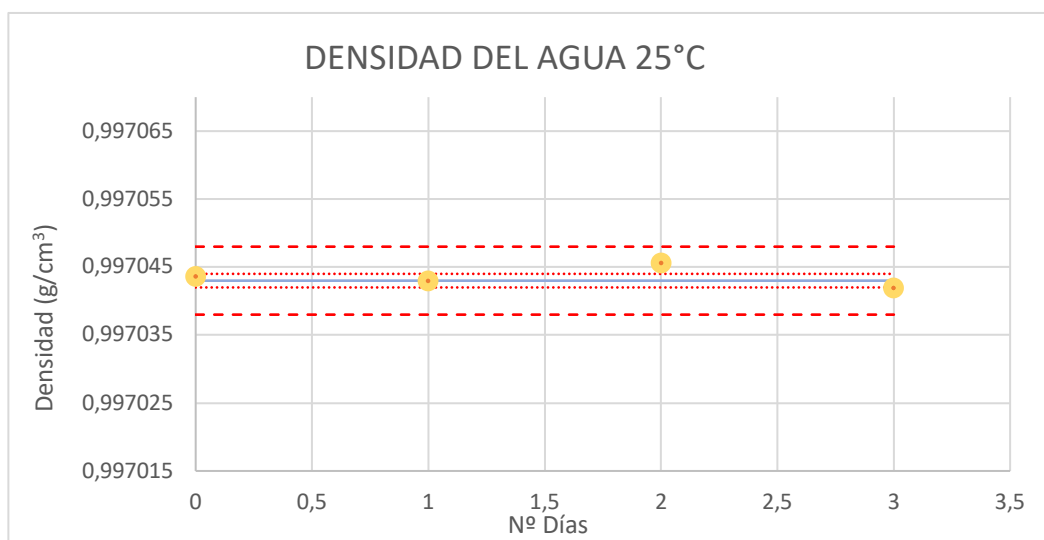
Tabla 3: Densidad, ρ , del agua milli-Q desgasificada 4 horas medida inmediatamente y en días posteriores a la desgasificación a las temperaturas de trabajo, T , y presión atmosférica, y valores de referencia [14].

| DENSIDAD (g/cm ³) | Nº DIAS | | | | |
|-------------------------------|----------|----------|----------|----------|-----------------|
| T (°C) | 0 | 1 | 2 | 3 | Referencia [14] |
| 25,000 | 0,997044 | 0,997043 | 0,997046 | 0,997042 | 0,997043 |
| 20,000 | 0,998202 | 0,998202 | 0,998204 | 0,998202 | 0,998203 |
| 15,000 | 0,999094 | 0,999093 | 0,999096 | 0,999095 | 0,999099 |

Tabla 4: Velocidad del sonido, u , del agua milli-Q desgasificada 4 horas medida inmediatamente y en días posteriores a la desgasificación a las temperaturas de trabajo, T , y presión atmosférica, y valores de referencia [15].

| VELOCIDAD DEL SONIDO (m/s) | Nº DIAS | | | | Referencia [15] |
|----------------------------|---------|---------|---------|---------|-----------------|
| T (°C) | 0 | 1 | 2 | 3 | |
| 25,000 | 1496,86 | 1496,86 | 1497,13 | 1497,49 | 1497,00 |
| 20,000 | 1482,74 | 1482,69 | 1482,98 | 1483,30 | 1482,66 |
| 15,000 | 1466,44 | 1466,40 | 1466,72 | 1467,01 | 1466,25 |

Figura 3: Representación de la densidad, ρ , del agua mili-Q desgasificada frente al número de días a 298,15 K.
 • : Resultados experimentales; — : Valores de referencia [15]; - - - : Margen de precisión del aparato; ; Margen de reproducibilidad del aparato.



Se obtiene que la densidad se mantiene durante tres días dentro del rango de precisión del equipo, en cambio, la velocidad del sonido solo lo hace durante dos días. Por lo tanto, solo podemos guardar el agua un máximo de 2 días posteriores a su desgasificación

Figura 4: Representación de la velocidad del sonido, u , del agua mili-Q desgasificada frente al número de días a 298,15 K. • : Resultados experimentales; — : Valores de referencia [15]; - - - ; Margen de precisión del aparato; ; Margen de reproducibilidad del aparato.



- ESTUDIO DE LAS DISOLUCIONES DE CLORURO DE SODIO

También fue necesario realizar un estudio de las disoluciones de NaCl para observar su evolución en el tiempo y cuál debe ser el protocolo aplicado en su uso. Se realizaron varios experimentos de conservación de las disoluciones de cloruro de sodio.

1. Se preparó una disolución de NaCl 0,6080 molal con agua mili-Q desgasificada 4 horas. Se midió la densidad y velocidad.
Se guardó hasta el día siguiente y se volvió a medir la densidad y velocidad al cabo de 24 horas.
No se obtuvo un resultado dentro de la precisión del aparato (Figuras A5 del Anexo) por lo que se descartó este protocolo de conservación de las disoluciones.
2. Se preparó una disolución de NaCl 0,6080 molal con agua mili-Q desgasificada 4 horas. Se midió la densidad y velocidad.
Se desgasificó durante 1 h más y se volvió a medir la densidad y la velocidad. Los datos no coincidieron (Figuras A6 del Anexo).
3. Se preparó una disolución de NaCl 0,6080 molal con agua mili-Q desgasificada 4 horas. Se desgasificó durante una hora la disolución de NaCl y se midió la densidad y velocidad.
Se guardó hasta el día siguiente y se volvió a medir la densidad y velocidad al cabo de 24 horas.
No se obtuvo el mismo resultado (Figuras A7 del Anexo).
4. Se preparó una disolución de NaCl 0,7451 molal con agua mili-Q desgasificada 4 horas. Se midió la densidad y la velocidad. Se guardó hasta el día siguiente, se puso a desgasificar y se fueron haciendo medidas cada treinta minutos hasta hora y media.
No se logró obtener una estabilización de las medidas (Figuras A8 del Anexo).

Al no obtener buenos resultados con los procedimientos anteriores, se pensó que el problema podía estar en que la disolución no fuera homogénea. Para comprobarlo se realizó un estudio a diferentes tiempos de agitación.

5. Se preparó una disolución de NaCl 0,5999 molal con agua mili-Q desgasificada 4 horas. Se midió la densidad y la velocidad a diferentes tiempos de agitación de la disolución con un agitador magnético. Cuando la medida quedaba estable, se supuso que la disolución había quedado homogénea, (Figuras A9 del Anexo).
Se obtuvo estabilidad en el caso de la densidad a partir de 10 min de agitación. Se decidió preparar las disoluciones de NaCl con 15 min de agitación para asegurar una total homogeneidad.

Al comprobar si se podía utilizar la disolución que ha sido agitada 15 min al día siguiente, se observó que, al medir la densidad y la velocidad del sonido los

resultados no coincidían. Por lo tanto, se realizó otro estudio de agitación para ver si se podían conservar.

6. Se preparó una disolución de NaCl 0,5999 molal con agua mili-Q desgasificada 4 horas y agitando 15 minutos.

Se guardó hasta el día siguiente. Al cabo de 24 horas se midió la densidad y velocidad del sonido. No coincidían con los resultados del día anterior, por lo tanto, se decidió agitar la disolución durante periodos sucesivos de 5 minutos y se volvió a medir, (Figuras A10 del Anexo).

Tras agitar las disoluciones 10 minutos se vio que los resultados eran iguales a los del día anterior dentro del margen de precisión del aparato, (Figuras 5 y 6).

Figura 5: Representación comparativa de la densidad, ρ , de la solución de cloruro de sodio 0,5999 molal agitada 15 minutos y la de la misma disolución medida al día siguiente tras 10 minutos de agitación a 298,15 K.

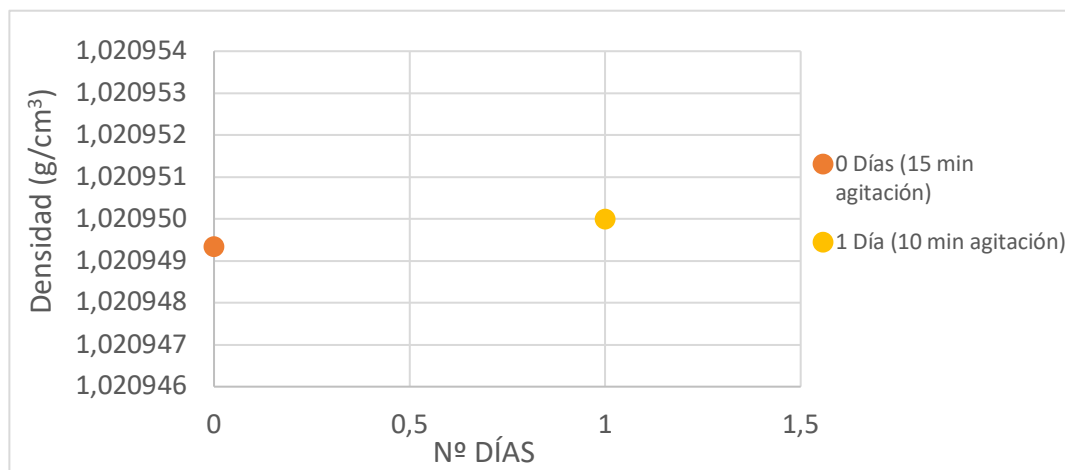
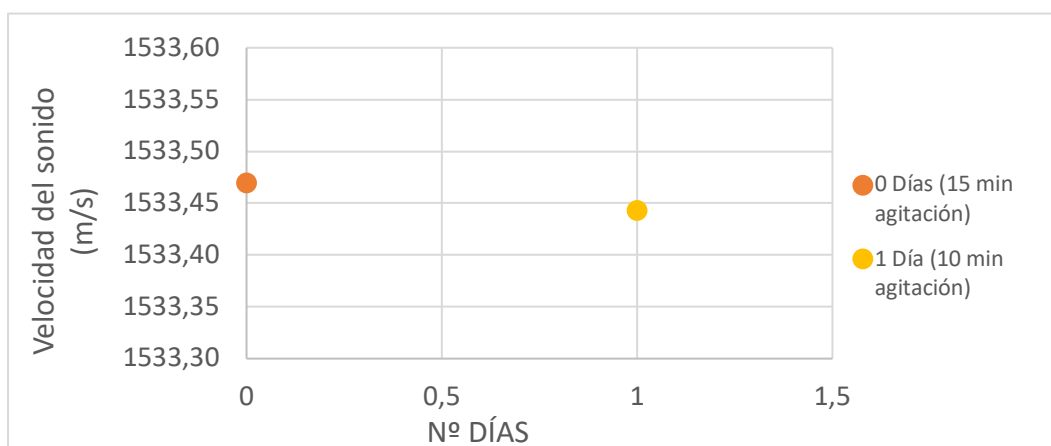


Figura 6: Representación comparativa de la velocidad del sonido, u , de la solución de cloruro de sodio 0,5999 molal agitada 15 minutos y la de la misma disolución medida al día siguiente tras 10 minutos de agitación a 298,15 K.



Por lo tanto, cada disolución de NaCl debe agitarse durante 15 minutos en su preparación y se podrá conservar durante un día, si bien deberá ser agitada de nuevo durante 10 minutos antes de usarse.

De acuerdo con los resultados anteriores, se estableció el siguiente protocolo de trabajo:

- El agua milli-Q debe desgasificarse durante 2 horas.
- El agua milli-Q desgasificada puede usarse durante 48 horas.
- Las disoluciones de NaCl deben agitarse 15 minutos con un agitador magnético, en su preparación para conseguir homogeneidad.
- Las disoluciones de NaCl deben utilizarse para preparar las disoluciones de glicina en un plazo máximo de 24 horas. Si no se usan inmediatamente, deben agitarse 10 minutos antes de preparar la disolución de glicina para asegurar la homogeneidad.
- Las disoluciones de glicina deben prepararse con 15 minutos de agitación y medirse inmediatamente.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Debido a la suspensión de actividades por la Covid-19, no se pudo continuar con el trabajo de laboratorio. Se buscó en varios artículos [2, 8, 12, 16] y se escogió el artículo de Soto et al [12], ya que sus datos experimentales eran los más parecidos a lo que se hubiera hecho de haberse continuado el trabajo de laboratorio. Los datos experimentales que se usan a partir de aquí proceden de Soto et al. [12]. Son medidas de densidad y velocidad del sonido a 298,15 K, de disoluciones de glicina cuyos disolventes son disoluciones acuosas de NaCl de distintas concentraciones. Los datos se recogen en la Tabla A1 (Anexo).

A partir de los datos experimentales de la Tabla A1, se aplicó el modelo teórico de Friedman y Krishnan [11], basado en la teoría de Mcmillan y Mayer [10] para el estudio de las interacciones glicina-NaCl. Este modelo se ha aplicado previamente en un sistema aminoácido-sal [3]. El primer paso es la determinación del volumen molar aparente y la compresibilidad adiabática molar aparente de la glicina.

- VOLUMEN MOLAR APARENTE

Para estudiar cómo varía el volumen en una disolución de dos componentes (disolvente "0" y soluto "1") la propiedad se puede expresar adoptando la forma de la ecuación (5) y se obtiene:

$$V = V_0 + V_1^\phi = V_{m,0}n_0 + V_{\phi,1}n_1 \quad (6)$$

donde V_0 es el volumen que ocupa el disolvente puro, V_1^ϕ es el volumen aparente del soluto, es decir, el cambio de volumen producido por la adición del soluto, $V_{m,0}$ es el volumen molar del disolvente puro y $V_{\phi,1}$ es el volumen molar aparente del soluto, n_0 es el número de moles de disolvente y n_1 el número de moles de soluto.

Los valores experimentales de la Tabla A1 se usaron para calcular el volumen molar aparente de la glicina, en adelante V_ϕ , utilizando la siguiente ecuación:

$$V_\phi = \frac{M}{\rho} - \frac{\rho - \rho_0}{m\rho\rho_0} \quad (7)$$

donde ρ_0 y ρ (kg/m^3) son la densidad del disolvente (agua pura o disolución NaCl) y la de la disolución (disolvente + soluto) respectivamente, M (kg/mol) es el masa molar del soluto y m (mol/kg) la molalidad del soluto (glicina).

- COMPRESIBILIDAD ADIABÁTICA MOLAR APARENTE

Como en el caso del volumen, la compresibilidad adiabática también se puede expresar como en la ecuación (5):

$$K = K_0 + K_1^\phi = K_{m,0}n_0 + K_{\phi,1}n_1 \quad (8)$$

donde K_0 es la compresibilidad adiabática del disolvente puro, K_1^ϕ es la compresibilidad adiabática aparente del soluto, $K_{m,0}$ es la compresibilidad adiabática molar del disolvente puro y $K_{\phi,1}$ es la compresibilidad adiabática molar aparente del soluto, n_0 es el número de moles de disolvente y n_1 el número de moles de soluto.

La compresibilidad adiabática molar aparente de la glicina, en adelante $K_{\phi,S}$, se calcula a partir de los datos experimentales con la siguiente ecuación:

$$K_{\phi,S} = \frac{Mk_S}{\rho} - \frac{k_{S0}\rho - k_S\rho_0}{m\rho\rho_0} \quad (9)$$

donde ρ_0 y ρ (kg/m^3) son la densidad del disolvente (agua pura o disolución NaCl) y la de la disolución (disolvente + soluto) respectivamente, M (kg/mol) es el peso molecular del soluto y m (mol/kg) la molalidad de la glicina (soluto).

En dicha ecuación (9) aparecen dos términos nuevos k_{S0} y k_S ($1/\text{Pa}$) que son los coeficientes isoentrópicos (adiabáticos) de compresibilidad del disolvente y de la disolución respectivamente. Estos se pueden calcular mediante la siguiente ecuación:

$$k_S = \frac{1}{u^2\rho} \quad (10)$$

donde u (m/s) es la velocidad del sonido característica de cada disolución.

Tanto los valores obtenidos de los volúmenes molares aparentes como los de la compresibilidades adiabáticas molares aparentes están recogidos en la Tabla 5.

Tabla 5: Volumen molar aparente de glicina, V_ϕ , coeficientes isoentrópicos, k_S y compresibilidad adiabática molar aparente de la glicina, $K_{\phi,S}$, en las disoluciones de glicina a distintas molalidades en los diferentes disolventes, que son disoluciones acuosas de distinta de molalidad de cloruro de sodio, NaCl, a la temperatura de trabajo, $298,15 \text{ K}$, y presión atmosférica.

| Molalidad glicina (mol/kg) | V_ϕ (m^3/mol) | k_S ($1/\text{Pa}$) | $K_{\phi,S}$ ($\text{m}^3/\text{mol}\cdot\text{kPa}$) |
|----------------------------|--------------------------------------|-------------------------|---|
| NaCl concentración = 0.0 m | | | |
| 0,000 | - | 4,4757E-10 | - |
| 0,4972 | 4,346E-05 | 4,25842E-10 | -2,53260E-11 |
| 1,0226 | 4,404E-05 | 4,0618E-10 | -2,27081E-11 |
| 1,4867 | 4,435E-05 | 3,90627E-10 | -2,10908E-11 |
| 1,9724 | 4,466E-05 | 3,75458E-10 | -1,99008E-11 |

| | | | |
|----------------------------|-----------|-------------|--------------|
| 2,4091 | 4,494E-05 | 3,63511E-10 | -1,86604E-11 |
| 2,9291 | 4,523E-05 | 3,50348E-10 | -1,74435E-11 |
| NaCl concentración = 0.2 m | | | |
| 0,000 | - | 4,36308E-10 | - |
| 0,4975 | 4,438E-05 | 4,16045E-10 | -2,20554E-11 |
| 1,0038 | 4,469E-05 | 3,97797E-10 | -2,03883E-11 |
| 1,4771 | 4,501E-05 | 3,82705E-10 | -1,88750E-11 |
| 1,9545 | 4,534E-05 | 3,6861E-10 | -1,77448E-11 |
| 2,4064 | 4,554E-05 | 3,56885E-10 | -1,65786E-11 |
| 2,9080 | 4,581E-05 | 3,44682E-10 | -1,55546E-11 |
| NaCl concentración = 0.4 m | | | |
| 0,000 | - | 4,25505E-10 | - |
| 0,4968 | 4,521E-05 | 4,06626E-10 | -1,91225E-11 |
| 1,0077 | 4,546E-05 | 3,8953E-10 | -1,75259E-11 |
| 1,4603 | 4,567E-05 | 3,75609E-10 | -1,65676E-11 |
| 1,9653 | 4,590E-05 | 3,6169E-10 | -1,54445E-11 |
| 2,4890 | 4,612E-05 | 3,48549E-10 | -1,44381E-11 |
| 2,9521 | 4,632E-05 | 3,3788E-10 | -1,36433E-11 |
| NaCl concentración = 0.6 m | | | |
| 0,000 | - | 4,15678E-10 | - |
| 0,5013 | 4,571E-05 | 3,97961E-10 | -1,64230E-11 |
| 0,9827 | 4,595E-05 | 3,8223E-10 | -1,57735E-11 |
| 1,4533 | 4,615E-05 | 3,68584E-10 | -1,47258E-11 |
| 1,9959 | 4,642E-05 | 3,54406E-10 | -1,36131E-11 |
| 2,4717 | 4,662E-05 | 3,4289E-10 | -1,28546E-11 |
| 2,9309 | 4,680E-05 | 3,32943E-10 | -1,20644E-11 |
| NaCl concentración = 0.8 m | | | |
| 0,0000 | - | 4,06756E-10 | - |
| 0,4939 | 4,614E-05 | 3,89728E-10 | -1,55343E-11 |
| 1,0087 | 4,646E-05 | 3,74249E-10 | -1,39434E-11 |
| 1,4861 | 4,667E-05 | 3,61046E-10 | -1,30501E-11 |
| 1,9150 | 4,683E-05 | 3,50296E-10 | -1,22578E-11 |
| 2,5167 | 4,706E-05 | 3,36542E-10 | -1,12830E-11 |
| 3,0780 | 4,724E-05 | 3,24745E-10 | -1,05606E-11 |
| NaCl concentración = 1.0 m | | | |
| 0,0000 | - | 3,97577E-10 | - |
| 0,4941 | 4,658E-05 | 3,81647E-10 | -1,33357E-11 |
| 0,8911 | 4,682E-05 | 3,70005E-10 | -1,25371E-11 |
| 1,4558 | 4,715E-05 | 3,55083E-10 | -1,14248E-11 |
| 1,8365 | 4,729E-05 | 3,45826E-10 | -1,08396E-11 |
| 2,4550 | 4,748E-05 | 3,32243E-10 | -9,90604E-12 |
| 3,1226 | 4,765E-05 | 3,18955E-10 | -9,09789E-12 |

Los valores de V_ϕ de la Tabla 5 son positivos, lo que implica que hay interacciones entre el soluto y el solvente. Cuanto mayor es la concentración de glicina mayores son las interacciones, esto es debido a que al aumentar la concentración se aumenta la cantidad de grupos alquilo en la disolución. Este efecto puede estar atribuido al hecho de que los grupos amino y carboxilo de los aminoácidos se disocian en disolución acuosa quedando cargados positiva o negativamente. Dicha disociación provoca la formación de interacciones físicas con los iones de NaCl producidos por su disociación.

Los valores de $K_{\phi,S}$ son mas elevados cuanto mayor es la concentración de glicina. La compresibilidad adiabática molar aparente tiene valores negativos, lo que indica que las moléculas de agua alrededor del soluto son menos compresibles que en el seno de la disolución. Esto es debido a las fuertes interacciones que se producen entre la glicina y el cloruro de sodio, conclusiones derivadas de los valores positivos de V_ϕ .

- VOLUMEN Y COMPRESIBILIDAD ADIABÁTICA MOLARES APARENTES A DILUCIÓN INFINITA

Las propiedades (molares) aparentes dependen de la temperatura, la presión y la composición de la disolución. A dilución infinita, una propiedad molar aparente coincide con la correspondiente propiedad molar parcial.

Representando las propiedades molares aparentes frente a la molalidad de la glicina podemos calcular los valores de dichas propiedades a dilución infinita junto con sus errores asociados, ya que se ajustan a una ecuación lineal que se define para ambos casos:

$$V_\phi = V_\phi^0 + x_v m_A \quad (11)$$

$$K_{\phi,S} = K_{\phi,S}^0 + x_S m_A \quad (12)$$

donde V_ϕ^0 es el volumen molar aparente a dilución infinita, $K_{\phi,S}^0$ es la compresibilidad adiabática molar aparente a dilución infinita, m_A es la molaridad de glicina y x_v , x_S son las pendientes obtenidas experimentalmente, que indican las interacciones soluto-soluto.

Ajustando los datos de V_ϕ por mínimos cuadrados (Figura 7) se obtienen los valores de x_v y V_ϕ^0 que se recogen en la Tabla 6.

Figura 7: Representación del volumen molar aparente de la glicina, V_{ϕ} , frente a la molalidad de esta para cada molalidad de NaCl a la temperatura de trabajo (298,15 K), ajustadas por mínimos cuadrados mediante un ajuste lineal.

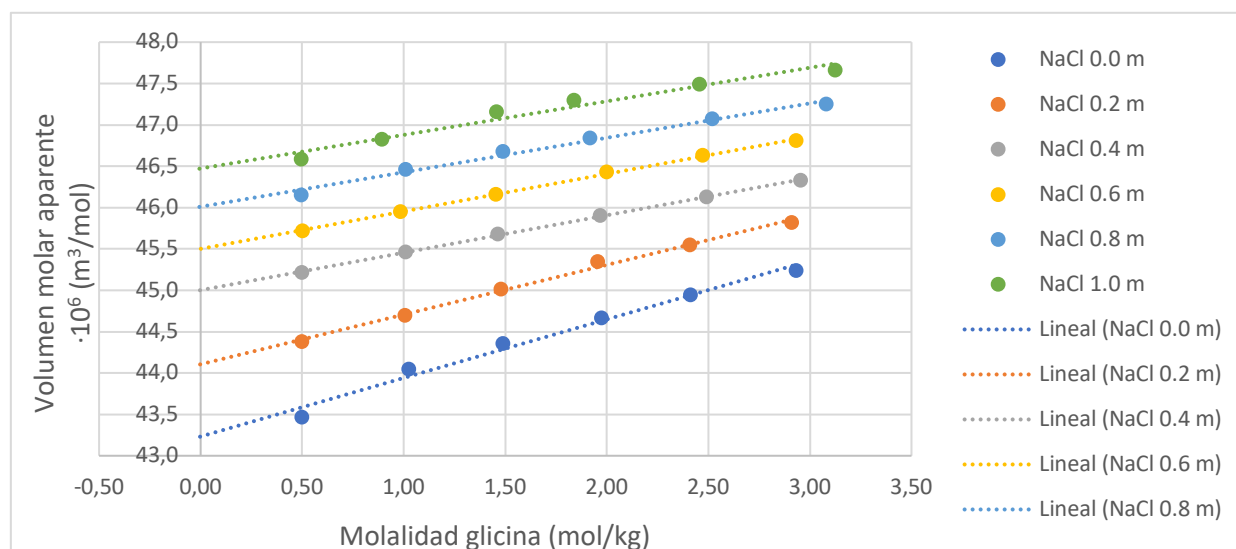


Tabla 6: Volumen molar aparente a dilución infinita de glicina, V_{ϕ}^0 , y pendiente, x_v , del ajuste por mínimos cuadrados para la temperatura de trabajo (298,15 K) para cada molalidad de cloruro de sodio, NaCl, con sus respectivos valores de incertidumbre (errores).

| Molalidad NaCl (mol/kg) | $x_v \cdot 10^6$ (kg·m ³ /mol ²) | Error de $x_v \cdot 10^6$ (kg·m ³ /mol ²) | $V_{\phi}^0 \cdot 10^6$ (m ³ /mol) | Error de $V_{\phi}^0 \cdot 10^6$ (m ³ /mol) |
|-------------------------|---|--|---|--|
| 0,0 | 0,708240 | 0,045638 | 43,232 | 0,087 |
| 0,2 | 0,600815 | 0,020242 | 44,106 | 0,038 |
| 0,4 | 0,452531 | 0,006610 | 45,002 | 0,013 |
| 0,6 | 0,452687 | 0,009001 | 45,501 | 0,017 |
| 0,8 | 0,416645 | 0,024441 | 46,010 | 0,048 |
| 1,0 | 0,406181 | 0,039459 | 46,473 | 0,076 |

El volumen molar parcial a dilución infinita de la glicina tiene un valor positivo. A dilución infinita hay mayor cantidad de moléculas de disolvente alrededor de cada molécula de glicina quedando estas a una distancia infinita unas de otras por lo que no se pueden producir interacciones soluto-soluto. El valor de V_{ϕ}^0 muestra la presencia de fuertes interacciones soluto-disolvente. El volumen molar parcial a dilución infinita aumenta cuanto mayor es la concentración de NaCl. Este comportamiento se atribuye al incremento de la solvatación de aminoácidos de glicina por la solución de NaCl que es mayor cuanto mayor es la concentración de sal.

La pendiente de la recta, x_v , también tiene un valor positivo. En este caso este valor muestra las interacciones soluto-soluto producidas. El valor de x_v es mucho menor que el de V_{ϕ}^0 , es decir, las interacciones soluto-soluto son mas débiles que las soluto-disolvente. Los valores de la pendiente tienen un comportamiento irregular debido a que dichas interacciones están influenciadas por gran cantidad de efectos.

Se aplicó el mismo procedimiento para la compresibilidad adiabática (Figura 8) y se obtuvieron los valores de x_S y K_{ϕ}^0 , ecuación (12), que se recogen en la Tabla 7.

Figura 8: Representación del compresibilidad adiabática molar aparente de la glicina, $K_{\phi,S}$, frente a la molalidad de esta para cada molalidad de NaCl a la temperatura de trabajo (298,15 K), ajustadas por mínimos cuadrados mediante un ajuste lineal.

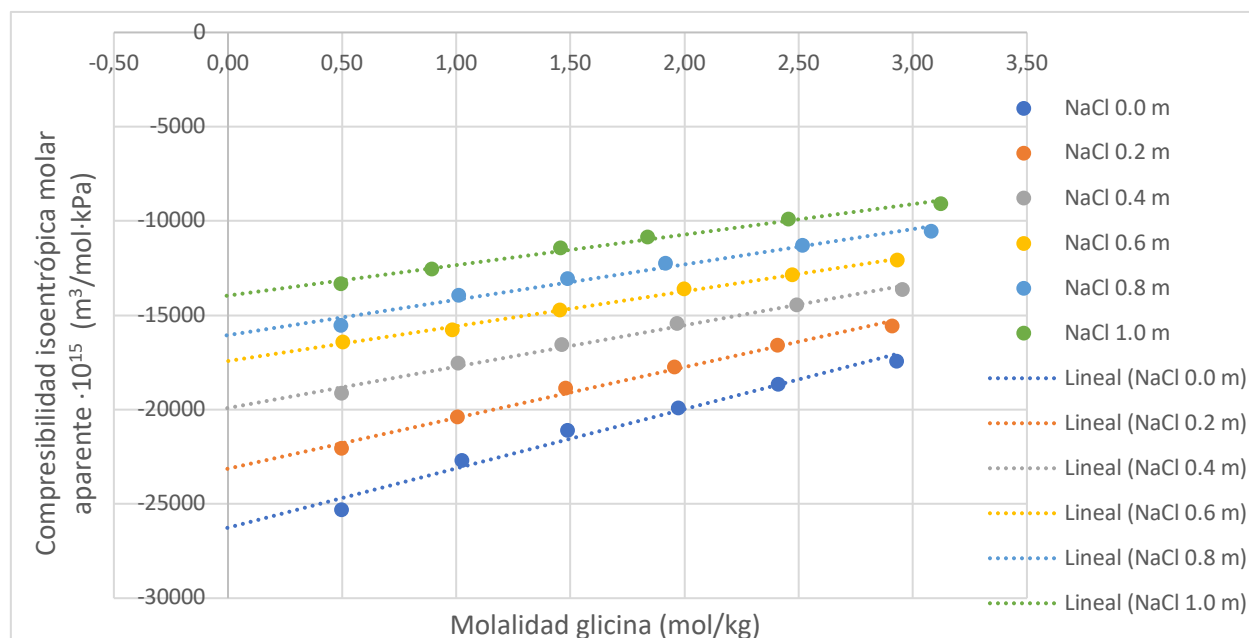


Tabla 7: Compresibilidad adiabática molar aparente a dilución infinita de glicina, K_{ϕ}^0 y pendiente, x_S , del ajuste por mínimos cuadrados para la temperatura de trabajo (298,15 K) para cada molalidad de cloruro de sodio, NaCl, con sus respectivos valores de incertidumbre (errores).

| Molalidad NaCl (mol/kg) | $x_S \cdot 10^{15}$ (kg·m ³ /kPa·mol ²) | Error de $x_S \cdot 10^{15}$ (kg·m ³ /kPa·mol ²) | $K_{\phi,S}^0 \cdot 10^{15}$ (m ³ /mol·kPa) | Error de $K_{\phi,S}^0 \cdot 10^{15}$ (m ³ /mol·kPa) |
|-------------------------|--|---|--|---|
| 0,0 | 3144,41 | 240,52 | -26261,8 | 458,2 |
| 0,2 | 2693,58 | 120,86 | -23133,1 | 228,8 |
| 0,4 | 2193,54 | 110,84 | -19915,2 | 213,0 |
| 0,6 | 1846,62 | 55,21 | -17423,5 | 105,8 |
| 0,8 | 1874,02 | 144,60 | -16050,6 | 282,8 |
| 1,0 | 1616,70 | 81,91 | -13953,4 | 157,9 |

La compresibilidad adiabática molar parcial a dilución infinita de la glicina tiene un valor negativo, es decir, las moléculas de agua que rodean a los aminoácidos presentan mayor resistencia a la compresión que las moléculas de agua en el seno de la disolución. En la disolución se genera una fuerte interacción debida a la hidratación de los iones que produce la disociación de la sal, esto provoca la deshidratación de los aminoácidos (glicina) disminuyendo la cantidad de moléculas de agua alrededor de ellos. La disminución de la interacción entre las moléculas de agua y la glicina es debido a la formación de pares iónicos

entre los zwitteriones (aminoácidos) y los iones (Na^+ y Cl^-). A altas concentraciones de cloruro de sodio las moléculas de agua que rodean a los aminoácidos son menos compresibles que a bajas concentraciones de sal.

Las pendientes de las rectas, x_s , tienen un valor positivo y disminuyen con el incremento de concentración de NaCl. Este valor es indicativo de que las interacciones soluto-soluto disminuyen frente a la interacción soluto-disolvente al aumentar las concentraciones de la sal.

- VOLUMEN Y COMPRESIBILIDAD ADIABÁTICA MOLARES PARCIALES DE TRANSFERENCIA

El siguiente paso es el tratamiento de Friedman y Krishnan [11], que consiste en el cálculo de las llamadas “propiedades de transferencia”, que pueden definirse como la variación que se produce en la correspondiente propiedad molar parcial a dilución infinita cuando el disolvente es agua pura o disolución de, en este caso, NaCl. Es decir, sería la variación en la propiedad molar que se produce al “transferir” el soluto de agua a una disolución de la sal, a dilución infinita de soluto (glicina).

El volumen molar de transferencia se obtiene como la diferencia de los volúmenes molares aparentes a dilución infinita del soluto considerado, glicina en este caso, en cada uno de los solventes. De acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\Delta V_{\phi}^0 = V_{\phi}^0(\text{en disolución acuosa de NaCl}) - V_{\phi}^0(\text{en agua}) \quad (13)$$

Así mismo para la compresibilidad adiabática:

$$\Delta K_{\phi,S}^0 = K_{\phi,S}^0(\text{en disolución acuosa de NaCl}) - K_{\phi,S}^0(\text{en agua}) \quad (14)$$

A partir de los datos recogidos en las Tablas 6 y 7 y aplicando las ecuaciones (13) y (14), para el volumen y la compresibilidad respectivamente, se calcularon los valores de ΔV_{ϕ}^0 y $\Delta K_{\phi,S}^0$, que se recogen en la Tabla 8.

Tabla 8: Volumen molar parcial de transferencia, ΔV_{ϕ}^0 , y compresibilidad adiabática molar parcial de transferencia, $\Delta K_{\phi,S}^0$, de la glicina en disoluciones acuosas de cloruro de sodio, NaCl, a 298,15 K.

| Molaridad NaCl (mol/kg) | $\Delta V_{\phi}^0 \cdot 10^6$ (m ³ /mol) | $\Delta K_{\phi,S}^0 \cdot 10^{15}$ (m ³ /mol·kPa) |
|----------------------------|--|--|
| 0,0 | - | - |
| 0,2 | 0,87 | 3128,70 |
| 0,4 | 1,77 | 6346,54 |
| 0,6 | 2,27 | 8838,31 |
| 0,8 | 2,78 | 10211,21 |
| 1,0 | 3,24 | 12308,37 |

Los valores de ΔV_{ϕ}^0 son positivos; esto es debido a que los aminoácidos interactúan directamente con el cloruro de sodio a través de interacciones electrostáticas con los iones

de la sal, lo que conlleva a una reducción de la electrostricción del solvente (moléculas de agua). Cuanto mayor es la concentración de la sal mayor es el volumen molar parcial de transferencia, ya que aumentan las interacciones soluto-solvente.

En el caso de $\Delta K_{\phi,S}^0$ los valores también son positivos. Indican la predominancia de las interacciones entre los centros zwitterionicos de los aminoácidos y los iones de la sal (NaCl). La compresibilidad adiabática molar parcial de transferencia aumenta con el incremento de la concentración de cloruro de sodio, ya que se produce un incremento de las interacciones entre los aminoácidos y la sal debido a la falta de electrostricción de las moléculas de agua.

- COEFICIENTES DE INTERACCIÓN

Según la teoría de McMillar y Mayer [10] estudiado por Friedmann y Krishanan [11] para incluir las interacciones soluto-co-soluto se propuso un formalismo para calcular los coeficientes de interacción, lo que permite la separación de los efectos debido a interacciones entre pares de moléculas de soluto y los debidos a la interacción entre dos o más moléculas de soluto siguiendo las ecuaciones:

$$\Delta V_{\phi}^0 = 2V_{AB}m_B + 3V_{ABB}m_B^2 + \dots \quad (15)$$

$$\Delta K_{\phi,S}^0 = 2K_{AB}m_B + 3K_{ABB}m_B^2 + \dots \quad (16)$$

donde *A* denota a la glicina y *B* al cloruro de sodio, m_B (mol/kg) es la molalidad de NaCl; V_{AB} , V_{ABB} , K_{AB} y K_{ABB} los coeficientes de doble y triple interacción entre la glicina y el cloruro de sodio para el volumen y la compresibilidad adiabática respectivamente.

Los coeficientes de interacción de pares y tripletes se calculan realizando un ajuste polinómico de segundo grado sin término independiente, según las ecuaciones (15) y (16) para el volumen y la compresibilidad adiabática respectivamente, (Figuras 9 y 10). Los resultados, junto con sus incertidumbres asociadas se recogen en la Tabla 9.

Figura 9: Representa la compresibilidad adiabática molar parcial de transferencia a dilución infinita de glicina, $\Delta K_{\phi,S}^0$, frente a la molalidad de NaCl, m_B .

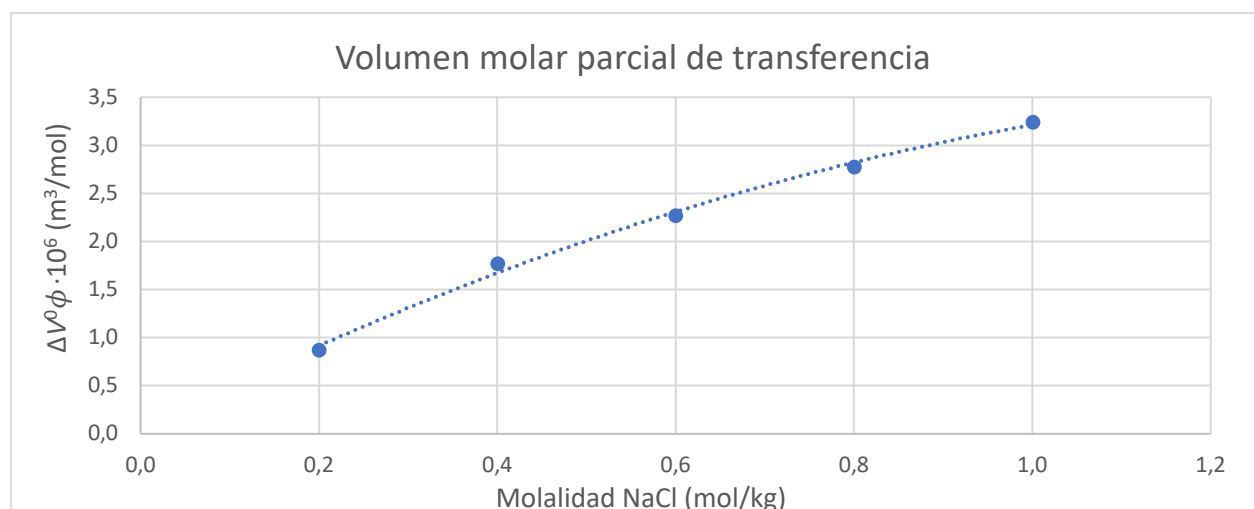


Figura 10: Representa el volumen molar parcial de transferencia a dilución infinita de glicina, ΔV_{ϕ}^0 , frente a la molalidad de NaCl, m_B .

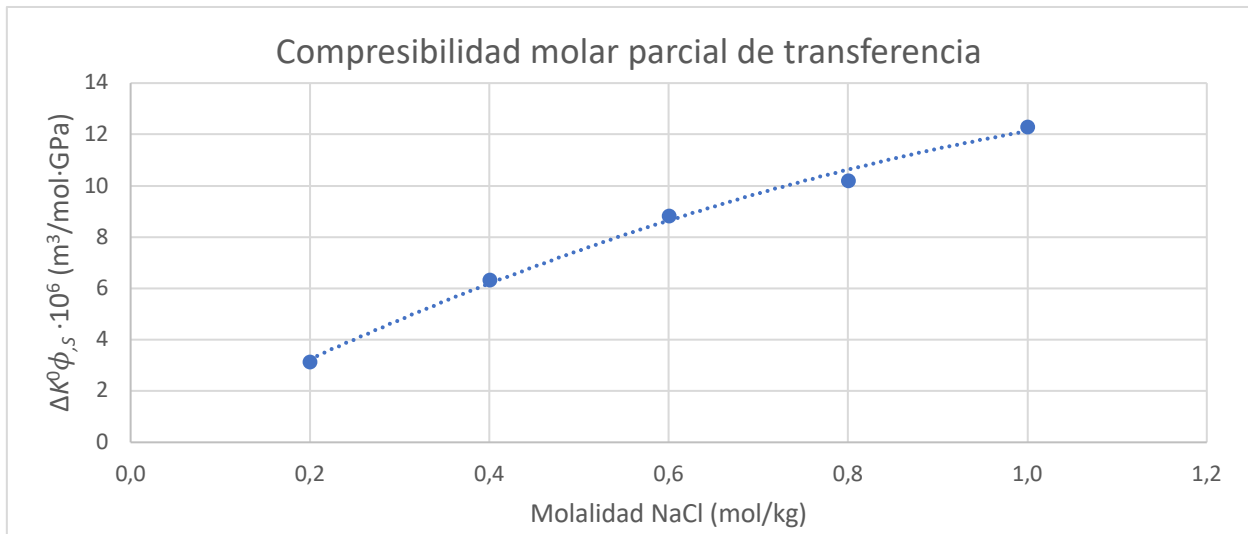


Tabla 9: Coeficientes de interacción entre pares y tripletes de glicina y cloruro de sodio para el volumen y la compresibilidad a 298,15 K.

| | $V_{AB} \cdot 10^6$ (m ³ ·kg/mol ²) | $V_{ABB} \cdot 10^6$ (m ³ ·kg ² /mol ³) | $K_{AB} \cdot 10^6$ (m ³ ·kg/GPa·mol ²) | $K_{ABB} \cdot 10^6$ (m ³ ·kg ² /GPa·mol ³) |
|-----------------------------|---|--|---|--|
| COEF. | 2,42 | -0,54 | 8,83 | -1,84 |
| ERRORES EN LOS COEF. | 0,10 | 0,08 | 0,43 | 0,34 |

Los coeficientes de interacción de pares de glicina-sal tienen valores positivos tanto para el volumen como para la compresibilidad adiabática. Sin embargo, los coeficientes de interacción para tripletes de glicina-sal-sal tienen valores negativos en ambos casos. Esto indica que, predominan las interacciones atractivas entre pares de glicina frente a la interacción entre tríos.

CONCLUSIONES

El trabajo ha sido interrumpido antes de finalizar la parte experimental por el virus Covid-19. Se llegó a establecer el procedimiento experimental, pero no a realizar medidas en disoluciones de glicina y de NaCl. Por eso se recurrió a datos experimentales publicados por Soto et al. (1998).

Se estableció un protocolo experimental de medida, el cual determina el método de preparación de dichas disoluciones y su conservación en el tiempo. Para la preparación de

las disoluciones de glicina se utilizaron disoluciones de NaCl agitadas durante 15 minutos con un agitador magnético, para conseguir homogeneidad, y deben ser usadas en un plazo máximo de 24 horas. Si no se usan inmediatamente, deben agitarse 10 minutos antes de preparar la disolución de glicina para asegurar la homogeneidad. Todas las disoluciones se prepararon utilizando agua milli-Q desgasificada durante 4 horas, la cual podía utilizarse durante un máximo de 48 horas.

A partir de los datos experimentales de densidades, ρ , y velocidades del sonido, u , en disoluciones de glicina y cloruro de sodio a 298,15 K, recogidos en Soto et al. (1998), se han calculado el volumen molar aparente, V_ϕ , y la compresibilidad adiabática molar aparente, $K_{\phi,S}$, de la glicina en agua o disolución acuosa de NaCl. Los valores de V_ϕ son positivos, lo que implica que hay interacciones entre el soluto y el solvente. Sin embargo, los valores de $K_{\phi,S}$ tiene valores negativos, indicando que las moléculas de agua alrededor del soluto son menos compresibles que en el seno de la disolución. Esto es debido a las fuertes interacciones que se producen entre la glicina y el cloruro de sodio (interacciones soluto-disolvente).

También se obtuvieron el volumen molar parcial a dilución infinita, V_ϕ^0 , y la compresibilidad adiabática molar parcial a dilución infinita, $K_{\phi,S}^0$, de la glicina en agua y en disoluciones acuosas de NaCl. El volumen molar parcial a dilución infinita de la glicina tiene un valor positivo, mientras que la compresibilidad adiabática molar parcial a dilución infinita de la glicina tiene un valor negativo. Este comportamiento se atribuye al incremento de la solvatación de aminoácidos de glicina por la solución de NaCl, que es mayor cuanto mayor es la concentración de sal presentando mayor resistencia a la compresión que las moléculas de agua en el seno de la disolución. Las pendientes de las rectas, x_v y x_S , positivas en ambos casos, están relacionadas con las interacciones soluto-soluto que son mas débiles que las soluto-solvente.

Los volúmenes molares parciales de transferencia, ΔV_ϕ^0 , y las compresibilidades adiabáticas molares parciales de transferencia, $\Delta K_{\phi,S}^0$, son positivos. Esto es debido a la interacción directa de los aminoácidos con el cloruro de sodio a través de interacciones electrostáticas con los iones de la sal. Indican la dominancia de las interacciones entre los centros zwitterionicos de los aminoácidos y los iones de la sal (NaCl), interacciones soluto-solvente.

Finalmente se calcularon los coeficientes de interacción de pares y tripletes para la glicina en disolución acuosa de cloruro de sodio, según la teoría de McMillar y Mayer extendida por Friedman y Krishnan. Los coeficientes de interacción de pares glicina-sal tienen valores positivos tanto para el volumen como para la compresibilidad adiabática. Sin embargo, los coeficientes de interacción para tripletes glicina-sal-sal tienen valores negativos en ambos casos. Los resultados obtenidos muestran que las interacciones atractivas entre pares glicina-sal predominan sobre la interacción entre tríos glicina-sal-sal.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Meireles Ribeiro, A. J. (2014). Proteína. *Revista de Ciência Elementar*, 2(3). <https://doi.org/10.24927/rce2014.229>
- [2] Banipal, T. S., & Sehgal, G. (1995). Partial molal adiabatic compressibilities of transfer of some amino acids and peptides from water to aqueous sodium chloride and aqueous glucose solutions. *Thermochimica Acta*, 262(C), 175–183. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(95\)02400-V](https://doi.org/10.1016/0040-6031(95)02400-V)
- [3] Kumar, H., Kaur, K. (2013). Interaction of antibacterial drug ampicillin with glycine and its dipeptides analyzed by volumetric and acoustic methods at different temperatures. *Elsevier B.V.* 551(10), 40-45.
- [4] Kumar, H., Singla, M., & Jindal, R. (2013). Interactions of glycine, L-alanine and L-valine with aqueous solutions of trisodium citrate at different temperatures: A volumetric and acoustic approach. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 67, 170–180. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2013.08.010>
- [5] Krakowiak, J., Wawer, J., & Panuszko, A. (2013). The hydration of the protein stabilizing agents: Trimethylamine-N-oxide, glycine and its N-methyl derivatives - The volumetric and compressibility studies. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 60, 179–190. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2013.01.023>
- [6] Fernando Monckeberg B. (2012). La sal es indispensable para la vida, ¿pero cuanta? Dirección de Investigación, Facultad de Medicina, Universidad Diego Portales, Santiago, Chile. (56-2) 2676 8707
- [7] M. Diaz Peña, A. Roig Mountaner. Química Física. Ed. Alhambra, Madrid 1975.
- [8] Romero, C. M., Estes, M. A., & Trujillo, G. P. (2018). Partial Molar Volumes, Partial Molar Compressibilities, and Viscosities of α,ω -Amino Acids in Water and in Aqueous Solutions of Sodium Chloride over a Temperature Range of 293.2-333.2 K. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 63(11), 4012–4019. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.8b00236>
- [9] María Belén Álvarez, I., Judith Santa Cruz Corregido por, I., Roxana Martinet, I., & Analía Frutos, I. (2016). Trabajo Práctico N°2: Propiedades Molares Parciales Propiedades Molares Parciales. Retrieved from: https://www.frro.utn.edu.ar/repositorio/catedras/quimica/3_anio/fisicoquimica/files/TP%20PROPIEDADES%20MOLARES%20PARCIALES.pdf
- [10] Silvia Ventura. Estudio de las interacciones fármaco-aminoácido en condiciones de interés biológico. Trabajo Fin de Grado. Departamento de Química Física, Universidad de Zaragoza, 2019.
- [11] W.G. Mcmillan Jr., J.E. Mayer, The statistical thermodynamics of multicomponent systems, *J. Chem. Phys.* 13 (1945) 273-303.

[12] H.L. Friedman, C.V. Krishnan, Enthalpies of alkyl sulfonates in water, heavy water, and water-alcohol mixtures and the interaction of water with methylene groups, *J. Solut. Chem.* 2 (1973) 37-51.

[13] Soto, A., Arce, A., & Khoshkbarchi, M. K. (1998). Experimental data and modelling of apparent molar volumes, isentropic compressibilities and refractive indices in aqueous solutions of glycine+NaCl. *Biophysical Chemistry*, 74(3), 165–173.
[https://doi.org/10.1016/S0301-4622\(98\)00183-5](https://doi.org/10.1016/S0301-4622(98)00183-5)

[14] Literature: Spieweck, F. & Bettin, H.: Review: Solid and liquid density determination, *Technisches Messen* 59 (1992), pp. 285-292.

[15] Literature: Landolt-Börnstein: Neue Serie, Band 5, Molekularakustik Temperaturskala von 1990. PTB-Mitt. 100 (1990), pg.195-196.

[16] Shen, J. L., Li, Z. F., Wang, B. H., & Zhang, Y. M. (2000). Partial molar volumes of some amino acids and a peptide in water, DMSO, NaCl, and DMSO/NaCl aqueous solutions. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 32(6), 805–819.
<https://doi.org/10.1006/jcht.2000.0658>

