

CONTENIDO

Prólogo

xvii

1

TERMODINAMICA	1
1.1 Química física	1
1.2 Termodinámica	3
1.3 Temperatura	7
1.4 El mol	9
1.5 Gases ideales	11
1.6 Cálculo diferencial	20
1.7 Ecuaciones de estado	26
1.8 Cálculo integral	30
1.9 Sugerencias para el estudio	34
1.10 Resumen	36

2

PRIMERA LEY DE LA TERMODINAMICA	41
2.1 Mecánica clásica	41
2.2 Trabajo P - V	47
2.3 Calor	52
2.4 Primera ley de la termodinámica	53
2.5 Entalpía	59
2.6 Capacidades caloríficas	60
2.7 Los experimentos de Joule y Joule-Thomson	63
2.8 Gases perfectos y primera ley	66
2.9 Cálculo de magnitudes incluidas en la primera ley	71
2.10 Funciones de estado e integrales de línea	74
2.11 La naturaleza molecular de la energía interna	76

2.12	Cómo resolver problemas	81
2.13	Resumen	83

3

SEGUNDA LEY DE LA TERMODINAMICA		89
3.1	Segunda ley de la termodinámica	89
3.2	Máquinas térmicas	91
3.3	Entropía	98
3.4	Cálculo de diferencias de entropía	100
3.5	Entropía, reversibilidad e irreversibilidad	106
3.6	La escala de temperaturas absolutas	111
3.7	¿Qué es la entropía?	112
3.8	Entropía, tiempo y cosmología	119
3.9	Resumen	121

4

EQUILIBRIO MATERIAL		125
4.1	Equilibrio material	125
4.2	Propiedades termodinámicas de sistemas fuera del equilibrio	126
4.3	Entropía y equilibrio	128
4.4	Las funciones de Gibbs y de Helmholtz	130
4.5	Relaciones termodinámicas de un sistema en equilibrio	134
4.6	Cálculo de cambios en las funciones de estado	145
4.7	Potenciales químicos	147
4.8	Equilibrio de fases	153
4.9	Equilibrio químico	155
4.10	Entropía y vida	158
4.11	Resumen	159

5

FUNCIONES TERMODINAMICAS NORMALES DE REACCION		164
5.1	Estados normales	164
5.2	Entalpías normales de reacción	165
5.3	Entalpía normal de formación	166
5.4	Determinación de las entalpías normales de formación y de reacción	168
5.5	Efecto de la temperatura en los calores de reacción	175
5.6	Entropías convencionales y la tercera ley	178
5.7	Energía de Gibbs normal de reacción	184
5.8	Tablas termodinámicas	186
5.9	Estimación de las propiedades termodinámicas	188
5.10	La inaccesibilidad del cero absoluto	191
5.11	Resumen	192

EQUILIBRIO QUIMICO EN MEZCLAS**DE GASES IDEALES****197**

6.1	Potenciales químicos en una mezcla de gases ideales	197
6.2	Equilibrio químico de gases ideales	200
6.3	Dependencia de la constante de equilibrio respecto a la temperatura	206
6.4	Cálculos de equilibrio de gases ideales	209
6.5	Desplazamientos del equilibrio de reacciones de gases ideales	213
6.6	Resumen	216

7**EQUILIBRIO DE FASES EN SISTEMAS****DE UN COMPONENTE****220**

7.1	La regla de las fases	220
7.2	Equilibrio de fases en sistemas de un componente	225
7.3	La ecuación de Clapeyron	230
7.4	Transiciones de fase sólido-sólido	235
7.5	Cambios de fase de orden superior	237
7.6	Resumen	239

8**GASES REALES****243**

8.1	Factores de compresibilidad	243
8.2	Ecuaciones de estado del gas real	244
8.3	Condensación	247
8.4	Datos críticos y ecuaciones de estado	250
8.5	Ley de los estados correspondientes	252
8.6	Diferencias entre propiedades termodinámicas de gases reales y gases ideales	254
8.7	Series de Taylor	255
8.8	Resumen	257

9**DISOLUCIONES****261**

9.1	Composición de la disolución	261
9.2	Magnitudes molares parciales	263
9.3	Determinación de magnitudes molares parciales	271
9.4	Disoluciones ideales	276
9.5	Propiedades termodinámicas de disoluciones ideales	279
9.6	Disoluciones diluidas ideales	284
9.7	Propiedades termodinámicas de disoluciones diluidas ideales	286
9.8	Resumen	294

DISOLUCIONES NO IDEALES	301
10.1 Actividades y coeficientes de actividad	301
10.2 Determinación de actividades y coeficientes de actividad	306
10.3 Coeficientes de actividad en las escalas de molalidad y concentración molar	314
10.4 Disoluciones de electrólitos	316
10.5 Determinación de coeficientes de actividad de electrólitos	323
10.6 Teoría de Debye-Hückel en disoluciones de electrólitos	325
10.7 Asociación iónica	330
10.8 Propiedades termodinámicas de estado normal de los componentes de una disolución	332
10.9 Mezclas de gases no ideales	336
10.10 Resumen	340

EQUILIBRIO QUIMICO EN SISTEMAS NO IDEALES	346
11.1 La constante de equilibrio	346
11.2 Equilibrio químico en disoluciones no electrolíticas	347
11.3 Equilibrio químico en disoluciones de electrólitos	349
11.4 Equilibrios de reacción de sólidos o líquidos puros	353
11.5 Equilibrios químicos en mezclas de gases no ideales	357
11.6 Influencia de la temperatura y la presión en la constante de equilibrio	358
11.7 Resumen de estados normales	360
11.8 Reacciones acopladas	360
11.9 Incremento de la energía de Gibbs de una reacción	362
11.10 Resumen	363

EQUILIBRIO DE FASES EN SISTEMAS MULTICOMPONENTES	368
12.1 Propiedades coligativas	368
12.2 Disminución de la presión de vapor	369
12.3 Descenso del punto de congelación y aumento del punto de ebullición	370
12.4 Presión osmótica	375
12.5 Diagramas de fases con dos componentes	381
12.6 Equilibrio líquido-vapor para dos componentes	382
12.7 Equilibrio líquido-líquido en sistemas con dos componentes	391
12.8 Equilibrio sólido-líquido para dos componentes	393
12.9 Estructura de los diagramas de fase	403

12.10	Solubilidad	405
12.11	Sistema de tres componentes	408
12.12	Resumen	410

13**QUIMICA DE SUPERFICIES 417**

13.1	La interfase	417
13.2	Interfases curvas	422
13.3	Termodinámica de superficie	425
13.4	Películas superficiales en líquidos	432
13.5	Adsorción de gases sobre sólidos	434
13.6	Coloides	441
13.7	Resumen	444

14**SISTEMAS ELECTROQUIMICOS 449**

14.1	Electrostática	449
14.2	Sistemas electroquímicos	453
14.3	Termodinámica de los procesos electroquímicos	456
14.4	Pilas galvánicas	460
14.5	Tipos de electrodos reversibles	468
14.6	Termodinámica de las pilas galvánicas	471
14.7	Potenciales normales de electrodo	478
14.8	Clasificación de las pilas galvánicas	481
14.9	Potenciales de unión líquida	482
14.10	Aplicaciones de las medidas de FEM	484
14.11	Baterías	488
14.12	Electrodos de membrana selectivos de iones	490
14.13	Equilibrio de membrana	492
14.14	La doble capa eléctrica	493
14.15	Momentos dipolares y polarización	495
14.16	Bioelectroquímica	500
14.17	Resumen	502

15**TEORIA CINETICO-MOLECULAR DE LOS GASES 508**

15.1	Teoría cinético-molecular de los gases	508
15.2	Presión de un gas ideal	509
15.3	Temperatura	513
15.4	Distribución de las velocidades moleculares de un gas ideal	516
15.5	Aplicaciones de la distribución de Maxwell	527
15.6	Colisiones con una pared y efusión	530
15.7	Colisiones moleculares y recorrido libre medio	532
15.8	La fórmula barométrica	536

15.9	La ley de distribución de Boltzmann	538
15.10	Capacidades caloríficas de gases ideales poliatómicos	539
15.11	Resumen	541

16

FENOMENOS DE TRANSPORTE **546**

16.1	Cinética	546
16.2	Conductividad térmica	547
16.3	Viscosidad	553
16.4	Difusión y sedimentación	563
16.5	Conductividad eléctrica	572
16.6	Conductividad eléctrica de las disoluciones electrolíticas	575
16.7	Resumen	592

17

CINETICA DE LAS REACCIONES **600**

17.1	Cinética de las reacciones	600
17.2	Medida de las velocidades de reacción	605
17.3	Integración de las ecuaciones cinéticas	607
17.4	Determinación de las ecuaciones cinéticas	615
17.5	Ecuaciones cinéticas y constantes de equilibrio de reacciones elementales	620
17.6	Mecanismos de reacción	622
17.7	Influencia de la temperatura en las constantes cinéticas	630
17.8	Relación entre constantes cinéticas y de equilibrio en reacciones complejas	635
17.9	Ecuaciones cinéticas en sistemas no ideales	637
17.10	Reacciones unimoleculares	638
17.11	Reacciones trimoleculares	641
17.12	Reacciones en cadena y polimerizaciones de radicales libres	642
17.13	Reacciones rápidas	649
17.14	Reacciones en disoluciones líquidas	654
17.15	Catálisis	659
17.16	Catálisis enzimática	662
17.17	Catálisis heterogénea	665
17.18	Reacciones nucleares	671
17.19	Resumen	673

18

MECANICA CUANTICA **683**

18.1	Radiación del cuerpo negro y cuantización de la energía	683
18.2	El efecto fotoeléctrico y fotones	686
18.3	La teoría de Bohr del átomo de hidrógeno	689
18.4	La hipótesis de de Broglie	690

18.5	El principio de incertidumbre	692
18.6	Mecánica cuántica	694
18.7	La ecuación de Schrödinger independiente del tiempo	700
18.8	La partícula en una caja unidimensional	703
18.9	La partícula en una caja tridimensional	708
18.10	Degeneración	710
18.11	Operadores	710
18.12	El oscilador armónico unidimensional	715
18.13	Problemas de dos partículas	718
18.14	El rotor rígido de dos partículas	720
18.15	Métodos aproximados	721
18.16	Resumen	723

19**ESTRUCTURA ATOMICA 729**

19.1	Unidades	729
19.2	Antecedentes históricos	731
19.3	El átomo de hidrógeno	732
19.4	El spin del electrón	743
19.5	El átomo de helio y el principio de Pauli	745
19.6	Átomos multielectrónicos y la tabla periódica	753
19.7	Funciones de onda de Hartree-Fock y de interacción de configuración	760
19.8	Resumen	762

20**ESTRUCTURA ELECTRONICA MOLECULAR 767**

20.1	Enlaces químicos	767
20.2	La aproximación de Born-Oppenheimer	772
20.3	La molécula ion de hidrógeno	777
20.4	Método simple de OM para moléculas diatómicas	783
20.5	Funciones de onda SCF, de Hartree-Fock y CI	790
20.6	Tratamiento OM en moléculas poliatómicas	792
20.7	Cálculo de propiedades moleculares	803
20.8	El método VSEPR	807
20.9	Métodos semiempíricos	809
20.10	Métodos de enlace valencia	815
20.11	Perspectivas futuras	817
20.12	Resumen	818

21**ESPECTROSCOPIA Y FOTOQUIMICA 822**

21.1	Radiación electromagnética	823
21.2	Espectroscopia	826
21.3	Rotación y vibración de moléculas diatómicas	832

21.4	Espectros rotacionales y vibracionales de moléculas diatómicas	839
21.5	Simetría molecular	846
21.6	Rotación de moléculas poliatómicas	848
21.7	Espectroscopia de microondas	851
21.8	Vibración de moléculas poliatómicas	854
21.9	Espectroscopia infrarroja	857
21.10	Espectroscopia Raman	861
21.11	Espectroscopia electrónica	863
21.12	Espectroscopia de resonancia magnética nuclear	867
21.13	Espectroscopia de resonancia de spin electrónico	880
21.14	Dispersión de rotación óptica y dicroísmo circular	882
21.15	Espectroscopia fotoelectrónica	883
21.16	Fotoquímica	885
21.17	Resumen	891

22

MECANICA ESTADISTICA		898
22.1	Mecánica estadística	898
22.2	El colectivo canónico	900
22.3	Función de partición canónica para un sistema de partículas que no interaccionan	911
22.4	Función de partición canónica de un gas ideal puro	916
22.5	Ley de distribución de Boltzmann para moléculas no interaccionantes	918
22.6	Termodinámica estadística para gases ideales monoatómicos y diatómicos	924
22.7	Termodinámica estadística de gases ideales poliatómicos	936
22.8	Propiedades termodinámicas y constantes de equilibrio de gases ideales	939
22.9	La entropía y la tercera ley de la termodinámica	944
22.10	Fuerzas intermoleculares	948
22.11	Mecánica estadística de fluidos	955
22.12	Resumen	960

23

TEORIA DE LAS VELOCIDADES DE REACCION		967
23.1	Teoría de colisiones de esferas rígidas para las reacciones en fase gaseosa	967
23.2	Superficies de energía potencial	971
23.3	Dinámica molecular de la reacción	980
23.4	Teoría del complejo activado para reacciones entre gases ideales	986
23.5	Formulación termodinámica de la TCA	998
23.6	Reacciones unimoleculares	1001
23.7	Reacciones trimoleculares	1003

23.8	Reacciones en disolución
23.9	Resumen

1004
1010

24

SOLIDOS Y LIQUIDOS

1013

24.1	Sólidos y líquidos	1013
24.2	Polímeros	1014
24.3	Enlace químico en los sólidos	1015
24.4	Energía de cohesión de los sólidos	1017
24.5	Cálculo teórico de las energías de cohesión	1019
24.6	Distancias interatómicas en los cristales	1023
24.7	Estructuras de los cristales	1024
24.8	Ejemplos de estructuras cristalinas	1031
24.9	Determinación de estructuras cristalinas	1035
24.10	Determinación de estructuras superficiales	1042
24.11	Teoría de bandas de los sólidos	1045
24.12	Mecánica estadística de los cristales	1048
24.13	Defectos en los sólidos	1054
24.14	Líquidos	1056
24.15	Resumen	1060
<i>Bibliografía</i>		1064
<i>Apéndice</i>		1067
<i>Respuestas a problemas seleccionados</i>		1073
<i>Índice</i>		1078