

CONTENIDO

| | Página |
|--|---------------|
| Prólogo | xv |
| 1 | |
| 1 TERMODINAMICA | 1 |
| 1.1 Química física | 1 |
| 1.2 Termodinámica | 1 |
| 1.3 Temperatura | 4 |
| 1.4 El mol | 6 |
| 1.5 Gases ideales | 7 |
| 1.6 Cálculo diferencial | 12 |
| 1.7 Ecuaciones de estado | 16 |
| 1.8 Consejos para el estudio | 17 |
| 1.9 Resumen | 18 |
| 2 | |
| 2 LA PRIMERA LEY DE LA TERMODINAMICA | 21 |
| 2.1 Cálculo integral | 21 |
| 2.2 Mecánica clásica | 23 |
| 2.3 Trabajo $P-V$ | 26 |
| 2.4 Integrales de línea | 28 |
| 2.5 Calor | 29 |
| 2.6 Primera ley de la termodinámica | 30 |
| 2.7 Funciones de estado e integrales de línea | 33 |
| 2.8 Formulación alternativa de la primera ley | 34 |
| 2.9 Entalpía | 35 |
| 2.10 Capacidades caloríficas | 36 |
| 2.11 Los experimentos de Joule y Joule-Thomson | 37 |
| 2.12 Gases perfectos y la primera ley | 39 |
| 2.13 Cálculos de magnitudes de la primera ley | 41 |
| 2.14 Logaritmos | 43 |
| 2.15 Resolución de problemas | 44 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 3 | LA SEGUNDA LEY DE LA TERMODINAMICA | 47 |
| 3.1 | La segunda ley de la termodinámica | 47 |
| 3.2 | Máquinas térmicas | 48 |
| 3.3 | La escala termodinámica de temperaturas | 52 |
| 3.4 | Entropía | 53 |
| 3.5 | Cálculo de variaciones de entropía | 55 |
| 3.6 | Entropía, reversibilidad e irreversibilidad | 58 |
| 3.7 | ¿Qué es la entropía? | 60 |
| 3.8 | Entropía, tiempo y cosmología | 64 |
| | | |
| 4 | EQUILIBRIO MATERIAL | 69 |
| 4.1 | Equilibrio material | 69 |
| 4.2 | Propiedades termodinámicas de un sistema fuera del equilibrio | 69 |
| 4.3 | Entropía y equilibrio | 70 |
| 4.4 | Las funciones de Gibbs y Helmholtz | 72 |
| 4.5 | Relaciones termodinámicas para un sistema de composición constante | 73 |
| 4.6 | Potenciales químicos | 79 |
| 4.7 | Equilibrio de fases | 82 |
| 4.8 | Equilibrio químico | 83 |
| 4.9 | Entropía y vida | 84 |
| | | |
| 5 | VALORES CONVENCIONALES DE LAS FUNCIONES DE ESTADO TERMODINAMICAS | 87 |
| 5.1 | Estados normales | 87 |
| 5.2 | Entalpías convencionales | 87 |
| 5.3 | Entalpía de reacción | 90 |
| 5.4 | Influencia de la temperatura en los calores de reacción | 93 |
| 5.5 | Entropías convencionales y la tercera ley | 94 |
| 5.6 | Energías de Gibbs convencionales | 98 |
| 5.7 | Cálculo de las funciones termodinámicas | 99 |
| 5.8 | La inaccesibilidad del cero absoluto | 101 |
| | | |
| 6 | EQUILIBRIO QUIMICO EN MEZCLAS DE GASES IDEALES | 104 |
| 6.1 | Potenciales químicos en una mezcla de gases ideales | 104 |
| 6.2 | Equilibrio químico en gases ideales | 105 |
| 6.3 | Influencia de la temperatura en la constante de equilibrio | 109 |
| 6.4 | Cálculos del equilibrio en gases ideales | 109 |
| 6.5 | Desplazamientos del equilibrio químico en gases ideales | 112 |

| | | |
|-----------|---|------------|
| 7 | EQUILIBRIO DE FASES EN SISTEMAS DE UN COMPONENTE | 116 |
| 7.1 | La regla de las fases | 116 |
| 7.2 | Equilibrio de fases en sistemas de un componente | 118 |
| 7.3 | La ecuación de Clapeyron | 120 |
| 7.4 | Cambios de fase sólido-sólido | 123 |
| 7.5 | Cambios de fase de orden superior | 124 |
| | | |
| 8 | GASES REALES | 127 |
| 8.1 | Factores de compresibilidad | 127 |
| 8.2 | Ecuación de estado del gas real | 127 |
| 8.3 | Condensación | 129 |
| 8.4 | Datos críticos y ecuaciones de estado | 130 |
| 8.5 | Ley de los estados correspondientes | 132 |
| 8.6 | Propiedades termodinámicas de los gases en su estado normal | 133 |
| 8.7 | Series de Taylor | 134 |
| | | |
| 9 | DISOLUCIONES | 137 |
| 9.1 | Disoluciones | 137 |
| 9.2 | Magnitudes molares parciales | 138 |
| 9.3 | La ecuación de Gibbs-Duhem | 141 |
| 9.4 | Determinación de las magnitudes molares parciales | 142 |
| 9.5 | Disoluciones ideales | 145 |
| 9.6 | Funciones termodinámicas de las disoluciones ideales | 147 |
| 9.7 | Disoluciones diluidas ideales | 149 |
| 9.8 | Funciones termodinámicas de las disoluciones ideales diluidas | 150 |
| 9.9 | Equilibrio químico en disoluciones ideales y diluidas ideales | 155 |
| | | |
| 10 | MEZCLAS NO IDEALES | 159 |
| 10.1 | Actividades y coeficientes de actividad | 159 |
| 10.2 | Determinación de actividades y coeficientes de actividad | 161 |
| 10.3 | Coefficientes de actividad en la escala de concentraciones y molalidades | 165 |
| 10.4 | Disoluciones de electrolitos | 166 |
| 10.5 | Determinación de los coeficientes de actividad de los electrolitos | 171 |
| 10.6 | Teoría de Debye-Hückel en disoluciones de electrolitos | 172 |
| 10.7 | Asociación iónica | 175 |
| 10.8 | Propiedades termodinámicas convencionales de los componentes de una disolución | 176 |
| 10.9 | Mezclas de gases no ideales | 180 |

| | | |
|-----------|---|------------|
| 11 | EQUILIBRIO QUIMICO EN SISTEMAS NO IDEALES | 185 |
| 11.1 | La constante de equilibrio termodinámica | 185 |
| 11.2 | Equilibrio químico en disoluciones de no electrolitos | 186 |
| 11.3 | Equilibrio químico en disoluciones de electrolitos | 186 |
| 11.4 | Equilibrios químicos de sólidos o líquidos puros | 190 |
| 11.5 | Equilibrio químico en mezclas de gases no ideales | 192 |
| 11.6 | Influencia de la temperatura y la presión en la constante de equilibrio | 193 |
| 11.7 | Resumen de estados normales | 193 |
| 11.8 | Reacciones acopladas | 193 |
| 11.9 | Incremento de la energía de Gibbs de una reacción | 194 |
| | | |
| 12 | EQUILIBRIO DE FASES EN SISTEMAS MULTICOMPONENTES | 198 |
| 12.1 | Propiedades coligativas | 198 |
| 12.2 | Descenso de la presión de vapor y aumento del punto de ebullición | 198 |
| 12.3 | Descenso del punto de congelación y aumento del punto de ebullición | 198 |
| 12.4 | Presión osmótica | 201 |
| 12.5 | Diagramas de fases de dos componentes | 205 |
| 12.6 | Equilibrio líquido-vapor con dos componentes | 206 |
| 12.7 | Equilibrio líquido-líquido con dos componentes | 211 |
| 12.8 | Equilibrio sólido-líquido con dos componentes | 212 |
| 12.9 | Estructura de los diagramas de fases | 218 |
| 12.10 | Solubilidad | 219 |
| 12.11 | Sistemas de tres componentes | 221 |
| | | |
| 13 | QUIMICA DE SUPERFICIES | 227 |
| 13.1 | La interfase | 227 |
| 13.2 | Interfases curvas | 230 |
| 13.3 | Termodinámica de los sistemas capilares | 232 |
| 13.4 | Películas superficiales en líquidos | 238 |
| 13.5 | Adsorción de gases en sólidos | 240 |
| 13.6 | Coloides | 243 |
| 13.7 | Membranas biológicas | 246 |
| | | |
| 14 | SISTEMAS ELECTROQUIMICOS | 250 |
| 14.1 | Electrostática | 250 |
| 14.2 | Momentos dipolares y polarización | 252 |
| 14.3 | Sistemas electroquímicos | 256 |
| 14.4 | Termodinámica de los sistemas electroquímicos | 257 |
| 14.5 | Celdas galvánicas | 259 |
| 14.6 | Tipos de electrodos reversibles | 264 |
| 14.7 | Termodinámica de celdas galvánicas | 267 |
| 14.8 | Potenciales normales de electrodo | 270 |

| | | |
|-------|---|-----|
| 14.9 | Clasificación de las celdas galvánicas | 273 |
| 14.10 | Potenciales de unión líquida | 273 |
| 14.11 | Aplicaciones de las medidas de FEM | 275 |
| 14.12 | Baterías | 278 |
| 14.13 | Electrodos de membrana selectiva de iones | 279 |
| 14.14 | Equilibrio de membrana | 281 |
| 14.15 | La doble capa eléctrica | 282 |
| 14.16 | Bioelectroquímica | 282 |
| 14.17 | Electroquímica | 284 |

15 TEORIA CINETICO-MOLECULAR DE LOS GASES **288**

| | | |
|-------|---|-----|
| 15.1 | Teoría cinético-molecular de los gases | 288 |
| 15.2 | Presión de un gas ideal | 288 |
| 15.3 | Temperatura | 291 |
| 15.4 | Distribución de las velocidades moleculares de un gas ideal | 292 |
| 15.5 | Aplicaciones de la distribución de Maxwell | 298 |
| 15.6 | Colisión con una pared y efusión | 299 |
| 15.7 | Colisiones moleculares y recorrido libre medio | 301 |
| 15.8 | La fórmula barométrica | 304 |
| 15.9 | Ley de distribución de Boltzmann | 305 |
| 15.10 | Capacidades caloríficas de moléculas poliatómicas | 305 |

16 FENOMENOS DE TRANSPORTE **309**

| | | |
|------|---|-----|
| 16.1 | Cinética | 309 |
| 16.2 | Conductividad térmica | 309 |
| 16.3 | Viscosidad | 314 |
| 16.4 | Difusión y sedimentación | 319 |
| 16.5 | Conductividad eléctrica | 327 |
| 16.6 | Conductividad eléctrica de las disoluciones de electrolitos | 328 |
| 16.7 | Flujos y fuerzas generalizadas | 340 |

17 CINETICA DE LAS REACCIONES **345**

| | | |
|-------|--|-----|
| 17.1 | Cinética de las reacciones | 345 |
| 17.2 | Medida de las velocidades de la reacción | 348 |
| 17.3 | Integración de las ecuaciones cinéticas | 351 |
| 17.4 | Determinación de las ecuaciones cinéticas | 356 |
| 17.5 | Ecuaciones cinéticas y constante de equilibrio en reacciones elementales | 358 |
| 17.6 | Mecanismos de reacción | 359 |
| 17.7 | Influencia de la temperatura en las constantes de velocidad | 363 |
| 17.8 | Relación entre constantes de velocidad y de equilibrio en reacciones complejas | 366 |
| 17.9 | Ecuaciones cinéticas en sistemas no ideales | 367 |
| 17.10 | Reacciones unimoleculares | 368 |
| 17.11 | Reacciones trimoleculares | 370 |
| 17.12 | Reacciones en cadena | 371 |

| | | |
|-------|-------------------------------------|-----|
| 17.13 | Reacciones en disoluciones líquidas | 373 |
| 17.14 | Catálisis | 376 |
| 17.15 | Catálisis enzimática | 378 |
| 17.16 | Catálisis heterogénea | 380 |
| 17.17 | Reacciones nucleares | 382 |

18 MECANICA CUANTICA **391**

| | | |
|-------|---|-----|
| 18.1 | Radiación del cuerpo negro y cuantización de la energía | 391 |
| 18.2 | El efecto fotoeléctrico y fotones | 393 |
| 18.3 | La teoría de Bohr del átomo de hidrógeno | 394 |
| 18.4 | La hipótesis de de Broglie | 395 |
| 18.5 | El principio de incertidumbre | 397 |
| 18.6 | Mecánica cuántica | 398 |
| 18.7 | La ecuación de Schrödinger independiente del tiempo | 401 |
| 18.8 | La partícula en una caja unidimensional | 402 |
| 18.9 | La partícula en una caja tridimensional | 406 |
| 18.10 | Degeneración | 407 |
| 18.11 | Operadores | 407 |
| 18.12 | El oscilador armónico unidimensional | 410 |
| 18.13 | Problemas de dos partículas | 412 |
| 18.14 | El rotor rígido de dos partículas | 412 |
| 18.15 | Métodos de aproximados | 413 |

19 ESTRUCTURA ATOMICA **417**

| | | |
|------|---|-----|
| 19.1 | Unidades | 417 |
| 19.2 | Antecedentes históricos | 418 |
| 19.3 | El átomo de hidrógeno | 418 |
| 19.4 | El spin del electrón | 425 |
| 19.5 | El átomo de helio y el principio de Pauli | 426 |
| 19.6 | Átomos multielectrónicos y la tabla periódica | 431 |
| 19.7 | Funciones de onda de interacción, configuración de Hartree-Fock | 435 |

20 ESTRUCTURA ELECTRONICA MOLECULAR **439**

| | | |
|-------|---|-----|
| 20.1 | Enlaces químicos | 439 |
| 20.2 | La aproximación de Born-Oppenheimer | 442 |
| 20.3 | La molécula ion de hidrógeno | 445 |
| 20.4 | Método simple de OM para moléculas diatómicas | 449 |
| 20.5 | Funciones de onda SCF, Hartree-Fock y CI | 453 |
| 20.6 | Tratamiento OM en moléculas poliatómicas | 454 |
| 20.7 | Cálculo de propiedades moleculares | 462 |
| 20.8 | El método VSEPR | 464 |
| 20.9 | Métodos semiempíricos | 466 |
| 20.10 | Método de enlace de valencia | 469 |
| 20.11 | Perspectivas futuras | 470 |

| | | |
|-----------|--|------------|
| 21 | ESPECTROSCOPIA Y FOTOQUIMICA | 472 |
| 21.1 | Radiación electromagnética | 472 |
| 21.2 | Espectroscopia | 474 |
| 21.3 | Rotación y vibración de las moléculas diatómicas | 477 |
| 21.4 | Simetría molecular | 485 |
| 21.5 | Rotación de moléculas poliatómicas | 487 |
| 21.6 | Espectroscopia de microondas | 488 |
| 21.7 | Vibración de moléculas poliatómicas | 490 |
| 21.8 | Espectroscopia de infrarrojo | 492 |
| 21.9 | Espectroscopia Raman | 493 |
| 21.10 | Espectroscopia electrónica | 494 |
| 21.11 | Espectroscopia de resonancia magnética nuclear | 496 |
| 21.12 | Espectroscopia de resonancia de spin electrónico | 504 |
| 21.13 | Fotoquímica | 504 |
| | | |
| 22 | MECANICA ESTADISTICA | 511 |
| 22.1 | Mecánica estadística | 511 |
| 22.2 | El colectivo canónico | 512 |
| 22.3 | Función de partición canónica para un sistema de partículas independientes | 518 |
| 22.4 | Función de partición canónica de un gas ideal puro | 521 |
| 22.5 | Ley de distribución de Boltzmann para moléculas que no interaccionan | 523 |
| 22.6 | Termodinámica estadística para gases ideales diatómicos y monoatómicos | 526 |
| 22.7 | Termodinámica estadística de gases ideales poliatómicos | 532 |
| 22.8 | Propiedades termodinámicas y constantes de equilibrio de gases ideales | 534 |
| 22.9 | La entropía y la tercera ley de la termodinámica | 536 |
| 22.10 | Fuerzas intermoleculares | 539 |
| 22.11 | Mecánica estadística de fluidos | 543 |
| | | |
| 23 | TEORIAS DE LAS VELOCIDADES DE REACCION | 550 |
| 23.1 | Teoría de colisiones de esferas rígidas para reacciones en fase gaseosa | 550 |
| 23.2 | Superficies de energía potencial | 552 |
| 23.3 | Dinámica molecular de la reacción | 559 |
| 23.4 | Teoría del complejo activado para reacciones de gas ideal | 562 |
| 23.5 | Formulación termodinámica de la TCA | 569 |
| 23.6 | Reacciones unimoleculares | 570 |
| 23.7 | Reacciones trimoleculares | 573 |
| 23.8 | Reacciones en disolución | 573 |

| | | |
|-----------|---|------------|
| 24 | SOLIDOS Y LIQUIDOS | 578 |
| 24.1 | Sólidos y líquidos | 578 |
| 24.2 | Enlace químico de los sólidos | 578 |
| 24.3 | Energía de cohesión en los sólidos | 579 |
| 24.4 | Cálculo teórico de las energías de cohesión | 581 |
| 24.5 | Distancias interatómicas en los cristales | 583 |
| 24.6 | Estructuras de los cristales | 584 |
| 24.7 | Ejemplos de estructuras cristalinas | 588 |
| 24.8 | Determinación de estructuras cristalinas | 591 |
| 24.9 | Teoría de bandas de los sólidos | 596 |
| 24.10 | Mecánica estadística de los cristales | 598 |
| 24.11 | Defectos en los sólidos | 601 |
| 24.12 | Líquidos | 602 |
| | | |
| | Bibliografía | 605 |
| | Apéndice | 607 |
| | Soluciones de problemas seleccionados | 610 |
| | Índice | 613 |