

# CONTENIDO

	<b>Página</b>
Prólogo	xv
<b>1</b>	
<b>1 TERMODINAMICA</b>	<b>1</b>
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
<b>2</b>	
<b>2 LA PRIMERA LEY DE LA TERMODINAMICA</b>	<b>21</b>
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

<b>3</b>	<b>LA SEGUNDA LEY DE LA TERMODINAMICA</b>	<b>47</b>
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
<b>4</b>	<b>EQUILIBRIO MATERIAL</b>	<b>69</b>
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
<b>5</b>	<b>VALORES CONVENCIONALES DE LAS FUNCIONES DE ESTADO TERMODINAMICAS</b>	<b>87</b>
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
<b>6</b>	<b>EQUILIBRIO QUIMICO EN MEZCLAS DE GASES IDEALES</b>	<b>104</b>
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

<b>7</b>	<b>EQUILIBRIO DE FASES EN SISTEMAS DE UN COMPONENTE</b>	<b>116</b>
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
<b>8</b>	<b>GASES REALES</b>	<b>127</b>
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
<b>9</b>	<b>DISOLUCIONES</b>	<b>137</b>
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
<b>10</b>	<b>MEZCLAS NO IDEALES</b>	<b>159</b>
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

<b>11</b>	<b>EQUILIBRIO QUIMICO EN SISTEMAS NO IDEALES</b>	<b>185</b>
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
<b>12</b>	<b>EQUILIBRIO DE FASES EN SISTEMAS MULTICOMPONENTES</b>	<b>198</b>
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
<b>13</b>	<b>QUIMICA DE SUPERFICIES</b>	<b>227</b>
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
<b>14</b>	<b>SISTEMAS ELECTROQUIMICOS</b>	<b>250</b>
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

<b>21</b>	<b>ESPECTROSCOPIA Y FOTOQUIMICA</b>	<b>472</b>
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
<b>22</b>	<b>MECANICA ESTADISTICA</b>	<b>511</b>
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
<b>23</b>	<b>TEORIAS DE LAS VELOCIDADES DE REACCION</b>	<b>550</b>
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

<b>24</b>	<b>SOLIDOS Y LIQUIDOS</b>	<b>578</b>
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