

# Contenido

*Prólogo xv*

## **1 Gases y ley cero de la termodinámica 1**

- 1.1 Sinopsis 1
- 1.2 Sistema, alrededores y estado 2
- 1.3 Ley cero de la termodinámica 3
- 1.4 Ecuaciones de estado 5
- 1.5 Derivadas parciales y leyes de los gases 8
- 1.6 Gases no ideales 10
- 1.7 Más sobre derivadas 18
- 1.8 Unas cuantas derivadas parciales definidas 20
- 1.9 Resumen 21
- Ejercicios 22

## **2 Primera ley de la termodinámica 24**

- 2.1 Sinopsis 24
- 2.2 Trabajo y calor 24
- 2.3 Energía interna y primera ley de la termodinámica 32
- 2.4 Funciones de estado 33
- 2.5 Entalpía 36
- 2.6 Cambios de las funciones de estado 38
- 2.7 Coeficientes de Joule-Thomson 42
- 2.8 Más sobre capacidades térmicas 46
- 2.9 Cambios de fase 50
- 2.10 Cambios químicos 53
- 2.11 Cambio de temperatura 58
- 2.12 Reacciones bioquímicas 60
- 2.13 Resumen 62
- Ejercicios 63

**3 Segunda y tercera leyes de la termodinámica 66**

- 3.1 Sinopsis 66
- 3.2 Límites de la primera ley 66
- 3.3 Ciclo de Carnot y eficiencia 68
- 3.4 Entropía y segunda ley de la termodinámica 72
- 3.5 Más sobre entropía 75
- 3.6 Orden y tercera ley de la termodinámica 79
- 3.7 Entropía de reacciones químicas 81
- 3.8 Resumen 85
- Ejercicios 86

**4 Energía libre y potencial químico 89**

- 4.1 Sinopsis 89
- 4.2 Condiciones de espontaneidad 89
- 4.3 Energía libre de Gibbs y energía de Helmholtz 92
- 4.4 Ecuaciones de variables naturales y derivadas parciales 96
- 4.5 Relaciones de Maxwell 99
- 4.6 Aplicación de las relaciones de Maxwell 103
- 4.7 Enfoque en  $\Delta G$  105
- 4.8 Potencial químico y otras cantidades molares parciales 108
- 4.9 Fugacidad 110
- 4.10 Resumen 114
- Ejercicios 115

**5 Introducción al equilibrio químico 118**

- 5.1 Sinopsis 118
- 5.2 Equilibrio 119
- 5.3 Equilibrio químico 121
- 5.4 Disoluciones y fases condensadas 129
- 5.5 Cambios en las constantes de equilibrio 132
- 5.6 Equilibrio de aminoácidos 135
- 5.7 Resumen 136
- Ejercicios 138

**6 Equilibrios en sistemas de un solo componente 141**

- 6.1 Sinopsis 141
- 6.2 Sistema de un solo componente 141
- 6.3 Transiciones de fase 145
- 6.4 Ecuación de Clapeyron 148
- 6.5 Ecuación de Clausius-Clapeyron 152
- 6.6 Diagramas de fase y regla de las fases 154
- 6.7 Variables naturales y potencial químico 159
- 6.8 Resumen 162
- Ejercicios 163

<b>7</b>	<b>Equilibrios en sistemas multicomponentes</b>	<b>166</b>
7.1	Sinopsis	166
7.2	Regla de las fases de Gibbs	167
7.3	Dos componentes: sistemas líquido-líquido	169
7.4	Disoluciones líquidas no ideales de dos componentes	179
7.5	Sistemas líquido-gas y ley de Henry	183
7.6	Disoluciones líquido-sólido	185
7.7	Disoluciones sólido-sólido	188
7.8	Propiedades coligativas	193
7.9	Resumen	201
	Ejercicios	203
<b>8</b>	<b>Electroquímica y disoluciones iónicas</b>	<b>206</b>
8.1	Sinopsis	206
8.2	Cargas	207
8.3	Energía y trabajo	210
8.4	Potenciales estándar	215
8.5	Potenciales no estándar y constantes de equilibrio	218
8.6	Iones en disolución	225
8.7	Teoría de las disoluciones iónicas de Debye-Hückel	230
8.8	Transporte iónico y conductancia	234
8.9	Resumen	237
	Ejercicios	238
<b>9</b>	<b>Mecánica precuántica</b>	<b>241</b>
9.1	Sinopsis	241
9.2	Leyes del movimiento	242
9.3	Fenómenos inexplicables	248
9.4	Espectros atómicos	248
9.5	Estructura atómica	251
9.6	Efecto fotoeléctrico	253
9.7	Naturaleza de la luz	253
9.8	Teoría cuántica	257
9.9	Teoría del átomo de hidrógeno de Bohr	262
9.10	Ecuación de de Broglie	267
9.11	Resumen: el fin de la mecánica clásica	269
	Ejercicios	271
<b>10</b>	<b>Introducción a la mecánica cuántica</b>	<b>273</b>
10.1	Sinopsis	274
10.2	Función de onda	274
10.3	Observables y operadores	276
10.4	Principio de incertidumbre	279
10.5	Interpretación de Born de la función de onda; probabilidades	281

- 10.6 Normalización 283
- 10.7 Ecuación de Schrödinger 285
- 10.8 Solución analítica: partícula en una caja 288
- 10.9 Valores promedio y otras propiedades 293
- 10.10 Efecto túnel 296
- 10.11 Partícula en una caja de tres dimensiones 299
- 10.12 Degeneración 303
- 10.13 Ortogonalidad 306
- 10.14 Ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo 308
- 10.15 Resumen 309
- Ejercicios 311

## **11 Mecánica cuántica: sistemas modelo y el átomo de hidrógeno 315**

- 11.1 Sinopsis 315
- 11.2 Oscilador armónico clásico 316
- 11.3 Oscilador armónico cuántico 318
- 11.4 Funciones de onda del oscilador armónico 324
- 11.5 Masa reducida 330
- 11.6 Rotaciones en dos dimensiones 333
- 11.7 Rotaciones en tres dimensiones 341
- 11.8 Otros observables de sistemas en rotación 347
- 11.9 El átomo de hidrógeno: un problema de fuerza central 352
- 11.10 El átomo de hidrógeno: la solución de la mecánica cuántica 353
- 11.11 Funciones de onda del átomo de hidrógeno 358
- 11.12 Resumen 365
- Ejercicios 367

## **12 Átomos y moléculas 370**

- 12.1 Sinopsis 370
- 12.2 Espín 371
- 12.3 Átomo de helio 374
- 12.4 Espín-orbitales y principio de Pauli 377
- 12.5 Otros átomos y el principio de *aufbau* 382
- 12.6 Teoría de la perturbación 386
- 12.7 Teoría de la variación 394
- 12.8 Teoría de la variación lineal 398
- 12.9 Comparación de las teorías de la variación y la perturbación 402
- 12.10 Moléculas simples y aproximación de Born-Oppenheimer 403
- 12.11 Introducción a la teoría LCAO-MO 405
- 12.12 Propiedades de los orbitales moleculares 409
- 12.13 Orbitales moleculares de otras moléculas diatómicas 410
- 12.14 Resumen 413
- Ejercicios 416

**13 Introducción a la simetría en mecánica cuántica 419**

- 13.1 Sinopsis 419
- 13.2 Operaciones de simetría y grupos puntuales 420
- 13.3 Fundamentos matemáticos de los grupos 423
- 13.4 Moléculas y simetría 427
- 13.5 Tablas de caracteres 430
- 13.6 Funciones de onda y simetría 437
- 13.7 Teorema de gran ortogonalidad 438
- 13.8 Aplicación de la simetría en integrales 441
- 13.9 Combinaciones lineales con simetría adaptada 443
- 13.10 Teoría del enlace de valencia 446
- 13.11 Orbitales híbridos 450
- 13.12 Resumen 456
- Ejercicios 457

**14 Espectroscopia rotacional y vibracional 461**

- 14.1 Sinopsis 461
- 14.2 Reglas de selección 462
- 14.3 Espectro electromagnético 463
- 14.4 Rotaciones en moléculas 466
- 14.5 Reglas de selección para la espectroscopia rotacional 471
- 14.6 Espectroscopia rotacional 473
- 14.7 Distorsiones centrífugas 479
- 14.8 Vibraciones en moléculas 481
- 14.9 Modos normales de vibración 483
- 14.10 Análisis mecánico cuántico de las vibraciones 484
- 14.11 Reglas de selección para la espectroscopia vibracional 487
- 14.12 Espectroscopia vibracional de moléculas diatómicas y lineales 491
- 14.13 Consideraciones de simetría relativas a las vibraciones 496
- 14.14 Espectroscopia vibracional de moléculas no lineales 498
- 14.15 Transiciones vibracionales no permitidas y no fundamentales 503
- 14.16 Regiones dactiloscópicas 504
- 14.17 Espectroscopia rotacional-vibracional 506
- 14.18 Espectroscopia de Raman 511
- 14.19 Resumen 514
- Ejercicios 515

**15 Introducción a la espectroscopia y las estructuras electrónicas 519**

- 15.1 Sinopsis 519
- 15.2 Reglas de selección 520
- 15.3 Átomo de hidrógeno 520
- 15.4 Momentos angulares: orbital y del espín 522
- 15.5 Electrones múltiples: símbolos de términos y acoplamiento de Russell-Saunders 526

- 15.6 Espectros electrónicos de moléculas diatómicas 534
- 15.7 Estructura vibracional y principio de Franck-Condon 539
- 15.8 Espectros electrónicos de moléculas poliatómicas 541
- 15.9 Espectros electrónicos de sistemas de electrones  $\pi$ :  
aproximaciones de Hückel 543
- 15.10 Benceno y aromaticidad 546
- 15.11 Fluorescencia y fosforescencia 548
- 15.12 Láseres 550
- 15.13 Resumen 556
- Ejercicios 558
  
- 16 Introducción a la espectroscopia magnética 560**
  - 16.1 Sinopsis 560
  - 16.2 Campos magnéticos, dipolos magnéticos y cargas eléctricas 561
  - 16.3 Espectroscopia de Zeeman 564
  - 16.4 Resonancia de espín del electrón 567
  - 16.5 Resonancia magnética nuclear 571
  - 16.6 Resumen 582
  - Ejercicios 584
  
- 17 Termodinámica estadística: introducción 586**
  - 17.1 Sinopsis 586
  - 17.2 Algunos requerimientos estadísticos 587
  - 17.3 Ensamble 590
  - 17.4 La distribución más probable: distribución  
de Maxwell-Boltzmann 593
  - 17.5 Propiedades termodinámicas a partir de la termodinámica  
estadística 600
  - 17.6 Función de partición: gases monoatómicos 604
  - 17.7 Funciones de estado en términos de funciones de partición 608
  - 17.8 Resumen 613
  - Ejercicios 614
  
- 18 Más termodinámica estadística 616**
  - 18.1 Sinopsis 617
  - 18.2 Separación de  $q$ : funciones de partición nucleares  
y electrónicas 617
  - 18.3 Moléculas: funciones de partición electrónicas 621
  - 18.4 Moléculas: vibraciones 623
  - 18.5 Moléculas diatómicas: rotaciones 628
  - 18.6 Moléculas poliatómicas: rotaciones 634
  - 18.7 Función de partición de un sistema 636
  - 18.8 Propiedades termodinámicas de las moléculas a partir de  $Q$  637
  - 18.9 Equilibrio 640
  - 18.10 Cristales 644

18.11 Resumen 648

Ejercicios 649

## **19 Teoría cinética de los gases 651**

19.1 Sinopsis 651

19.2 Postulados y presión 652

19.3 Definiciones y distribuciones de velocidades de las partículas de un gas 656

19.4 Colisiones de partículas de un gas 666

19.5 Efusión y difusión 671

19.6 Resumen 677

Ejercicios 678

## **20 Cinética 680**

20.1 Sinopsis 680

20.2 Rapideces y leyes de la rapidez de una reacción 681

20.3 Características de las leyes específicas de las rapideces iniciales de las reacciones 685

20.4 Equilibrio para una reacción simple 694

20.5 Reacciones paralelas y consecutivas 696

20.6 Dependencia de la temperatura 702

20.7 Mecanismos y procesos elementales 706

20.8 Aproximación de estado estacionario 710

20.9 Reacciones en cadena y reacciones oscilantes 714

20.10 Teoría del estado de transición 719

20.11 Resumen 725

Ejercicios 726

## **21 Estado sólido: cristales 731**

21.1 Sinopsis 731

21.2 Tipos de sólidos 732

21.3 Cristales y celdas unitarias 733

21.4 Densidades 738

21.5 Determinación de estructuras cristalinas 740

21.6 Índices de Miller 744

21.7 Racionalización de celdas unitarias 752

21.8 Energías reticulares de cristales iónicos 755

21.9 Defectos cristalinos y semiconductores 759

21.10 Resumen 760

Ejercicios 762

## **22 Superficies 765**

22.1 Sinopsis 765

22.2 Líquidos: tensión superficial 766

22.3 Efectos interfaciales 771

22.4 Películas superficiales 777

22.5 Superficies sólidas 778

22.6 Cobertura y catálisis 783

22.7 Resumen 788

Ejercicios 790

### **Apéndices 792**

1 Integrales útiles 792

2 Propiedades termodinámicas de diversas sustancias 794

3 Tablas de caracteres 797

4 Tablas de correlación infrarroja 802

5 Propiedades nucleares 805

**Respuestas a los ejercicios seleccionados 806**

**Créditos fotográficos 817**

**Índice 819**