

Prefacio xvii

CAPÍTULO 1 Introducción 1

- 1.1 Naturaleza de la fisicoquímica 1
- 1.2 Unidades 3
 - Fuerza 4 • Presión 4 • Energía 6
- 1.3 Masa atómica, masa molecular y mol química 6

CAPÍTULO 2 Las leyes de los gases 9

- 2.1 Algunas definiciones básicas 9
- 2.2 Definición operativa de la temperatura 10
- 2.3 Ley de Boyle 11
- 2.4 Ley de Charles y de Gay-Lussac 11
- 2.5 Ley de Avogadro 13
- 2.6 Ecuación de los gases ideales 14
- 2.7 Ley de Dalton de presiones parciales 16
- 2.8 Gases reales 18
 - Ecuación de van der Waals 19 • La ecuación virial de estado 22
- 2.9 Condensación de gases y estado crítico 24
- Problemas 30

CAPÍTULO 3 Teoría cinética de los gases 37

- 3.1 El modelo 37
- 3.2 Presión de un gas 38
- 3.3 Energía cinética y temperatura 40
- 3.4 Leyes de distribución de Maxwell 41
- 3.5 Colisiones moleculares y la trayectoria media libre 47
- 3.6 Viscosidad de los gases 51
- 3.7 Leyes de Graham de difusión y de efusión 54
- 3.8 Equipartición de la energía 57
- Apéndice 3.1 Derivación de la ecuación 3.24 64
- Apéndice 3.2 Diferenciación total y parcial 66
- Problemas 69

CAPÍTULO 4 La primera ley de la termodinámica 75

- 4.1 Calor y trabajo 75
 - Trabajo 75 • Calor 81
- 4.2 Primera ley de la termodinámica 82
- 4.3 Entalpía 85
- 4.4 Descripción detallada de las capacidades caloríficas 90

- 4.5 Expansión de los gases 93
 - Expansión isotérmica 93 • Expansión adiabática 94
- 4.6 Termoquímica 98
 - Entalpía de formación estándar 98 • Dependencia entre entalpía de reacción y temperatura 104
- 4.7 Energías de enlace y entalpías de enlace 106
 - Entalpía de enlace y entalpía de disociación de enlace 108
- Apéndice 4.1 Diferenciales exactas e inexactas 113
- Problemas 117

CAPÍTULO 5 Segunda ley de la termodinámica 125

- 5.1 Procesos espontáneos 125
- 5.2 La entropía 127
 - Definición estadística de la entropía 128 • Definición termodinámica de entropía 131
- 5.3 La máquina térmica de Carnot 131
 - Eficiencia termodinámica 134 • La función entropía 135
 - Refrigeradores, dispositivos de aire acondicionado y bombas de calor 136
- 5.4 Segunda ley de la termodinámica 138
- 5.5 Cambios de entropía 141
 - Cambio de entropía debido a mezclado de gases ideales 141 • Cambio de entropía debido a transiciones de fase 142 • Cambio de entropía debido al calentamiento 144
- 5.6 Tercera ley de la termodinámica 148
 - Tercera ley, o entropías absolutas 148 • Entropía de las reacciones químicas 151
- 5.7 Entropía residual 153
- Apéndice 5.1 Enunciados de la segunda ley de la termodinámica 157
- Problemas 159

CAPÍTULO 6 Las energías de Gibbs y de Helmholtz y sus aplicaciones 165

- 6.1 Las energías de Gibbs y de Helmholtz 165
- 6.2 Significado de las energías de Gibbs y de Helmholtz 168
 - Energía de Helmholtz 168 • Energía de Gibbs 169
- 6.3 Energía molar estándar de Gibbs de formación $\Delta_f \bar{G}^\circ$ 172
- 6.4 Dependencia de la energía de Gibbs de la temperatura y la presión 175
 - Dependencia de G con respecto a la temperatura 175 • Dependencia de G con respecto a la presión 176
- 6.5 Energía de Gibbs y equilibrio de fases 178
 - Las ecuaciones de Clapeyron y de Clausius-Clapeyron 180 • Diagramas de fase 182 • La regla de fases 186
- 6.6 Termodinámica de la elasticidad del hule 186
- Apéndice 6.1 Algunas relaciones termodinámicas 191
- Apéndice 6.2 Derivación de la regla de fases 194
- Problemas 197

CAPÍTULO 7 Soluciones no electrolíticas 203

- 7.1 Unidades de concentración 203
 - Porcentaje en peso 203 • Fracción molar (x) 204
 - Molaridad (M) 204 • Molalidad (m) 204

- 7.2 Cantidades molares parciales 205
 - Volumen molar parcial 205 • Energía molar parcial de Gibbs 206
- 7.3 Termodinámica de las mezclas 208
- 7.4 Mezclas binarias de líquidos volátiles 211
- 7.5 Soluciones reales 217
 - El disolvente 218 • El soluto 218
- 7.6 Equilibrio de fases de sistemas de dos componentes 221
 - Destilación 221 • Equilibrio sólido-líquido 226
- 7.7 Propiedades coligativas 228
 - Reducción de la presión de vapor 228 • Elevación del punto de ebullición 229 • Descenso del punto de congelación 232
 - Presión osmótica 235
- Problemas 244

CAPÍTULO 8 Soluciones electrolíticas 249

- 8.1 Conducción eléctrica en las soluciones 249
 - Algunas definiciones básicas 249 • Grado de disociación 255
 - Movilidad iónica 256 • Aplicaciones de las mediciones de conductancia 258
- 8.2 Interpretación molecular del proceso de producción de soluciones 259
- 8.3 Termodinámica de los iones en solución 263
 - Entalpía, entropía y energía de Gibbs de la formación de iones en solución 264
- 8.4 Actividad iónica 266
- 8.5 Teoría de Debye-Hückel de los electrolitos 271
 - Los efectos de adición de sal ("salting-in") y de extracción de sal ("salting-out") 274
- 8.6 Propiedades coligativas de las soluciones electrolíticas 277
 - El efecto Donan 279
- 8.7 Membranas biológicas 282
 - Transporte en la membrana 284
- Apéndice 8.1 Notas sobre electrostática 291
- Apéndice 8.2 El efecto Donnan con proteínas que portan cargas múltiples 294
- Problemas 297

CAPÍTULO 9 Equilibrio químico 301

- 9.1 Equilibrio químico en los sistemas gaseosos 301
 - Gases ideales 301 • Gases reales 307
- 9.2 Reacciones en solución 309
- 9.3 Equilibrio heterogéneo 310
- 9.4 Influencia de la temperatura, la presión y los catalizadores sobre la constante de equilibrio 312
 - El efecto de la temperatura 313 • El efecto de la presión 316
 - El efecto de los catalizadores 317
- 9.5 Enlace de ligantes y iones metálicos a macromoléculas 318
 - Un sitio de enlace por macromolécula 318 • n sitios de enlace equivalente por macromolécula 319 • Equilibrio de diálisis 322
- 9.6 Bioenergética 324
 - El estado estándar en bioquímica 325 • ATP: la moneda de cambio de la energía 327 • Principios de las reacciones acopladas 330
 - Glicólisis 330 • Algunas limitaciones de la termodinámica en la biología 336
- Apéndice 9.1 Relación entre fugacidad y presión 338
- Apéndice 9.2 Relaciones entre K_1 y K_2 y la constante K de disociación intrínseca 341
- Problemas 345

CAPÍTULO 10 Electroquímica 351

- 10.1 Celdas electroquímicas 351
- 10.2 Potencial de un solo electrodo 353
- 10.3 Termodinámica de las celdas electroquímicas 356
 - Ecuación de Nernst 360
 - Dependencia de la FEM con respecto a la temperatura 362
- 10.4 Tipos de electrodos 363
 - Electrodos metálicos 363
 - Electrodos de gas 363
 - Electrodos de metal-sal insoluble 363
 - Electrodos de vidrio 364
 - Electrodos de ion selectivo 364
- 10.5 Tipos de celdas electroquímicas 364
 - Celdas de concentración 365
 - Celdas de combustible 365
- 10.6 Aplicaciones de las mediciones de las FEM 366
 - Determinación de los coeficientes de actividad 367
 - Determinación de pH 367
- 10.7 Titulación potenciométrica de las reacciones redox 368
- 10.8 Oxidación biológica 373
 - Teoría quimiosmótica de la fosforilación oxidativa 378
- 10.9 Potencial de membrana 381
 - Ecuación de Goldman 385
 - Potencial de acción 385
- Problemas 391

CAPÍTULO 11 Ácidos y bases 397

- 11.1 Definiciones de ácidos y bases 397
- 11.2 Disociación de ácidos y bases 398
 - El producto ion del agua y la escala pH 403
 - Relación entre la constante de disociación de un ácido y su base conjugada 405
- 11.3 Hidrólisis de las sales 406
- 11.4 Titrulaciones ácido-base 407
 - Indicadores ácido-base 411
- 11.5 Ácidos dipróticos y polipróticos 412
- 11.6 Aminoácidos 416
 - Disociación de los aminoácidos 416
 - El punto isoeléctrico (pI) 419
- 11.7 Soluciones amortiguadoras 420
 - Efecto de la fuerza iónica y la temperatura en las soluciones reguladoras 422
 - Preparación de una solución amortiguadora con un pH específico 424
 - Capacidad amortiguadora 425
- 11.8 Mantenimiento del pH sanguíneo 425
- Apéndice 11.1 Tratamiento más exacto del equilibrio ácido-base 431
- Problemas 439

CAPÍTULO 12 Cinética química 445

- 12.1 Rapidez de reacción 445
- 12.2 Orden de reacción 446
 - Reacciones de orden cero 447
 - Reacciones de primer orden 448
 - Reacciones de segundo orden 452
 - Determinación del orden de reacción 458
- 12.3 Molecularidad de una reacción 460
 - Reacciones unimoleculares 461
 - Reacciones bimoleculares 463
 - Reacciones trimoleculares 463

12.4	Reacciones más complejas	464
	• Reacciones reversibles	464 • Reacciones consecutivas 466
	• Reacciones en cadena	468
12.5	Efecto de la temperatura sobre la rapidez de reacción	469
	• La ecuación de Arrhenius	470
12.6	Superficies de energía potencial	471
12.7	Teorías de las rapidezces de reacción	473
	• Teoría de colisiones	473 • Teoría del estado de transición 475
	• Formulación termodinámica de la teoría del estado de transición	476
12.8	Efectos isotópicos en las reacciones químicas	480
12.9	Reacciones en solución	483
12.10	Reacciones rápidas en solución	485
	• Método de flujo	487 • Método de relajación 488
12.11	Reacciones oscilantes	491
Apéndice 12.1	Deducción de la ecuación 12.9	494
Apéndice 12.2	Deducción de la ecuación 12.38	496
	Problemas	500

CAPÍTULO 13 Cinética enzimática 511

13.1	Principios generales de catálisis	511
	• Catálisis enzimática	512
13.2	Las ecuaciones de la cinética enzimática	514
	• Cinética de Michaelis-Menten	515 • Cinética de estado estable 517
	• Importancia de K_M y $V_{m\acute{a}x}$	519
13.3	Quimotripsina: estudio de caso	521
13.4	Sistemas con varios sustratos	524
	• Mecanismos secuenciales	525 • Mecanismo no secuencial
	o de "ping-pong"	526
13.5	Inhibición de enzimas	526
	• Inhibición reversible	527 • Inhibición irreversible 535
13.6	Interacciones alostéricas	536
	• Unión de oxígeno con mioglobina y hemoglobina	536 • Ecuación
	de Hill	538 • El modelo concertado 541 • El modelo secuencial 543
	• Cambios de conformación en la hemoglobina, inducidos por la unión	con oxígeno 544
13.7	Efectos del pH sobre la cinética enzimática	545
Apéndice 13.1	Análisis cinético de la hidrólisis del trimetilacetato de <i>p</i> -nitrofenilo catalizada por quimotripsina	549
Apéndice 13.2	Deducciones de las ecuaciones 13.17 y 13.19	551
Apéndice 13.3	Deducción de la ecuación 13.32	553
	Problemas	556

CAPÍTULO 14 Mecánica cuántica y estructura atómica 561

14.1	La teoría ondulatoria de la luz	561
14.2	Teoría cuántica de Planck	564
14.3	El efecto fotoeléctrico	565
14.4	Teoría de Bohr del espectro de emisión del hidrógeno	567
14.5	El postulado de De Broglie	574
14.6	El principio de incertidumbre de Heisenberg	578
14.7	La ecuación de onda de Schrödinger	581
14.8	Partícula en una caja unidimensional	583
	• Espectros electrónicos de polienos	588

- 14.9 Filtración mecánico cuántica 590
- 14.10 Ecuación de onda de Schrödinger del átomo de hidrógeno 593
 - Orbitales atómicos 595
- 14.11 Átomos con muchos electrones y la tabla periódica 600
 - Configuraciones electrónicas 601
 - Variaciones en las propiedades periódicas 605
- Problemas 612

CAPÍTULO 15 El enlace químico 619

- 15.1 Estructuras de Lewis 619
- 15.2 Teoría del enlace de valencia 620
- 15.3 Hibridización de orbitales atómicos 623
 - Metano (CH_4) 623
 - Etileno (C_2H_4) 626
 - Acetileno (C_2H_2) 626
- 15.4 Electronegatividad y momento dipolar 630
 - Electronegatividad 630
 - Momento dipolar 630
- 15.5 Teoría de los orbitales moleculares 633
- 15.6 Moléculas diatómicas 636
 - Moléculas diatómicas homonucleares de los elementos del segundo periodo 636
 - Moléculas diatómicas heteronucleares de elementos de los periodos primero y segundo 638
- 15.7 Resonancia y deslocalización electrónica 641
 - El enlace peptídico 644
- 15.8 Compuestos de coordinación 645
 - Teoría del campo cristalino 647
 - Teoría de los orbitales moleculares 652
 - Teoría del enlace de valencia 654
- 15.9 Compuestos de coordinación en los sistemas biológicos 655
 - Cobre 659
 - Cobalto y manganeso 659
 - Zinc 660
 - Metales pesados tóxicos 661
- Problemas 664

CAPÍTULO 16 Fuerzas intermoleculares 669

- 16.1 Interacciones intermoleculares 669
- 16.2 El enlace iónico 670
- 16.3 Tipos de fuerzas intermoleculares 672
 - Interacción dipolo-dipolo 672
 - Interacción ion-dipolo 674
 - Interacciones ion-dipolo inducido y dipolo-dipolo inducido 675
 - Interacciones de dispersión o de London 678
 - Interacciones de repulsión y totales 679
 - Papel de fuerzas de dispersión en la anemia de células falciformes 681
- 16.4 Puentes de hidrógeno 682
- 16.5 Estructura y propiedades del agua 689
 - Estructura del hielo 689
 - Estructura del agua 689
 - Algunas propiedades fisicoquímicas del agua 691
- 16.6 Interacción hidrofóbica 693
- Problemas 698

CAPÍTULO 17 Espectroscopia 701

- 17.1 Vocabulario 701
 - Absorción y emisión 701
 - Unidades 701
 - Regiones del espectro 702
 - Ancho de línea 703
 - Resolución 705
 - Intensidad 706
 - Reglas de selección 708
 - Relación señal a ruido 709
 - Ley de Beer-Lambert 710

- 17.2 Espectroscopia de microondas 711
- 17.3 Espectroscopia de infrarrojo 717
 - Transiciones de vibración y de rotación simultáneas 722
- 17.4 Espectroscopia electrónica 724
 - Moléculas orgánicas 726 • Complejos de los metales de transición 729
 - Moléculas que experimentan interacciones de transferencia de carga 729
 - Aplicación de la ley de Beer-Lambert 729
- 17.5 Espectroscopia de resonancia magnética nuclear 731
 - Distribución de Boltzmann 734 • Desplazamientos químicos 734
 - Acoplamiento spin-spin 737 • Rapidez del proceso de RMN 738 • RMN de núcleos diferentes de ^1H 739
- 17.6 Espectroscopia de resonancia de spin electrónico 741
- 17.7 Fluorescencia y fosforescencia 743
 - Fluorescencia 744 • Fosforescencia 745
- 17.8 Láseres 746
 - Propiedades y aplicaciones de la luz láser 749
- Apéndice 17.1 Espectroscopia de la transformada de Fourier 753
- Problemas 763

CAPÍTULO 18 Simetría molecular y actividad óptica 769

- 18.1 Simetría de moléculas 769
 - Eje apropiado de rotación 769 • Plano de simetría 770 • Centro de simetría 770 • Eje impropio de rotación 770 • Simetría molecular y momento dipolar 770 • Simetría molecular y actividad óptica 771
- 18.2 Luz polarizada y rotación óptica 772
- 18.3 Dispersión rotatoria óptica y dicroísmo circular 777
- Problemas 781

CAPÍTULO 19 Fotoquímica y fotobiología 783

- 19.1 Introducción 783
 - Reacciones térmicas comparadas con reacciones fotoquímicas 783
 - Procesos primarios y procesos secundarios 784
 - Rendimientos cuánticos 784 • Medición de la intensidad luminosa 786
 - Espectro de acción 787
- 19.2 La atmósfera terrestre 788
 - Composición de la atmósfera 788 • Regiones de la atmósfera 789
 - Tiempo de residencia 792
- 19.3 El efecto invernadero 793
- 19.4 Esmog fotoquímico 796
 - Formación de óxidos de nitrógeno 796 • Formación de O_3 797
 - Formación del radical hidroxilo 798 • Formación de otros contaminantes secundarios 798 • Efectos perjudiciales y prevención del esmog fotoquímico 799
- 19.5 El papel esencial del ozono en la estratosfera 800
 - Formación de la capa de ozono 800 • Destrucción del ozono 801
 - Agujeros polares de ozono 803 • Maneras de combatir el agotamiento de ozono 804
- 19.6 Fotosíntesis 805
 - El cloroplasto 806 • Clorofila y otras moléculas de pigmento 807
 - El centro de reacción 808 • Fotosistemas I y II 809
 - Reacciones oscuras 812

- 19.7 Visión 813
 - Estructura de la rodopsina 814
 - Mecanismo de la visión 815
 - Rotación sobre el enlace C=C 816
- 19.8 Efectos biológicos de la radiación 817
 - Luz solar y cáncer de la piel 817
 - Fotomedicina 819
 - Medicamentos activados por la luz 820

Problemas 825

CAPÍTULO 20 El estado sólido 831

- 20.1 Clasificación de los sistemas cristalinos 831
- 20.2 La ecuación de Bragg 834
- 20.3 Determinación de estructuras por difracción de rayos X 836
 - Método de polvos 838
 - Determinación de la estructura cristalina del NaCl 839
 - El factor de estructura 841
 - Difracción de neutrones 844
- 20.4 Tipos de cristales 845
 - Cristales metálicos 845
 - Cristales iónicos 851
 - Cristales covalentes 856
 - Cristales moleculares 857

Apéndice 20.1 Deducción de la ecuación 20.3 858

Problemas 861

CAPÍTULO 21 El estado líquido 863

- 21.1 Estructura de los líquidos 863
- 21.2 Viscosidad 865
- 21.3 Tensión superficial 870
 - Método del ascenso capilar 871
 - Tensión superficial en los pulmones 874
- 21.4 Difusión 876
 - Leyes de Fick de la difusión 876
- 21.5 Cristales líquidos 883
 - Cristales líquidos termotrópicos 884
 - Cristales líquidos liotrópicos 888

Apéndice 21.1 Deducción de la ecuación 21.13 889

Problemas 891

CAPÍTULO 22 Macromoléculas 895

- 22.1 Métodos para determinar el tamaño, la forma y la masa molar de las macromoléculas 895
 - Masa molar de macromoléculas 895
 - Sedimentación en la ultracentrífuga 896
 - Viscosidad 904
 - Electroforesis 905
- 22.2 Estructura de los polímeros sintéticos 909
 - Configuración y conformación 910
 - El modelo de caminata aleatoria 910
- 22.3 Estructura de las proteínas y del ADN 913
 - Proteínas 913
 - ADN 920
- 22.4 Estabilidad de las proteínas 923
 - Interacción hidrofóbica 923
 - Desnaturalización 924
 - Plegamiento de proteínas 928

Apéndice 22.1 Dactiloscopia de ADN (Obtención de "huellas digitales" de ADN) 934

Problemas 938

CAPÍTULO 23 Termodinámica estadística 941

- 23.1 Macroestados y microestados 941
- 23.2 Ley de distribución de Boltzmann 944

23.3	La función de partición	948
23.4	Función de partición molecular	951
	• Función de partición traslacional	951
	• Función de partición rotacional	953
	• Función de partición vibracional	954
	• Función de partición electrónica	956
23.5	Funciones de partición para determinar cantidades termodinámicas	956
	• Energía interna y capacidad calorífica	956
	• Entropía	958
23.6	Equilibrio químico	962
23.7	Teoría del estado de transición	968
	• Comparación entre la teoría de colisiones y la teoría del estado de transición	970
Apéndice 23.1	Justificación de la ecuación $Q = q^N/N!$ para moléculas indistinguibles	973
Problemas		975
Apéndice A	Repaso de matemáticas y física	977
Apéndice B	Datos termodinámicos	986
Glosario		991
Respuestas a los problemas pares seleccionados		1005
Índice		1009