

Contenido

Lista de fundamentos, xxiii

Lista de justificaciones, xxix

Prefacio, xxxiii

Agradecimientos, xxxv

Biografía de los autores, xxxvii

Lista de símbolos, xxxix

Introducción, 1

1 Dualidad onda-partícula, 3

- 1.1 Introducción a la mecánica cuántica, 3
 - 1.1.1 Detalles históricos, 3
 - 1.1.2 Aproximación a la mecánica cuántica, 5
- 1.2 Luz, 5
 - 1.2.1 Naturaleza de partícula de la luz: efecto fotoeléctrico, 6
 - 1.2.2 Naturaleza de onda de la luz: difracción, 7
 - 1.2.3 Interpretación de los experimentos, 12
- 1.3 Electrones, 12
 - 1.3.1 Naturaleza de partícula de los electrones, 13
 - 1.3.2 Naturaleza de onda de los electrones, 13
 - 1.3.3 Interpretación de los experimentos, 15
 - 1.3.4 Similitud formal entre el electrón y el fotón, 16
- 1.4 Preguntas que surgen en relación con la dualidad onda-partícula, 16
 - 1.4.1 Un solo evento —Enunciado de la probabilidad; Comportamiento colectivo —Enunciado definitivo, 16
 - 1.4.2 Dualidad onda-partícula y la necesidad de abandonar las maneras comunes de pensamiento, 18
- 1.5 Conclusión, 20

2 Aspectos esenciales de la estructura y el enlace, 21

- 2.1 Introducción, 21
- 2.2 Distintos estados de energía, 22
 - 2.2.1 Espectros atómicos, 22
 - 2.2.2 Experimento de Franck-Hertz, 23
- 2.3 Ondas estacionarias, 24
 - 2.3.1 Partícula entre paredes paralelas, 25
 - 2.3.2 Preguntas mal planteadas, 29
 - 2.3.3 Electrón en una caja cúbica, 29

- 2.4 Estado basal del átomo de H, 30
 - 2.4.1 Resultado del tratamiento riguroso (vea el capítulo 4), 30
 - 2.4.2 Modelo de caja para el átomo de H y el principio variacional, 32
- 2.5 Estado basal del H_2^+ , 36
 - 2.5.1 Formación del H_2^+ a partir de un átomo de H y un protón, 36
 - 2.5.2 Funciones de prueba de caja para el H_2^+ , 37
- 2.6 Conclusión, 40
 - Referencia, 41
- 3 **Ecuación de Schrödinger, 42**
 - 3.1 Introducción, 42
 - 3.2 Ecuación de onda y ecuación de Schrödinger, 42
 - 3.2.1 Ecuación de onda, 42
 - 3.2.2 Ecuación unidimensional de Schrödinger, 45
 - 3.2.3 Ecuación tridimensional de Schrödinger, 45
 - 3.3 Función de onda normalizada, $\rho = \psi^2$, 57
 - 3.3.1 Función de caja unidimensional, 57
 - 3.3.2 Función de caja tridimensional, 59
 - 3.4 Ortogonalidad de las funciones de onda, 60
 - 3.4.1 Funciones de onda no degeneradas, 60
 - 3.4.2 Funciones de onda degeneradas, 61
 - 3.4.3 Degeneración eliminada en un campo eléctrico, 62
 - 3.5 Principio de correspondencia de Bohr y forma generalizada de la mecánica cuántica, 63
 - 3.5.1 Principio de correspondencia de Bohr, 64
 - 3.5.2 $p_{op}\psi$ de un electrón libre y ecuaciones de valor propio, 65
 - 3.5.3 Electrón moviéndose en un círculo, 66
 - 3.5.4 Degeneración eliminada por el campo magnético, 68
 - 3.5.5 Operador para el momento angular, 68
 - 3.5.6 Operador $i\hbar\partial/\hbar t$ y la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo, 69
 - 3.5.7 Relaciones entre las ecuaciones de Schrödinger dependiente e independiente del tiempo, 70
 - 3.5.8 Valores promedio de un observable (también llamado valor de la expectativa), 71
 - 3.5.9 Principio de incertidumbre de Heisenberg, 71
 - 3.6 Resumen de los postulados de la mecánica cuántica, 74
 - 3.7 Conclusión, 75
 - Referencias, 75
- 4 **Átomo de hidrógeno, 76**
 - 4.1 Introducción, 76
 - 4.2 Átomo de hidrógeno en estado basal, 76
 - 4.2.1 Función de onda, 77
 - 4.2.2 Energía, 78
 - 4.2.3 Distribución de la probabilidad radial del electrón, 79

- 4.2.4 Distancia más probable y distancia promedio, 80
- 4.2.5 Energía potencial promedio y teorema del virial, 81
- 4.3 Átomo de H en estados excitados, 82
 - 4.3.1 Energías, 82
 - 4.3.2 Funciones de onda, 83
 - 4.3.3 Función de la distribución de la probabilidad radial y distancia promedio, 87
 - 4.3.4 Espectros de emisión, 88
 - 4.3.5 La degeneración de los orbitales del átomo de H puede eliminarse por medio de un campo magnético, 90
- 4.4 Conclusión, 92
- 5 **Átomos y el principio variacional, 93**
 - 5.1 Introducción, 93
 - 5.2 Principio variacional, 93
 - 5.2.1 Introducción del principio variacional, 93
 - 5.2.2 Justificación del principio variacional, 94
 - 5.3 Átomo de He, 98
 - 5.3.1 Estado basal del He, 98
 - 5.3.2 Indistinguibilidad de los electrones, 103
 - 5.3.3 Estados excitados del He descritos por medio del producto de las funciones de prueba de un electrón (orbitales), 103
 - 5.4 Espín del electrón y principio de exclusión de Pauli, 104
 - 5.4.1 Separación de la energía en un campo magnético, resonancia paramagnética electrónica, 104
 - 5.4.2 Variables del espín, 107
 - 5.4.3 Postulado de antisimetría (principio de exclusión de Pauli), 109
 - 5.4.4 Separación del singulete-triplete: insignificancia de las fuerzas magnéticas, 111
 - 5.5 Átomos polieletrónicos, 112
 - 5.5.1 Número atómico Z y energía de ionización, 112
 - 5.5.2 Estructura electrónica de los primeros tres elementos, 113
 - 5.5.3 Principio de Aufbau y la tabla periódica, 115
 - 5.5.4 Propiedades periódicas de los elementos, 120
 - 5.6 Interacciones espín-orbita de los electrones en los átomos, 122
 - 5.6.1 Momento angular y modelo vectorial de átomos, 123
 - 5.6.2 Símbolos de términos atómicos, 125
 - 5.7 Conclusión, 127
 - Referencias, 127
- 6 **Vista cuantitativa del enlace químico, 128**
 - 6.1 Introducción, 128
 - 6.2 Ion molecular H_2^+ , 129
 - 6.2.1 Electrón descrito por medio de la función de onda exacta, 129
 - 6.2.2 Densidad electrónica y el enlace químico, 131
 - 6.2.3 Electrón descrito por medio de la combinación lineal de la función de onda de los orbitales atómicos (CLOA), 133

- 6.2.4 Comparación del modelo de caja y el método de CLOA, 136
- 6.2.5 Estado excitado del H_2^+ : orbitales de enlace y antienlace, 138
- 6.3 H_2 : Sistema con dos electrones, 139
 - 6.3.1 Tratamiento riguroso, 139
 - 6.3.2 Producto de las funciones de onda de un electrón, 141
 - 6.3.3 Indistinguibilidad de electrones, 143
 - 6.3.4 Principio de exclusión de Pauli: Las funciones de onda electrónicas deben ser antisimétricas, 146
- 6.4 Efecto túnel, 148
 - 6.4.1 Electrón oscilando entre los protones a y b, 148
 - 6.4.2 Barrera de efecto túnel y frecuencia de la oscilación, 148
 - 6.4.3 Importancia del efecto túnel en la química redox, 148
- 6.5 Conclusiones, 149
 - Referencias, 149
- 7 *Enlace descrito por medio de pares de electrones y orbitales moleculares*, 150
 - 7.1 Introducción, 150
 - 7.2 Enlaces de pares de electrones, 150
 - 7.2.1 Conectividad de átomos en moléculas con tres átomos, 151
 - 7.2.2 Geometrías para los enlaces de pares de electrones, 154
 - 7.2.3 Limitaciones del modelo de pares de electrones, 160
 - 7.3 Orbitales moleculares, 161
 - 7.3.1 Diatómicos homonucleares, 161
 - 7.3.2 Diatómicos heteronucleares, 167
 - 7.3.3 Moléculas triatómicas (H_2O), 170
 - 7.3.4 Moléculas poliatómicas, 174
 - 7.4 Polaridad, longitud de enlace y elasticidad, 177
 - 7.4.1 Polaridad de los enlaces y electronegatividad, 177
 - 7.4.2 Radios covalentes y radios de Van der Waals, 179
 - 7.4.3 Estiramiento, flexión y torsión de los enlaces, 182
 - 7.5 Conclusiones, 188
 - Referencias, 188
- 8 *Moléculas con sistemas de electrones π* , 189
 - 8.1 Introducción, 189
 - 8.2 Propiedades de enlazamiento de los electrones π , 190
 - 8.2.1 Esqueleto molecular enlazado σ y electrones π , 190
 - 8.2.2 Introducción de modelos para sistemas π , 192
 - 8.3 Modelo del orbital molecular de electrones libres (FEMO), 194
 - 8.3.1 Cadenas de electrones π de eteno, butadieno, amidinio, 194
 - 8.3.2 Benceno: anillo de electrones π , 195
 - 8.3.3 Densidad de carga dQ/ds , 197
 - 8.3.4 Moléculas ramificadas, 200
 - 8.4 Longitud de enlace consistente con el método de la densidad electrónica π total (BCD), 203
 - 8.5 Principios de la teoría funcional de la densidad (DFT), 209
 - 8.6 Modelo del HMO, 210
 - 8.6.1 Funciones de onda y energías, 210

- 8.6.2 Aplicación del método HMO a cadenas de electrones π , 213
- 8.6.3 Longitud de enlace y orden de enlace HMO, 215
- 8.7 Resonancia, 216
- 8.8 Conclusiones, 218
- Referencias, 219

- 9 **Absorción de la luz, 220**
 - 9.1 Introducción, 220
 - 9.2 Excitación de los sistemas de electrones π , 220
 - 9.2.1 Hechos experimentales básicos, 220
 - 9.2.2 Máximos de absorción de los colorantes, 226
 - 9.2.3 Intensidad y polarización de las bandas de absorción, 231
 - 9.2.4 Heteroátomos como detectores para la distribución electrónica, 235
 - 9.2.5 Abertura HOMO-LUMO por enlaces alternados, 239
 - 9.2.6 Sistemas π cíclicos, 242
 - 9.2.7 Acoplamiento de electrones π , 247
 - 9.3 Actividad óptica, 249
 - 9.3.1 Dispersión rotatoria, 250
 - 9.3.2 Dicroísmo elíptico y circular, 251
 - 9.3.3 Factor de anisotropía g para el modelo en la figura 9.23, 254
 - 9.3.4 Configuración absoluta de las moléculas quirales, 255
 - 9.3.5 Dicroísmo circular del espirobisntraceno, 255
 - 9.3.6 Dicroísmo circular del colorante cianina quiral, 258
 - 9.4 Conclusiones, 260
 - Referencias, 260

- 10 **Emisión de luz, 261**
 - 10.1 Introducción, 261
 - 10.2 Emisión espontánea, 261
 - 10.2.1 Fluorescencia, 262
 - 10.2.2 Fosforescencia y estados triplete, 267
 - 10.2.3 Energéticos relativos a la fluorescencia, fosforescencia y absorción, 270
 - 10.2.4 Enfriamiento y fluorescencia, 272
 - 10.2.5 Absorción de estados excitados, 273
 - 10.3 Emisión estimulada y acción láser, 275
 - 10.3.1 Inversión de la población, 276
 - 10.3.2 Operación láser colorante, 276
 - 10.3.3 Láseres de excímeros y exciplejos, 279
 - 10.4 Conclusiones, 279
 - Referencias, 279

- 11 **Núcleos: propiedades de las partículas y ondas, 280**
 - 11.1 Introducción, 280
 - 11.2 Movimiento de rotación de moléculas, 281
 - 11.2.1 Rotor mecánico cuántico diatómico, 281
 - 11.2.2 Moléculas poliatómicas, 284
 - 11.2.3 Espectros de rotación, 287

- 11.3** Movimiento vibracional de moléculas, 293
 - 11.3.1** Oscilador clásico, 293
 - 11.3.2** Oscilador armónico mecánico cuántico, 296
 - 11.3.3** Espectros vibracionales-rotacionales, 301
 - 11.3.4** Oscilador no armónico mecánico cuántico, 310
- 11.4** Espectros de Raman, 315
 - 11.4.1** Dispersión de Rayleigh, 315
 - 11.4.2** Espectroscopía de Raman, 317
 - 11.4.3** Espectros de Raman rotacionales de moléculas diatómicas heteronucleares, 318
 - 11.4.4** Espectros de Raman de moléculas poliatómicas, 322
- 11.5** Estructura vibracional de los espectros electrónicos, 324
 - 11.5.1** Principio de Franck-Condon, 325
 - 11.5.2** Espectroscopía fotoelectrónica, 328
 - 11.5.3** Moléculas poliatómicas, 331
- 11.6** Conclusión, 336
 - Referencias, 336
- 12** *Espín nuclear*, 337
 - 12.1** Introducción, 337
 - 12.2** Espín nuclear: fundamentos, 337
 - 12.2.1** Espín de los protones en el H₂, 337
 - 12.2.2** Antisimetría de la función de onda total de una molécula incluyendo electrones y núcleos, 338
 - 12.2.3** Núcleos con espín semientero (función de onda total antisimétrica) y núcleos con espín entero (función de onda total simétrica), 340
 - 12.3** Resonancia magnética nuclear (RMN), 343
 - 12.3.1** Fundamentos, 343
 - 12.3.2** Desplazamiento químico, 345
 - 12.3.3** Estructura fina de los espectros de RMN, 347
 - 12.3.4** Espectroscopia de RMN para la determinación de estructuras de las proteínas en disolución, 349
 - 12.3.5** Imagen de resonancia magnética (MRI), 350
 - 12.4** Conclusión, 350
 - Referencias, 350
- 13** *Sólidos y fuerzas intermoleculares*, 351
 - 13.1** Introducción, 351
 - 13.2** Cristales iónicos, 352
 - 13.2.1** Energía de enlace de un par de iones, 353
 - 13.2.2** Tipos de redes, 354
 - 13.3** Metales, 358
 - 13.3.1** Modelo del electrón libre para electrones de conducción, 358
 - 13.3.2** Energía de cohesión de metales, 364
 - 13.3.3** Alambres cuánticos y nanoestructura, 366

- 13.4 Semiconductores, 369
 - 13.4.1 Conductores de solitón: Poliacetileno, 369
 - 13.4.2 Silicio, 370
 - 13.4.3 Espacio de banda de los semiconductores, 371
 - 13.4.4 Puntos cuánticos de semiconductores, 372
- 13.5 Cristales moleculares y fuerzas intermoleculares, 374
 - 13.5.1 Fuerzas electrostáticas, el dipolo, 375
 - 13.5.2 Enlaces de hidrógeno, 378
 - 13.5.3 Fuerzas de inducción, 381
 - 13.5.4 Fuerzas de dispersión, 383
- 13.6 Conclusiones, 386
 - Referencias, 386
- 14 ***Movimiento térmico de moléculas, 387***
 - 14.1 Introducción, 387
 - 14.2 Teoría cinética de gases y temperatura, 387
 - 14.2.1 Movimiento térmico y presión, 388
 - 14.2.2 Ley de Avogadro, 395
 - 14.2.3 Equilibrio térmico y calor, 397
 - 14.2.4 Ley de los gases ideales y la definición de la temperatura absoluta, 397
 - 14.2.5 Ley de las presiones parciales, 401
 - 14.3 Velocidad y colisiones de moléculas de gas, 402
 - 14.3.1 Velocidad promedio de moléculas en un gas, 402
 - 14.3.2 Trayectoria libre media y número de colisiones, 405
 - 14.3.3 Difusión, 408
 - 14.3.4 Viscosidad originada por las colisiones de moléculas, 422
 - 14.4 Movimiento térmico en líquidos, 426
 - 14.4.1 Colisiones en líquidos, 426
 - 14.4.2 Coeficiente de difusión D de un líquido, 427
 - 14.4.3 Viscosidad de un líquido, 428
 - 14.4.4 Ecuación de Stokes-Einstein, 429
 - 14.5 Conclusiones, 431
 - Referencias, 431
- 15 ***Distribución de la energía en ensambles moleculares, 433***
 - 15.1 Introducción, 433
 - 15.2 Ley de distribución de Boltzmann, 434
 - 15.2.1 Sistema que consiste en dos estados cuánticos, 434
 - 15.2.2 Sistemas que consisten de numerosos estados cuánticos, 436
 - 15.2.3 Energía interna U , 438
 - 15.3 Energía electrónica, 439
 - 15.4 Energía vibracional, 440
 - 15.4.1 Número de población N_n de un oscilador armónico, 441
 - 15.4.2 Energía interna U_{vib} de moléculas diatómicas, 444
 - 15.4.3 Energía interna U_{vib} de moléculas poliatómicas, 446

- 15.5 Energía de rotación, 448
 - 15.5.1 Número de población N_j del rotor rígido (moléculas heteronucleares), 449
 - 15.5.2 Energía interna de rotación U_{rot} (moléculas heteronucleares), 451
 - 15.5.3 Moléculas diatómicas homonucleares: *orto-* y *para*-H₂, 453
 - 15.6 Energía de traslación, 455
 - 15.6.1 Energía interna de traslación U_{tras} de acuerdo con la mecánica cuántica, 455
 - 15.6.2 Distribución de las velocidades de Maxwell-Boltzmann, 456
 - 15.7 Temperatura característica, 462
 - 15.8 Comprobación de la distribución de Boltzmann para partículas distinguibles, 463
 - 15.8.1 Distribución de N partículas entre tres niveles con energía interna dada, 463
 - 15.8.2 Tratamiento riguroso, 468
 - 15.9 Comprobación de la distribución de Boltzmann para partículas indistinguibles (temperatura alta), 469
 - 15.9.1 Número de estados cuánticos disponibles, 469
 - 15.9.2 Número de representaciones y ley de Boltzmann, 470
 - 15.9.3 Cálculo de la energía interna U de un gas atómico ideal, 471
 - 15.9.4 Relación entre β y T , 472
 - 15.10 Distribución de la energía de fermiones y bosones entre estados cuánticos, 472
 - 15.11 Conclusiones, 475
 - Referencia, 475
- 16 Trabajo w , calor q y energía interna U , 476**
- 16.1 Introducción, 476
 - 16.2 Sistemas termodinámicos, 477
 - 16.2.1 Definición de sistema y entorno, 477
 - 16.2.2 Definición de estados termodinámicos, 477
 - 16.2.3 Cambio de estado, 480
 - 16.3 Cambio de estado a volumen constante (proceso isocórico), 481
 - 16.3.1 Cambio de energía interna ΔU y calor q , 482
 - 16.3.2 Capacidad calorífica C_V : definición, 484
 - 16.3.3 Contribución de la traslación a la C_V de un gas, 485
 - 16.3.4 Contribuciones de la rotación y la vibración a la C_V de un gas, 486
 - 16.3.5 *Orto-* y *para*-H₂: Efectos cuánticos fascinantes sobre la C_V , 488
 - 16.3.6 Contribución electrónica a la C_V ($C_{V,\text{el}}$), 489
 - 16.3.7 Capacidad calorífica y temperatura característica, 490
 - 16.3.8 C_V de sólidos, 491
 - 16.4 Cambio de estado a presión constante (proceso isobárico), 494
 - 16.4.1 Cambio de energía interna ΔU ; Calor q y trabajo w , 494
 - 16.4.2 Entalpía H y capacidad calorífica C_P : definición, 495
 - 16.5 Intercambio de calor y reacciones químicas, 498
 - 16.5.1 Reacción a volumen constante: ΔU , 498

- 16.5.2 Reacción a presión constante: ΔH , 501
- 16.5.3 Dependencia de la temperatura de ΔU y ΔH , 502
- 16.5.4 Entalpías de formación molares de los elementos $\Delta_f H^\ominus$, 505
- 16.5.5 Entalpía de reacción molar, $\Delta_r H^\ominus$, 505
- 16.5.6 Entalpías de enlace y energías de enlace, 508
- 16.5.7 Entalpías y ciclos de reacción, 509
- 16.6 Conclusiones, 510
- Referencias, 511
- 17 **Trabajo reversible w_{rev} , calor reversible q_{rev} y entropía S , 512**
 - 17.1 Introducción, 512
 - 17.2 Cambios de estados reversibles e irreversibles, 513
 - 17.2.1 Cambios irreversibles, 513
 - 17.2.2 Cambios reversibles, 513
 - 17.3 Conteo del número de representaciones de un estado termodinámico, Ω , 523
 - 17.3.1 Posibilidades de distribución, 523
 - 17.3.2 Número de representaciones Ω de un gas atómico en un estado termodinámico dado, 526
 - 17.4 Entropía: $S = k \ln \Omega$, 529
 - 17.4.1 Entropía de los subsistemas, 529
 - 17.4.2 Entropía del gas atómico: ecuación de Sackur-Tetrode, 530
 - 17.5 Cambio de entropía ΔS , 533
 - 17.5.1 Equilibrio de la temperatura: aumento de la entropía, 534
 - 17.5.2 Mezclado: aumento de la entropía, 536
 - 17.5.3 La entropía no puede disminuir para un sistema aislado, 537
 - 17.5.4 La entropía puede disminuir en los sistemas cerrados, 537
 - 17.6 Calor y cambio de entropía, 537
 - 17.6.1 Calor y cambio de entropía para un gas ideal, 538
 - 17.6.2 Procesos cíclicos ($\Delta S = 0$) y procesos en sistemas aislados ($\Delta S \geq 0$), 542
 - 17.6.3 Calor y cambio de entropía en procesos arbitrarios, 542
 - 17.7 Escala de temperatura termodinámica y enfriamiento, 543
 - 17.7.1 Escala de temperatura termodinámica, 543
 - 17.7.2 ¿Qué tanto puede disminuirse la temperatura?, 547
 - 17.8 Entropías de sustancias, 547
 - 17.8.1 Entropía de un gas atómico, 550
 - 17.8.2 Entropía de gases diatómicos, 553
 - 17.8.3 Entropía de gases poliatómicos, 555
 - 17.8.4 Entropía de sustancias diferentes, 557

- 16.5.2 Reacción a presión constante: ΔH , 501
- 16.5.3 Dependencia de la temperatura de ΔU y ΔH , 502
- 16.5.4 Entalpías de formación molares de los elementos $\Delta_f H^\ominus$, 505
- 16.5.5 Entalpía de reacción molar, $\Delta_r H^\ominus$, 505
- 16.5.6 Entalpías de enlace y energías de enlace, 508
- 16.5.7 Entalpías y ciclos de reacción, 509
- 16.6 Conclusiones, 510
- Referencias, 511
- 17 **Trabajo reversible w_{rev} , calor reversible q_{rev} y entropía S , 512**
 - 17.1 Introducción, 512
 - 17.2 Cambios de estados reversibles e irreversibles, 513
 - 17.2.1 Cambios irreversibles, 513
 - 17.2.2 Cambios reversibles, 513
 - 17.3 Conteo del número de representaciones de un estado termodinámico, Ω , 523
 - 17.3.1 Posibilidades de distribución, 523
 - 17.3.2 Número de representaciones Ω de un gas atómico en un estado termodinámico dado, 526
 - 17.4 Entropía: $S = k \ln \Omega$, 529
 - 17.4.1 Entropía de los subsistemas, 529
 - 17.4.2 Entropía del gas atómico: ecuación de Sackur-Tetrode, 530
 - 17.5 Cambio de entropía ΔS , 533
 - 17.5.1 Equilibrio de la temperatura: aumento de la entropía, 534
 - 17.5.2 Mezclado: aumento de la entropía, 536
 - 17.5.3 La entropía no puede disminuir para un sistema aislado, 537
 - 17.5.4 La entropía puede disminuir en los sistemas cerrados, 537
 - 17.6 Calor y cambio de entropía, 537
 - 17.6.1 Calor y cambio de entropía para un gas ideal, 538
 - 17.6.2 Procesos cíclicos ($\Delta S = 0$) y procesos en sistemas aislados ($\Delta S \geq 0$), 542
 - 17.6.3 Calor y cambio de entropía en procesos arbitrarios, 542
 - 17.7 Escala de temperatura termodinámica y enfriamiento, 543
 - 17.7.1 Escala de temperatura termodinámica, 543
 - 17.7.2 ¿Qué tanto puede disminuirse la temperatura?, 547
 - 17.8 Entropías de sustancias, 547
 - 17.8.1 Entropía de un gas atómico, 550
 - 17.8.2 Entropía de gases diatómicos, 553
 - 17.8.3 Entropía de gases poliatómicos, 555
 - 17.8.4 Entropía de sustancias diferentes, 557

- 19.2.3 Relación de U y H con cantidades medibles, 612
- 19.2.4 Reacciones de Maxwell, 615
- 19.2.5 Una aplicación importante: cálculo de $C_p - C_v$, 615
- 19.3 Espontaneidad y energía libre, 617
 - 19.3.1 Energía de Helmholtz A , 618
 - 19.3.2 Energía de Gibbs G , 619
- 19.4 Equilibrios de fases y transiciones de fases, 620
 - 19.4.1 Equilibrios sólido-líquido, 622
 - 19.4.2 Equilibrios líquido-gas y sólido-gas, 624
 - 19.4.3 Diagramas de fases y regla de fase, 626
- 19.5 Conclusiones, 630
 - Referencias, 630
- 20 Gases reales, 631**
 - 20.1 Introducción, 631
 - 20.2 ΔG para gases reales y fugacidad, 631
 - 20.3 Ecuaciones de estado para gases reales, 634
 - 20.3.1 Gas en esfera rígida, 634
 - 20.3.2 Ecuación de Van der Waals, 637
 - 20.3.3 Punto crítico y constantes de Van der Waals, 638
 - 20.3.4 Ecuación de estado del virial, 641
 - 20.4 Cambio de estado de gases reales, 644
 - 20.4.1 Expansión adiabática en el vacío, 644
 - 20.4.2 Efecto de Joule-Thomson, 646
 - 20.5 Equilibrios químicos que involucran gases reales, 649
 - 20.6 Conclusiones, 651
 - Referencias, 651
- 21 Disoluciones reales, 652**
 - 21.1 Introducción, 652
 - 21.2 Cantidades molares parciales y termodinámica de sistemas multicomponente, 652
 - 21.2.1 Volumen molar parcial, 653
 - 21.2.2 Potencial químico, 654
 - 21.2.3 Relaciones termodinámicas, 655
 - 21.3 Actividades y coeficiente de actividad para disoluciones reales, 657
 - 21.3.1 Actividad a partir de la presión del vapor sobre una disolución, 657
 - 21.3.2 Actividad a partir de la presión osmótica, 659
 - 21.4 Transiciones de fase de disoluciones, 661
 - 21.4.1 Elevación del punto de ebullición y depresión del punto de fusión, 661
 - 21.4.2 Disoluciones con dos componentes volátiles, 663
 - 21.5 Ley de acción de masas para las reacciones en una disolución, 665
 - 21.6 Disoluciones electrolíticas y la teoría de Debye-Hückel, 667
 - 21.6.1 Teoría de Debye-Hückel para electrolitos, 667
 - 21.7 Conclusiones, 671
 - Referencias, 671

- 22 Equilibrios de las reacciones en disoluciones acuosas y biosistemas, 672**
- 22.1 Introducción, 672
 - 22.2 Reacciones de transferencia de protones: Disociación de ácidos débiles, 673
 - 22.2.1 Ecuación de Henderson-Hasselbalch, 673
 - 22.2.2 Grado de disociación en una disolución acuosa, 675
 - 22.2.3 Grado de disociación en una disolución reguladora, 676
 - 22.2.4 Curva de titulación de un ácido débil, 677
 - 22.3 Transferencia de protones por etapas, 678
 - 22.3.1 Ácido diprótico, 678
 - 22.3.2 Aminoácidos, 681
 - 22.4 Reacciones de transferencia de electrones, 682
 - 22.4.1 Transferencia de electrones del metal al protón: Disolución de metales en ácido: 682
 - 22.4.2 Transferencia de electrones del metal 1 al ion del metal 2: Reacciones redox acopladas, 684
 - 22.4.3 Transferencia de electrones al protón a un pH de 7: ΔG^{\ominus} , 685
 - 22.4.4 Transferencia de electrones fotoinducida, 686
 - 22.5 Transferencia de electrones acoplada con transferencia de protones, 688
 - 22.6 Reacciones de transferencia de grupos en la bioquímica, 691
 - 22.6.1 Potencial de transferencia del grupo, 692
 - 22.6.2 Reacciones acopladas en la biología, 692
 - 22.7 Bioenergética, 693
 - 22.7.1 Síntesis de la glucosa, 594
 - 22.7.2 Combustión de la glucosa, 695
 - 22.7.3 Balance de energía de la formación y la degradación (combustión) de la glucosa, 695
 - 22.8 Conclusiones, 696
 - Referencias, 696
- 23 Reacciones químicas en celdas electroquímicas, 697**
- 23.1 Introducción, 697
 - 23.2 ΔG y potencial E de una celda electroquímica, 697
 - 23.3 Celdas sencillas y ecuación de Nernst, 701
 - 23.3.1 Iones metal/metal, 701
 - 23.3.2 Electrodo de gas, 704
 - 23.3.3 Ecuación de Nernst y potencial estándar, 705
 - 23.4 Potencial estándar E^{\ominus} y electrodos de referencia, 707
 - 23.4.1 Determinación práctica del E^{\ominus} , 708
 - 23.4.2 Potencial absoluto del electrodo, 709
 - 23.5 Uso de celdas electroquímicas para mediciones termodinámicas, 714
 - 23.5.1 Electrodo para medir el pH, 714
 - 23.5.2 Medición del coeficiente de actividad medio γ_{\pm} , 716
 - 23.5.3 Medición de la constante de equilibrio, 718
 - 23.5.4 Uniones líquido-líquido, 719
 - 23.6 Aplicaciones de las celdas electroquímicas, 721
 - 23.6.1 Celdas galvánicas: baterías y acumuladores, 721

- 23.6.2 Celdas de combustible, 724
- 23.6.3 Electrólisis y electrosíntesis, 725
- 23.6.4 Sobretensión, 727
- 23.7 Conductividad de disoluciones electrolíticas, 728
 - 23.7.1 Movilidad de los iones, 728
 - 23.7.2 Generalización, 730
 - 23.7.3 Movilidad del H^+ , 731
 - 23.7.4 Transporte de iones a través de membranas, 732
- 23.8 Conclusiones, 733
 - Referencias, 733

24 Cinética química, 735

- 24.1 Introducción, 735
- 24.2 Teoría de las colisiones para reacciones de gases, 736
 - 24.2.1 Conteo del número de colisiones, 736
 - 24.2.2 Activación, 737
 - 24.2.3 Factor estérico, 740
- 24.3 Ecuación de la velocidad para reacciones bimoleculares elementales, 740
 - 24.3.1 Constante de la velocidad y factor de la frecuencia para una reacción en fase gaseosa, 740
 - 24.3.2 Constante de velocidad y factor de frecuencia para una reacción en disolución, 745
- 24.4 Leyes de la velocidad, 748
 - 24.4.1 ¿Qué es una ley de velocidad?, 749
 - 24.4.2 Ley de velocidad de orden cero, 749
 - 24.4.3 Ley de velocidad de primer orden, 750
 - 24.4.4 Ley de velocidad de segundo orden, 752
- 24.5 Energía de activación y factor de frecuencia, 755
 - 24.5.1 Gráfica de Arrhenius, 755
 - 24.5.2 Regla del pulgar de los químicos, 756
- 24.6 Combinaciones de reacciones elementales, 756
 - 24.6.1 Reacciones que conducen al equilibrio, 756
 - 24.6.2 Reacciones paralelas, 759
 - 24.6.3 Reacciones consecutivas, 760
- 24.7 Reacciones complejas, 761
 - 24.7.1 Métodos de aproximación, 761
 - 24.7.2 Mecanismo de Lindemann-Hinshelwood, 764
 - 24.7.3 Reacciones en cadena, 767
 - 24.7.4 Reacciones enzimáticas (mecanismo de Michaelis-Menten), 769
 - 24.7.5 Reacciones autocatalíticas, 772
 - 24.7.6 Biestabilidad, 778
 - 24.7.7 Reacciones oscilantes, 780
 - 24.7.8 Ondas químicas, 784
- 24.8 Métodos experimentales, 786
 - 24.8.1 Monitoreo del progreso y muestreo de la reacción, 786
 - 24.8.2 Métodos de flujo, 787
 - 24.8.3 Métodos de desactivación, 788

- 24.8.4 Fotólisis de destello, 789
- 24.8.5 Método de relajación, 791
- 24.9 Conclusiones, 794
- Referencias, 794
- 25 *Estados de transición y reacciones químicas*, 795**
 - 25.1 Introducción, 795
 - 25.2 Estado de transición desde una vista estadística, 795
 - 25.2.1 Teoría del estado de transición para reacciones bimoleculares, 796
 - 25.2.2 Teoría del estado de transición para reacciones unimoleculares, 806
 - 25.2.3 Aplicaciones de la teoría del estado de transición, 808
 - 25.3 Estado de transición desde una vista dinámica, 813
 - 25.3.1 Velocidades de las reacciones estado a estado, 813
 - 25.3.2 Espectroscopia del estado de transición, 816
 - 25.3.3 Constante de la velocidad $k_r(E)$ a partir de las secciones transversales de la reacción, 817
 - 25.3.4 Relación entre $k_r(E)$ y la constante de la velocidad $k_r(T)$, 819
 - 25.4 Teoría del estado de transición y las reacciones en una disolución, 820
 - 25.4.1 Reacciones unimoleculares y acoplamiento friccional, 821
 - 25.4.2 Reacciones de disociación, 823
 - 25.4.3 Reacciones de transferencia de protones, 826
 - 25.5 Conclusiones, 827
 - Referencias, 828
- 26 *Macromoléculas*, 829**
 - 26.1 Introducción, 829
 - 26.2 Enrollado aleatorio, 829
 - 26.2.1 Cadena de elementos de la cadena estadísticos, 831
 - 26.3 Medición de la longitud de los elementos de cadena estáticos, 835
 - 26.3.1 Dispersión de la luz, 835
 - 26.3.2 Hidrodinámica: Enrollado aproximado como una esfera, 839
 - 26.3.3 Hidrodinámica: Modelado macroscópico, 842
 - 26.4 Desenrollamiento de un enrollado y su retroceso, 848
 - 26.4.1 Enrollado desenredado por una fuerza aplicada en los extremos de la cadena, 848
 - 26.4.2 Desenredado completo de un enrollado en un medio fluyente, 852
 - 26.4.3 Desenredado parcial de un enrollado en un medio fluyente, 854
 - 26.4.4 Restauración del enrollado, 857
 - 26.5 Proteínas como biopolímeros, 859
 - 26.6 Movimiento a través de cadenas de polímeros enredadas, 861
 - 26.6.1 Movilización de un enrollado aleatorio por medio de enredados a través de una forma de malla: Electroforesis en gel de fragmentos de ADN, 863
 - 26.7 Elasticidad del caucho, 865
 - 26.8 Conclusión, 867
 - Referencias, 867
- 27 *Ensamblajes moleculares organizados*, 869**
 - 27.1 Introducción, 869

- 27.2 Superficies líquidas e interfaces líquido-líquido, 869
 - 27.2.1 Tensión superficial y tensión interfacial, 869
 - 27.2.2 Moléculas activas superficiales (surfactantes), 874
- 27.3 Películas sobre superficies sólidas, 880
 - 27.3.1 Películas de Langmuir-Blodgett (películas LB), 880
 - 27.3.2 Monocapas autoensambladas (MAE), 881
 - 27.3.3 Ángulo de contacto, 882
- 27.4 Micelas, 883
 - 27.4.1 Micelas esféricas: Concentración crítica de las micelas, 885
 - 27.4.2 Geometría del empaquetamiento, 891
- 27.5 Membranas, 892
 - 27.5.1 Liposomas, 892
 - 27.5.2 Láminillas jabonosas, 893
 - 27.5.3 Membranas lipídicas negras, 894
- 27.6 Biomembranas, 896
 - 27.6.1 Difusión lateral, 896
 - 27.6.2 Transporte de iones a través de una membrana, 896
 - 27.6.3 Transporte de proteínas pequeñas a través de una membrana, 899
- 27.7 Cristales líquidos, 900
 - 27.7.1 Aplicaciones ópticas de los cristales líquidos, 902
- 27.8 Conclusiones, 906
 - Referencias, 906
- 28 Máquinas supramoleculares, 908**
 - 28.1 Introducción, 908
 - 28.2 Idea de una máquina supramolecular, 909
 - 28.2.1 Dispositivo sencillo de transducción de energía sencilla, 909
 - 28.2.2 Entrelazado programado de moléculas, 910
 - 28.3 Manipulación del movimiento de fotones, 913
 - 28.3.1 Transferencia de energía entre moléculas de colorante: FRET, regla en el orden de nanómetros; SNOM, 913
 - 28.3.2 Unidad funcional por el coplamiento de cromóforos, 920
 - 28.3.3 Agregado del colorante como un dispositivo recolector de energía, 921
 - 28.3.4 Recolección de energía solar en biosistemas, 926
 - 28.3.5 Manipulación del tiempo de vida de la luminiscencia por la programación del campo de radiación eco, 927
 - 28.4 Manipulación del movimiento de los electrones, 930
 - 28.4.1 Transferencia de electrones fotoinducida en ensamblajes de monocapas diseñados, 930
 - 28.4.2 Corriente de efecto túnel a través de monocapas, 932
 - 28.4.3 Conducción a través de moléculas sencillas, 935
 - 28.4.4 Ataduras moleculares conjugadas, 940
 - 28.4.5 Transferencia de electrones en proteínas, 941
 - 28.4.6 Conversión de la energía solar: Bomba de electrones de plantas y bacterias, 943
 - 28.4.7 Transferencia de electrones en un medio blando, 947
 - 28.4.8 Región invertida de las reacciones de transferencia de electrones, 949
 - 28.4.9 Bombeo de electrones fotoinducido de manera artificial, 951

- 28.5 Manipulación del movimiento nuclear, 952
 - 28.5.1 Cambio inducido por luz de las propiedades monocapa, 952
 - 28.5.2 Dispositivos de conmutación mecánicos, 954
 - 28.5.3 Secuencia fotoinducida de las etapas de amplificación: Sistema visual, 955
 - 28.5.4 Conversión de la energía solar en las halobacterias, 956
 - 28.5.5 Biomotores, 961
- 28.6 Conclusiones, 969
 - Referencias, 969
- 29 *Origen de la vida: Materia que transporta información*, 973
 - 29.1 Introducción, 973
 - 29.2 Investigación de sistemas complejos, 974
 - 29.2.1 Necesidad de la simplificación de los modelos, 974
 - 29.2.2 Aumento en la simplificación con el incremento de las etapas de complejidad, 974
 - 29.3 ¿Puede surgir vida por medio de procesos fisicoquímicos?, 974
 - 29.3.1 La bioevolución como un proceso de aprendizaje de cómo sobrevivir como una especie, 974
 - 29.3.2 Caso modelo para el mecanismo de aprendizaje, 975
 - 29.4 Modelado del surgimiento del aparato genético, 977
 - 29.4.1 Preguntas básicas, 977
 - 29.4.2 Evolución del universo y evolución de la vida: El Big Bang y el Tiny Bang, 980
 - 29.4.3 Paradigma del intento actual para comprender el origen de la vida, 980
 - 29.4.4 Condiciones generales para que exista la vida: Periodicidad en el tiempo, compartimentación y diversidad estructural, 981
 - 29.4.5 Definición de la vida en el contexto actual, 982
 - 29.4.6 Modelado de una secuencia continua de procesos fisicoquímicos que conduzcan a un aparato genético, 982
 - 29.5 Aspectos generales del surgimiento y la evolución de la vida, 986
 - 29.5.1 Información y conocimiento, 986
 - 29.5.2 Procesamiento de la información, génesis de la información y conocimiento y el demonio de Maxwell, 986
 - 29.5.3 Límites de las formas de pensamiento de la fisicoquímica, 990
 - 29.6 Conclusiones, 993
 - Referencias, 993