

541.33

QUÍMICA DE SUPERFICIES

FISICOQUÍMICA

cd. 797.

ÍNDICE DE MATERIAS

TÍTULO ORIGINAL DE LA OBRA: CHIMIE PHYSIQUE-
THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE

EDITORES: MASSON ET CIE, EDITEURS-PARIS VI^e

Primera edición, enero 1972

© para la edición española, TORAY-MASSON, S. A., 1972

Depósito Legal: B. 43 688 - 1971

Printed in Spain

Impreso en España

	Págs.
INTRODUCCIÓN	1

PRIMERA PARTE

NOCIONES FUNDAMENTALES DE TERMODINÁMICA

CAPÍTULO PRIMERO. — Nociones preliminares	5
<i>Propiedades de los sistemas termodinámicos</i>	5
1. Determinación de un sistema en equilibrio	5
2. Propiedades extensivas e intensivas	7
3. Intercambios de un sistema cerrado con el exterior	10
<i>Intercambios de trabajos con el exterior</i>	11
1. Expresión del trabajo	11
2. Concepto de reversibilidad	12
<i>Intercambios de calor con el exterior</i>	15
1. Concepto de reversibilidad	15
2. Coeficientes calorimétricos	16
<i>Caso en que ni hay intercambios de trabajo ni de calor</i>	18
CAPÍTULO II. — El primer principio y sus aplicaciones	19
<i>El primer principio</i>	19
1. Su enunciado	19
2. Su expresión matemática	20
3. Elección de unidades	21
<i>Algunas aplicaciones de las funciones U y H</i>	22
1. Cantidad de calor que acompaña a una transformación	22
2. Algunas propiedades de los gases perfectos	22
<i>Termoquímica</i>	31
1. Calor de reacción	31
2. Relaciones entre los calores de reacción	36
3. Temperaturas de llamas y explosiones	39
CAPÍTULO III. — Segundo principio y sus aplicaciones	41
<i>El segundo principio</i>	41
1. Enunciado y consecuencias	41
2. Evolución isotérmica de un sistema	42
3. Ciclo de Carnot	42

	Págs.
<i>Entropía</i>	44
1. Generalización de los ciclos de Carnot.....	44
2. La entropía	45
3. Cálculo de los coeficientes calorimétricos	46
<i>Determinación de entropías o de sus variaciones</i>	51
1. Variación de la entropía de un gas	51
2. Variación de la entropía de un cuerpo condensado	52
3. El tercer principio.....	54
4. Tablas de entropías standard	56
<i>Diagrama entrópico</i>	56
CAPÍTULO IV. — Energía y entalpía libres	58
<i>Definiciones y propiedades</i>	58
1. Generalidades	58
2. Significado	59
3. Ejemplos de cálculo de funciones termodinámicas	59
<i>Relaciones diferenciales</i>	60
1. El trabajo es sólo trabajo de expansión	60
2. Caso en que exista algún otro tipo de trabajo diferente al de la presión	65
3. Variación de G en un proceso isotérmico	68
<i>Condiciones de equilibrio y posibilidad de las reacciones</i>	69
1. Sistema térmicamente aislado	69
2. Transformaciones isotérmicas a volumen constante	70
3. Transformaciones isotérmicas a presión constante	70
CAPÍTULO V. — Propiedades molares parciales y regla de las fases	74
<i>Consideraciones preliminares</i>	74
1. Sistemas « abiertos ».....	74
2. Disoluciones	74
<i>Propiedades molares parciales</i>	77
1. Definición y significado físico	77
2. Métodos de medida	83
<i>Relación de Gibbs-Duhem</i>	88
1. Deducción	88
2. Aplicaciones	89
<i>Potencial químico</i>	94
1. Definiciones y relaciones	94
2. Potencial químico de un gas o vapor	94
3. Equilibrio entre dos fases	95
<i>Generalidades sobre los equilibrios. Regla de las fases</i>	96
1. Resumen de algunas definiciones	96
2. Regla de las fases	98

	Págs.
CAPÍTULO VI. — Estudio del cuerpo puro	100
<i>Ecuación de Clapeyron</i>	101
<i>Sistemas que contienen una fase de vapor</i>	101
1. Equilibrio líquido-vapor	101
2. Influencia de la P total en la presión de vapor	102
3. Nuevas consideraciones sobre la ecuación de estado	103
<i>Sistemas que no contienen fase de vapor</i>	109
1. Equilibrio sólido-líquido (fusión)	109
2. Equilibrio sólido-sólido (alotropía)	109
3. Tiempo necesario para alcanzar el equilibrio	111
<i>Representación de diversos casos « dominios »</i>	112
1. Existe una sola fase sólida	112
2. Existen varias fases sólidas	114
<i>Más consideraciones sobre el sistema líquido-vapor</i>	116
1. Calores específicos molares del líquido y del vapor	116
2. Cálculo de la entropía	118
3. Cálculo de la entalpía	120
4. Ciclo de Rankine (máquina de vapor)	121
5. Ciclo de Hirn	124
CAPÍTULO VII. — Comportamiento general de las disoluciones	126
<i>Disoluciones ideales</i>	127
1. Definición ; presiones de vapor	127
2. Propiedades fundamentales	129
3. Generalidades sobre disoluciones no ideales	131
<i>Disoluciones diluidas</i>	133
1. Propiedades generales	133
2. Descenso de la presión de vapor del disolvente	135
3. Presión osmótica	137
<i>Disoluciones concentradas ; noción de actividad</i>	140
1. Definición de actividad	140
2. Determinación de actividades	144
3. Variaciones de los coeficientes de actividad con T	145
4. Actividad de un componente conociendo la del otro	146
5. Magnitudes de mezcla y de exceso	149
<i>Ampliaciones sobre las disoluciones concentradas</i>	150
1. Coeficiente osmótico	150
2. Fórmula de Margules	151
3. Disoluciones regulares	153

SEGUNDA PARTE

EQUILIBRIOS

	Págs.
CAPÍTULO VIII. — Generalidades	157
Definición y dominio de un equilibrio químico	157
1. Dominio de existencia	157
2. Reversibilidad	158
3. Falsos equilibrios. Sistemas metastables	159
Análisis de equilibrios: métodos químicos	161
Análisis de equilibrios: métodos físicos	162
1. Medidas de presión	163
2. Medidas de absorción luminosa	168
3. Composición de una mezcla gaseosa	169
CAPÍTULO IX. — Constante de equilibrio	171
Variación de la entalpía libre de una reacción	171
1. Expresión de la variación de la entalpía libre	171
2. Ley de acción de masas	172
Diferentes modos de expresar la ley de acción de masas	173
1. Sistemas gaseosos	173
2. Disoluciones	174
Predicción de reacciones	175
1. Isoterma de reacción	175
2. Condición de empleo	176
Variación de las constantes de equilibrio con la temperatura	177
1. Ecuación de Van't Hoff	177
2. Integración de la ecuación de Van't Hoff	178
Cálculo de constantes de equilibrio	181
1. Utilización de entalpías standard de formación	181
2. Utilización de datos calorimétricos	183
Desplazamiento del equilibrio	185
1. Acción de T	186
2. Acción de P (o de V)	187
3. Acción de un exceso de uno de los componentes	187
Aplicación de algunas reacciones	190
1. Consideraciones sobre el rendimiento	190
2. Examen rápido de algunos casos	192
3. Influencia de la desviación de la ley de los gases perfectos	194
CAPÍTULO X. — Equilibrios físicos heterogéneos	196
Generalidades	196
Equilibrio disolución-sólido	197
1. <i>i</i> se comporta como ideal	197
2. <i>i</i> no se comporta como ideal	199

	Págs.
Equilibrio disolución-vapor	205
1. <i>i</i> se comporta como ideal	206
2. <i>i</i> no se comporta como ideal	208
Equilibrio líquido-líquido. Reparto	208
1. Coeficiente de reparto	208
2. Aplicación a las extracciones	209
3. Estudio de equilibrios en disolución	210
4. Caso en que la sustancia que se reparte tiene constituciones diferentes en los dos disolventes	211
CAPÍTULO XI. — Equilibrios químicos heterogéneos	213
Equilibrios químicos sólido-gas	213
1. Estudio de algunos ejemplos característicos	213
2. Equilibrios sucesivos	217
3. Equilibrios simultáneos	222
Equilibrios químicos sólido-disolución	225
1. Referencia: L sólido puro	225
2. Referencia: Disolución muy diluida	226
Problema de revisión: estudio de los cloruros de tantalio	228
Problema de revisión: equilibrio en que interviene el CO	232
Problema de revisión: equilibrios de hidratos salinos	242
CAPÍTULO XII. — Diagramas de mezclas binarias	248
Mezclas binarias líquido-líquido. Representación general de mezclas binarias	248
1. Marcha general	248
2. Regla de los momentos químicos	249
3. Casos posibles	250
4. Sistemas parecidos a los anteriores: Mezclas binarias sólido-sólido	250
Sistemas líquido-vapor	251
1. Curvas isobaras	251
2. Destilación fraccionada: teoría	254
3. Destilación fraccionada: consideraciones prácticas	255
4. Estudio de las curvas isólogas	259
5. Coexistencia de 3 fases líquido-líquido-vapor	260
Mezclas binarias líquido-líquido-sólido	262
1. Caso más sencillo	263
2. Sistemas con punto de transición	267
3. Los componentes forman un compuesto definido	268
4. Disoluciones sólidas	270
Mezclas binarias líquido-líquido-sólido con 3 fases	272
1. Sistemas líquido-líquido-sólido	273
2. Sistemas sólido-sólido-líquido	274
Recapitulación de los diagramas de sistemas binarios	276

	Págs.
CAPÍTULO XIII. — Capítulo de mezclas ternarias	280
<i>Sistemas líquido-líquido</i>	281
1. Representación isoterma	281
2. Influencia de la temperatura	282
3. Fenómenos de reparto	284
<i>Sistemas líquido-vapor</i>	285
1. Representación	285
2. Trayectorias de destilación	287
<i>Sistemas líquido-sólido: generalidades</i>	289
1. Los componentes desempeñan un papel simétrico	289
2. Disoluciones acuosas	291
<i>Sistemas líquido-sólido. Estudio particular de las disoluciones acuosas.</i>	292
1. Caso más sencillo	292
2. Formación de compuestos (sales dobles y combinaciones químicas)	295
3. Disoluciones sólidas	300
4. Sistema líquido-líquido-sólido	302
CAPÍTULO XIV. — Diagramas de sistemas cuaternarios. Empleo de diagramas en el estudio de sistemas gaseosos	304
<i>Diagramas cuadrados en el estudio de sistemas cuaternarios</i>	304
1. Representación	304
2. Estudio de una cristalización isoterma	305
3. Cristalización no isoterma	307
<i>Empleo de diagramas triangulares en el estudio de equilibrios de sistemas gaseosos</i>	308
1. Representación	310
2. Curvas isoparamétricas	311
3. Curvas de isocomposición	314
<i>Empleo de diagramas cuadrados en el estudio de equilibrios de sistemas gaseosos</i>	316
1. Significado de esta representación	316
2. Aplicaciones	318

TERCERA PARTE

ELECTRÓLITOS

CAPÍTULO XV. — Generalidades sobre la disociación de los electrólitos ..	321
<i>Repaso de algunas nociones</i>	321
1. Los iones en disolución	321
2. Hidratación de los iones	322
3. Iones complejos	323
<i>Actividad de los electrólitos</i>	324
1. Definición de las actividades	324
2. Actividad media, coeficiente de actividad y su medida	326

	Págs.
<i>Cálculo de los coeficientes de actividad</i>	328
1. Hipótesis y ecuaciones de partida	329
2. Papel de la atmósfera iónica	331
3. Cálculo de los coeficientes de actividad	331
<i>Disociación de los electrólitos débiles</i>	334
1. Ley de la dilución de Ostwald	334
2. Efecto de un electrólito con ion común	336
3. Producto iónico del agua	336
<i>Producto de solubilidad</i>	337
1. Fórmula general	337
2. Efecto de una sal con iones no comunes sobre la solubilidad ..	337
3. Efecto de una sal con ion común sobre la solubilidad	339
<i>Generalidades sobre los equilibrios de los complejos</i>	340
1. Estabilidad de los complejos en disolución	340
2. Comportamiento químico de los complejos perfectos	341
CAPÍTULO XVI. — Conductividad de los electrólitos	343
<i>Fenómenos producidos por el paso de la corriente</i>	343
1. Comparación con los metales	343
2. Conductividad y electrólisis	344
3. Leyes de Faraday. Conductividad equivalente	345
<i>Movilidades iónicas</i>	345
1. Definición y valores de las movilidades	345
2. Relación entre conductividad equivalente y movilidad	347
3. Conductividad equivalente límite	348
4. Electrólisis e índices de transporte	350
<i>Medidas</i>	351
1. Medidas de conductividades	351
2. Medida de los índices de transporte	353
3. Medida directa de las movilidades	356
<i>Aplicaciones de la conductimetría</i>	358
1. Solubilidad de sales poco solubles	358
2. Grado de ionización de los electrólitos débiles	359
3. Valoraciones conductimétricas	359
<i>Complemento: valoración conductimétrica de un ácido moderadamente fuerte.</i>	361
1. Expresión de conductividad χ en función de x	362
2. Discusión	363
3. Aplicaciones	367
CAPÍTULO XVII. Potenciales de electrodo. Células galvánicas	369
<i>Generalidades</i>	369
1. Potenciales de electrodo	369
2. Células galvánicas	370
3. Concepto de reversibilidad	371

	Págs.
<i>Diversos tipos de electrodos</i>	371
1. Electrodos de 1. ^a especie	371
2. Electrodos de 2. ^a especie	373
3. Electrodos de oxidorreducción (Rédox), 3. ^a especie	375
<i>Células: consideraciones generales</i>	377
1. Funcionamiento; fuerza electromotriz	377
2. Potencial de unión	378
3. Escala de potenciales	380
<i>Células y magnitudes termodinámicas</i>	381
1. Variación de la entalpía libre	382
2. Coeficiente de temperatura de las células	386
3. Otras relaciones importantes	388
<i>Magnitudes termodinámicas de los iones</i>	390
1. Entalpías libres standard de los iones	390
2. Entropías standard	390
3. Aplicaciones	392
CAPÍTULO XVIII. — Medida de las actividades y sus aplicaciones	394
<i>Medida de las actividades</i>	394
1. Principio	394
2. Actividad del ion H ⁺	395
3. Estabilidad de los complejos	398
<i>Medida exacta de actividades y potenciales standard</i>	399
1. Actividades de los electrolitos	399
2. Actividad de los electrodos	402
3. Potencial standard de un electrodo atacable por el agua	404
<i>Producto de solubilidad y producto iónico</i>	405
1. Producto de solubilidad	405
2. Producto iónico	407
CAPÍTULO XIX. — Ácidos y bases	409
<i>Generalidades acerca de los ácidos y bases</i>	409
1. Teoría clásica	409
2. Teoría de Brönsted	411
3. Nuevas consideraciones sobre la hidrólisis	412
4. Curvas de valoración	414
<i>Valoración de un ácido con una base fuerte</i>	415
<i>Neutralización de un ácido débil</i>	416
1. Fórmula general	416
2. Casos particulares	417
3. Caso en que $0 < x < 1$	418
4. pK de ácidos fuertes	423
<i>Neutralización de diácidos</i>	425
1. Consideraciones generales	425
2. Aproximaciones	426

	Págs.
3. Determinación gráfica de K ₁ y K ₂	428
4. Caso en que el ion ácido está condensado	429
<i>Valoración de anfolitos</i>	431
1. Modo de disociación	431
2. Punto isoeléctrico	432
<i>Problemas: competición entre 2 ácidos débiles</i>	433
CAPÍTULO XX. — Ácidos y bases en medios no acuosos	438
<i>Comportamiento general</i>	438
1. Fuerza relativa de los ácidos y de las bases	438
2. Actividad protónica en los disolventes no acuosos	440
3. Límites de la actividad protónica	441
<i>Comparación de las constantes de disociación en el agua y en los disolventes</i>	442
1. Generalidades	442
2. Constante dieléctrica y fuerza de los ácidos	443
3. Fuerza ácida y actividad protónica	447
<i>La función de acidez</i>	449
1. Medida en medio no puramente acuoso	449
2. Aplicaciones de la función de acidez	452
<i>Valoraciones ácido-base</i>	453
1. Consideraciones sobre la escala ácido-base del disolvente	453
2. Valoraciones en medios no acuosos	455
CAPÍTULO XXI. — Reacciones de precipitación	457
<i>Tipos importantes de valoraciones</i>	457
1. Halogenuros de plata	457
2. Los hidróxidos	460
<i>Reacciones competitivas</i>	463
1. Generalidades	463
2. Precipitación de sulfuros metálicos	463
3. Disolución del cromato de plata; aplicaciones	467
4. Caso en 2 fases insolubles con catión (o anión) común	470
CAPÍTULO XXII. — Reacciones de oxidorreducción	473
<i>Valoraciones de oxidorreducción</i>	473
1. Principio	473
2. Cálculos	473
3. Caso de varios estados	476
<i>Potencial standard aparente</i>	477
1. Definición	477
2. Aplicación al sistema quinona-hidroquinona	478
<i>Estudio de la dismutación</i>	479
1. Potenciales rédox y grado de dismutación	479

	Págs.
2. Índice de potencial y grado de dismutación	481
3. Diagramas rédox	482
<i>Problema de repaso: oxidorreducción del yodo</i>	486
CAPÍTULO XXIII. — Los complejos	491
<i>Repaso de algunos conceptos</i>	491
1. Definiciones	491
2. Casos importantes	492
<i>Métodos de estudio de los complejos perfectos</i>	493
1. Medidas de conductividad	493
2. Crioscopia	494
3. Potenciometría	495
4. Medidas de solubilidad	500
5. Medidas de absorción luminosa	501
<i>Métodos sistemáticos de estudio</i>	503
1. Variaciones continuas	503
2. Disoluciones correspondientes	508
<i>Estudio de los complejos sucesivos</i>	510
1. Generalidades	510
2. Utilización de los resultados	511
3. Medidas de pZ y de $\bar{n}$	511
<i>Influencia de la formación de complejos sobre los potenciales rédox...</i>	514
<i>Ejercicio de repaso: valoración por precipitación y formación de complejo; estudio del cianuro de plata</i>	516
CAPÍTULO XXIV. — Polarización química	522
<i>Curvas de polarización</i>	522
1. Obtención	522
2. Estudio teórico	523
3. Curvas reales	527
<i>Electrodo de gotas de mercurio</i>	530
1. Ventajas y convenciones	530
2. Montaje	532
3. Aplicaciones analíticas	534
<i>Electrólisis y sus aplicaciones</i>	536
1. Repaso de algunos conceptos	536
2. Control de los potenciales durante la electrólisis	537
<i>Corrosión y pasividad</i>	541
1. Corrosión	541
2. Pasividad	542

CUARTA PARTE

FENÓMENOS DE SUPERFICIE

	Págs.
<i>Introducción general sobre fenómenos de superficie</i>	547
1. Tensión interfacial	547
2. Adsorción	548
3. Dispersiones	549
CAPÍTULO XXV. — Interacciones entre fases	551
<i>Propiedades correspondientes a las superficies de separación</i>	551
1. Algunas consecuencias de su curvatura	551
2. Condiciones de coexistencia de tres fases	553
3. Acotaciones sobre la tensión superficial	557
<i>Adsorción de gases por sólidos</i>	560
1. Los dos tipos de adsorción	560
2. Forma de las isothermas	562
3. Calor de adsorción	565
<i>Capas mononucleares</i>	567
1. Realización; métodos de estudio	567
2. Ecuación de estado de las capas mononucleares	568
<i>Adsorción de un cuerpo en disolución</i>	569
1. Adsorción de la interfase disolución-gas	569
2. Adsorción sobre un sólido	574
<i>Dispersiones</i>	575
1. Espumas	575
2. Emulsiones	576
3. Suspensiones. Coloides	578
4. Geles	582
CAPÍTULO XXVI. — Fenómenos eléctricos en las interfases sólido-líquido.	587
<i>Potencial electrocinético</i>	587
1. La doble capa	587
2. Consecuencias cinéticas	590
3. Electrocapilaridad	593
<i>Equilibrios de membranas «Donnan»</i>	596
1. Influencia de un ion no difusible	596
2. Consecuencias	597
<i>Cambiadores de iones</i>	600
1. Naturaleza y funcionamiento	600
2. Propiedades	601
3. Cambio sobre columna	603
4. Aplicaciones de los cambiadores de iones	605

	Págs.
CAPÍTULO XXVII. — Propiedades de las disoluciones coloidales	608
<i>Comportamiento óptico</i>	608
1. Comportamiento al microscopio	608
2. Difusión de la luz	609
<i>Comportamiento cinético</i>	611
1. Difusión	611
2. Viscosidad	612
3. Velocidad de sedimentación	619
4. Equilibrio de sedimentación	623
<i>Comportamiento eléctrico</i>	624
1. Medida de movibilidades electroforéticas	624
2. Conductividad	626
3. Empleo de la electroforesis	627
<i>Estudio de la estabilidad de los coloides</i>	629
1. Coagulación de los coloides liófilos	629
2. Estabilidad de los coloides colófilos	633
Índice alfabético	639

INTRODUCCIÓN*

La aparición de esta edición coincide con la de la nueva reforma en los planes de estudio que, en lo referente a la « química general », introduce dos novedades :

— A partir de ahora, esta ciencia se denomina « química física », lo que no supone ningún inconveniente (ni, desde luego, ninguna ventaja).

— El horario de clases de la asignatura (dentro del marco de la « Maîtrise » en Ciencias) ha sido notablemente abreviado, lo que nos parece grave.

Como el desarrollo de una enseñanza no depende (si se hace seriamente) de vientos pasajeros, no hemos cambiado la exposición del curso, aparte de las mejoras que nos han parecido indispensables.

Sin embargo, hemos aumentado la proporción de secciones en letra pequeña, cuyo estudio es menos urgente, debido precisamente a esta disminución en el número de clases.

Las mejoras que hemos querido aportar consisten en la simplificación y en la modificación de la exposición de algunos temas delicados (magnitudes molares parciales, actividad, números de transporte, por ejemplo). Además, los ejercicios o problemas, en vez de estar relegados al final de cada capítulo o del libro, donde no siempre se acierta a encontrarlos, se han introducido en el texto, en el sitio que a cada uno le corresponde.

Recordemos que, a lo largo del texto, las ecuaciones principales están numeradas con dos cifras, de las que la primera indica el capítulo ; así, por ejemplo (14,5) significa la ecuación 5 del capítulo XIV.

Igualmente, las citas a otras partes del libro se han hecho de manera sencilla : (V B 4 b) significa que hay que remitirse al capítulo V, precisamente a las secciones y subdivisiones indicadas por las otras letras y cifras.

*Esta introducción se refiere exclusivamente a los planes de estudio en Francia. (N. del T.)