

O VALOR DA PRESIÓN ESTÁNDAR RECOMENDADO POLA IUPAC E AS SÚAS IMPLICACIÓNS NA DIDÁCTICA DA QUÍMICA

ABELENDIA LAMEIRO, NATALIA

IES Terra de Soneira. Vimianzo

1. INTRODUCCIÓN

Desde 1982 a IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) recomenda para a presión estándar, p^\ominus ou p° , o valor de 10^5 Pa (=1 bar). Ata ese momento o valor habitualmente empregado era 101325 Pa (=1 atm).

A IUPAC recolle así mesmo o termo “normal” -por exemplo en expresións como *temperatura de ebulición normal*- para referirse ao valor da magnitude a unha presión de 101325 Pa (=1 atm).

Os conceptos de presión estándar e presión normal son confundidos en moitos libros de texto de secundaria e mesmo de nivel universitario publicados con posterioridade ao ano 1982.

Unha imprecisión frecuente é a de seguir asumindo como valor estándar da presión 1 atm no lugar de 1 bar. Pese a que ambos valores non son moi diferentes isto conleva a diferenzas non sempre desprezables cando se calculan por exemplo volumes de gases ou constantes de equilibrio termodinámicas.

2. VOLUME MOLAR DUN GAS IDEAL EN CONDICIÓNS ESTÁNDAR

A IUPAC define como condicións estándar para gases as correspondentes a unha temperatura de 273,15 K (0 °C) e unha presión de 10^5 Pa (1 bar).

Podemos calcular así o volume correspondente a 1 mol dun gas con comportamento ideal en condicións estándar substituíndo estes valores na ecuación de estado: $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$

$$10^5 \cdot V = 1 \cdot 8,314 \cdot 273,15 \rightarrow V = 0,0227\text{m}^3 \rightarrow V = 22,7\text{L}$$

Tal e como pode apreciarse este valor difire apreciablemente (1,3%) do que se obtén considerando como valor da presión 1 atm:

$$1 \cdot V = 1 \cdot 0,082 \cdot 273,15 \rightarrow V = 22,4\text{L}$$

Aínda que este último resultado podería entenderse como un volume “normal”, non é a presión

exercida pola atmosfera terrestre sobre o nivel do mar senón o máis achegado a este múltiplo decimal da unidade da presión no Sistema Internacional o valor establecido pola IUPAC nas condicións de referencia para gases.

3. VALOR ESTÁNDAR DAS FUNCIÓNS TERMODINÁMICAS

Os valores estándar das funcións termodinámicas e/ou das súas variacións están referidos ao estado estándar das substancias implicadas. Este estado está caracterizado segundo a IUPAC pola presión estándar (1 bar), a molalidade ou cantidade de concentración, pero non pola temperatura -aínda que xeralmente os valores tabulados corresponden á temperatura especificada de 298,15 K (25 °C)-. Os valores estándar diferéncianse tamén cun superíndice $^{\ominus}$ ou $^{\circ}$ (por exemplo: ΔH_r^{\ominus} , S° , ΔG_r^{\ominus}).

Obsérvase que algunhas táboas de datos de ΔH_r^{\ominus} , S° , ΔG_r^{\ominus} recollidas na bibliografía máis actual aínda están referidas, porén, ao valor de 1 atm. Incluso os autores que mencionan aquí 1 bar como presión de referencia (Petrucci et al, 2017) aclaran que os efectos do cambio no valor estándar da presión son moi pequenos, case sempre o suficiente pequenos como para ser desprezados.

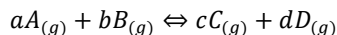
4. CONSTANTE DE EQUILIBRIO ESTÁNDAR OU TERMODINÁMICA

A IUPAC define a constante de equilibrio estándar ou termodinámica, K° ou simplemente K , a partir da expresión:

$$K^{\circ} = e^{-\frac{\Delta G_r^{\circ}}{R \cdot T}}$$

onde ΔG_r° é a enerxía de Gibbs de reacción estándar, R é a constante dos gases e T a temperatura termodinámica. Da anterior ecuación pode inferirse que K° é unha magnitude adimensional.

Para un equilibrio químico entre gases con comportamento ideal:



a constante de equilibrio estándar, K° , defínese en función das actividades -a actividade dun gas nunha mestura ideal é a relación da súa presión parcial e a presión estándar ($p^{\circ}=1$ bar)-:

$$K^{\circ} = \frac{\left(\frac{p_{C,eq}}{p^{\circ}}\right)^c \cdot \left(\frac{p_{D,eq}}{p^{\circ}}\right)^d}{\left(\frac{p_{A,eq}}{p^{\circ}}\right)^a \cdot \left(\frac{p_{B,eq}}{p^{\circ}}\right)^b}$$

Tal e como pode apreciarse a dimensionalidade da constante de equilibrio termodinámica esixe que as presións parciais dos gases que participan na reacción se expresen en bar. A introdución das presións parciais noutras unidades de uso frecuente como a atmosfera (atm) non conduce en xeral a un resultado adimensional.

A IUPAC define por outra banda o concepto xenérico de constante de equilibrio como unha cantidade que caracteriza o estado de equilibrio dunha reacción química e definido por unha expresión do tipo:

$$K_X = \prod_B x_B^{\nu_B}$$

onde ν_B é o número estequiométrico dun reactivo (negativo) ou produto (positivo) e x refírese a unha cantidade que pode ser o valor no equilibrio da presión, fugacidade, concentración molar, fracción molar, molalidade, actividade relativa ou actividade absoluta, definindo a constante de equilibrio baseada na presión, na fugacidade, na concentración, na fracción molar, na molalidade, na actividade relativa ou a constante de equilibrio estándar (denotada entón K°), respectivamente.

Desta forma pode definirse por exemplo a constante de equilibrio K_p :

$$K_p = \frac{p_{C,eq}^c \cdot p_{D,eq}^d}{p_{A,eq}^a \cdot p_{B,eq}^b}$$

como unha magnitude “experimental” (Quílez e Quílez, 2013, 2014) cuxa unidade dependerá das unidades nas que se expresen as presións parciais. Así, no caso habitual de que se expresen en atm as unidades de K_p serán $\text{atm}^{\Delta n}$ sendo $\Delta n = c + d - (a + b)$

A relación entre K° e K_p é polo tanto: $K^\circ = \frac{K_p}{(p^\circ)^{\Delta n}}$

No caso particular no que $\Delta n = 0$ (non existe variación no número de moles de reactivos a produtos) cúmprese que: $K^\circ = K_p$, sendo ambas constantes adimensionais. Pero se $\Delta n \neq 0$, ao ser $p^\circ = 1$ bar, os valores numéricos de K° e K_p só coincidirán se K_p se expresa en $\text{bar}^{\Delta n}$.

Dada a proximidade entre o valor do bar e a atm, cando K_p se expresa en $\text{atm}^{\Delta n}$ a diferenza entre o valor de K_p e K° -aínda que significativa en moitos casos- non adoita ser en xeral superior ao 5% (Quílez e Quílez, 2013).

De forma análoga pode definirse a constante de equilibrio “experimental” K_c :

$$K_c = \frac{c_{C,eq}^c \cdot c_{D,eq}^d}{c_{A,eq}^a \cdot c_{B,eq}^b}$$

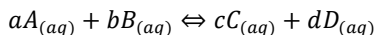
cuxas unidades dependerán das unidades nas que se exprese a concentración. Así no caso habitual de que se expresen en mol/L, as unidades de K_c serán: $(\text{mol/L})^{\Delta n}$.

Tendo en conta a relación que existe para un gas ideal entre a súa presión parcial e a concentración molar: $p_i = c_i \cdot R \cdot T$ podemos relacionar as constantes de equilibrio K_p e K_c :

$$K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n}$$

Como pode observarse as unidades nas que se exprese a constante R deberán ser coherentes coas de K_c e determinarán a súa vez as unidades de K_p . Así, se K_c se expresa en $(\text{mol/L})^{\Delta n}$ e queremos obter o valor de K_p en $\text{bar}^{\Delta n}$ (valor numérico coincidente co da constante de equilibrio estándar) debemos tomar: $R = 0,083 \text{ bar} \cdot \text{L}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ e se queremos obter K_p en $\text{atm}^{\Delta n}$ debemos tomar: $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L}/(\text{mol} \cdot \text{K})$.

Por outra banda, se consideramos unha reacción en equilibrio entre especies que se atopan nunha disolución líquida diluída -por exemplo acuosa-, as interaccións entre as partículas de soluto (moléculas ou ións) poden ser desprezadas de forma análoga a como acontecía coas moléculas nun gas ideal:



A presión do gas debe ser substituída aquí pola presión osmótica, Π , ou exceso de presión necesaria para manter o equilibrio osmótico entre a disolución e o disolvente puro separado por unha membrana permeable só ao disolvente.

$$\Pi_i = R \cdot T \cdot c_i$$

onde o subíndice “i” se refire ás moléculas, ións...etc de soluto movéndose individualmente, independentemente da súa natureza.

Sendo a magnitude para a que se establece o valor de referencia agora a concentración molar -e non a presión osmótica-, a actividade da cada especie na mestura ideal será igual á relación da súa concentración molar e a concentración molar de referencia:

$$a_i = \frac{\Pi_i}{\Pi^o} \rightarrow a_i = \frac{R \cdot T \cdot c_i}{R \cdot T \cdot c^o} \rightarrow a_i = \frac{c_i}{c^o}$$

A IUPAC define precisamente a concentración molar estándar como o valor elixido de referencia, denotado por c^o ou c° , e usualmente igual a 1 mol/dm³.

A constante de equilibrio termodinámica, K^o , resulta entón:

$$K^o = \frac{\left(\frac{c_{C,eq}}{c^o}\right)^c \cdot \left(\frac{c_{D,eq}}{c^o}\right)^d}{\left(\frac{c_{A,eq}}{c^o}\right)^a \cdot \left(\frac{c_{B,eq}}{c^o}\right)^b}$$

A relación entre K^o e K_c será: $K^o = \frac{K_c}{(c^o)^{\Delta n}}$, polo que considerando $c^o=1$ mol/L, cando $\Delta n \neq 0$ os valores numéricos de K^o e K_c só coincidirán se K_c se expresa en (mol/L) ^{Δn} .

5. FORZA ELECTROMOTRIZ ESTÁNDAR E POTENCIAL DE ELECTRODO ESTÁNDAR

De acordo coa IUPAC a forza electromotriz estándar é unha cantidade definida como:

$$E^o = -\frac{\Delta G_r^o}{n \cdot F} \rightarrow E^o = \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln K^o$$

onde ΔG_r^o é a enerxía de Gibbs estándar da reacción da célula na dirección na que a redución ocorre no electrodo do lado dereito do diagrama que representa a célula (“redución á dereita”), K^o a constante de equilibrio estándar para esta reacción, n é o número de carga, F a constante de Faraday, R a constante dos gases e T a temperatura termodinámica.

Asemade o potencial de electrodo estándar, E^o , é descrito pola IUPAC como o valor da fem estándar dunha célula onde o hidróxeno molecular a presión estándar é oxidado a protóns solvatados no electrodo do lado esquerdo.

Sen embargo, a principal bibliografía de referencia consultada segue basando os datos de E^o no antigo valor de 1 atm. Incluso os autores de libros de Química Xeral máis rigorosos no que se refire ao tratamento da presente cuestión (Petrucci et al, 2017) xustifican que a diferenza entre os valores de E^o definidos respecto ao antigo e o novo estándar de presión é tan pequena que os valores poden utilizarse indistintamente. Estes autores chegan a estimar mediante ecuacións que esta diferenza ronda a penas os 0,3 mV -valor que explican é normalmente menor que a precisión dos datos tabulados-.

6. CONCLUSIÓNS

Desde hai xa varias décadas o valor da presión estándar recomendado pola IUPAC é 1 bar. O uso do anterior valor, 1 atm, conduce a imprecisións en diferentes eidos da Química.

Así, o volume molar dun gas ideal en condicións estándar (0 °C e 1 bar) é lixeiramente maior que en condicións normais (0 °C e 1 atm).

É tamén importante diferenciar a constante de equilibrio termodinámica, K^o , que é adimensional fronte a outras posibles constantes “experimentais” que en xeral si teñen unidades. Algúns autores (Quílez e Quílez, 2013) mesmo propoñen introducir soamente estas últimas constantes en 2º Bacharelato, deixando a constante de equilibrio termodinámica para o nivel universitario.

O cambio de 1 atm a 1 bar no valor estándar da presión non parece implicar cambios apreciables nos valores estándar das funcións termodinámicas nin nos dos potenciais de electrodo estándar. Debería en todo caso aclararse aquí o novo valor da presión estándar e axustar na medida do posible as

condicións de medida experimental futuras a esta nova referencia.

7. REFERENCIAS

KUHN H., FÖRSTERLING H.-D. e WALDECK D. H. (2012). Principios de fisicoquímica. 2ª ed, Cengage Learning Editores: México.

PETRUCCI R. H. et al. (2017). Química General: Principios y aplicaciones modernas. 11ª ed. Pearson: Madrid.

QUÍLEZ-DÍAZ A. e QUÍLEZ-PARDO J. (2013). ¿Tiene(n) unidades la(s) constante(s) de equilibrio?. *Anales de Química* 109 (1), 34-37.

QUÍLEZ-DÍAZ A. e QUÍLEZ-PARDO J. (2014). Definición y cálculo de las constantes de equilibrio en los libros de texto de Química general preuniversitarios y universitarios. *Enseñanza de las Ciencias* 32(3), 187-203.

<https://iupac.org/who-we-are/>

<https://doi.org/10.1351/goldbook.S05921>

<https://doi.org/10.1351/goldbook.N04211>

<https://doi.org/10.1351/goldbook.S05910>

<https://doi.org/10.1351/goldbook.S05925>

<https://doi.org/10.1351/goldbook.S05915>

<https://doi.org/10.1351/goldbook.E02177>

<https://doi.org/10.1351/goldbook.S05909>

<https://doi.org/10.1351/goldbook.S05913>

<https://doi.org/10.1351/goldbook.S05912>