

EL ESTADO ESTÁNDAR SEGÚN LA IUPAC Y SU APLICACIÓN.

GASES	ENTALPÍA	ENTROPÍA	POTENCIAL
Estándar 1 bar (0,987 atm), 0 °C $V = 22,7 \text{ L (1 mol)}$ Referencia: gas ideal (partículas sin tamaño, no se consideran las interacciones entre las partículas).	Estándar 1 bar, $T = 25 \text{ °C}$ con H°_{elem} , $25 \text{ °C} = 0 \text{ KJ/mol}$ Referencia: elementos en su forma más estable a 1 bar y 25 °C , $\text{N}_2 (\text{g})$, $\text{Br}_2 (\text{l})$, $\text{I}_2 (\text{s}) \dots$ En Tablas $\Delta H^\circ_{\text{f sust}} = H^\circ_{\text{sust}}$, 25 °C (relativas)	Estándar 1 bar, $T \rightarrow 0 \text{ Kelvin } (-273 \text{ °C})$ con $S^\circ_{\text{sustancia}}$, $0 \text{ K} = 0 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ Referencia: sustancias en fase sólida o líquida (elementos o compuestos) En Tablas $S^\circ_{\text{sustancia}}$, 25 °C (absolutas)	Estándar $P^\circ = 1 \text{ bar}$, $C^\circ = 1 \text{ mol/L}$, $T = 25 \text{ °C}$, con $E^\circ \text{ H/H}_2 = 0,00 \text{ V}$ Referencia: $\text{H}^\circ/\text{H}_2$ Sólidos o líquidos puros, $a = 1$ Disolución diluida ideal $a = \gamma \cdot C/C^\circ$ con $\gamma = 1$ Gas ideal, $a = \phi \cdot X$ con $\phi = 1$ En Tablas $E^\circ \text{ Ox/Red}$, 25 °C (relativos)

CONDICIONES "NORMALES" O ESTÁNDAR:

Según el diccionario de la lengua española, **estándar** es una condición «que sirve como tipo, modelo, norma, patrón o referencia», mientras que **normal** atiende "a lo que, por su naturaleza, forma o magnitud, se ajusta a ciertas normas fijadas de antemano" (normalizado). Por tanto, ambos términos son sinónimos, aun así, algunos libros de texto prefieren usar este último adjetivo frente al anglicanismo estándar. También podemos leer incluso ambos términos en muchos de ellos, p. ej.: "un gas en condiciones normales" o "la entalpía estándar de reacción".

En adelante se utilizará el término *estándar* para guiar y facilitar el contexto de lo que aquí se expone.

Antes de 1982, la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) consideraba como estado estándar ("normal") un valor de presión de 1 atm (101325 Pa) y una temperatura de 0 °C (273,15 K). A partir de entonces, el convenio cambió a 1 bar (100000 Pa= 0,1 MPa= 0,987 atm) y 0 °C. Este cambio afectó, sobre todo, a los valores de entropía de los gases, ya que esta varía ligeramente con la presión y, por ende, al valor de energía de Gibbs ($G=H-TS$) como se analizará más adelante. Por ello, fue necesario adaptar los datos de las tablas termodinámicas al nuevo estado de referencia.

A continuación, analizaremos las condiciones estándar y estados de referencia en los siguientes contextos:

- Gases
- Parámetros termodinámicos: entalpía, entropía y energía de Gibbs
- Potencial de reducción

ESTADO ESTÁNDAR PARA GASES

A partir de 1982, según recomendación de la IUPAC, las condiciones estándar ("normales") de un gas se definen como sigue; $P^\circ = 1 \text{ bar}$ (0,987 atm) y $T = 273,15 \text{ K}$ (0 °C). Si sustituimos estos valores en el SI en $PV=nRT$, obtenemos un volumen de 22,7 L para un mol en condiciones estándar.

Ahora bien, cuando actualmente nos referimos al estado de un gas, con $P = 1 \text{ atm}$ y $T = 0 \text{ °C}$, lo que antes de 1982 se empleaba como "condiciones normales", en realidad solo estamos haciendo referencia a otro estado más del gas, solo que, a una P y T distintas a las del estado estándar, donde un mol de gas, en estas condiciones, según $PV=nRT$, ocupa un volumen de 22,4 L.

Asimismo, debemos evitar referirnos al estado de un gas, con $P = 1 \text{ atm}$ y $T = 298,15 \text{ K}$ (25 °C), como condiciones estándar, pues sería un error por la propia definición que establece la IUPAC.

La Ponencia de Química en Andalucía, con objeto de evitar posibles confusiones, no se referirá a estos estados como tal, sino que proporcionará los valores de presión y temperatura cuando la pregunta así lo requiera. Nota: hasta nueva orden.

PARÁMETROS TERMODINÁMICOS

Sobre las Tablas de Termodinámica:

El Instituto Nacional de Estándares y Tecnología (NIST por sus siglas en inglés, [National Institute of Standards and Technology](https://www.nist.gov/)), llamada entre 1901 y 1988 Oficina Nacional de Normas (NBS por sus siglas del inglés National Bureau of Standards), es una agencia de la Administración de Tecnología del Departamento de Comercio de los Estados Unidos. Este organismo proporciona a los científicos e ingenieros valores contrastados de propiedades termodinámicas de elementos y compuestos, a partir de los cuales, se pueden calcular valores de constantes de equilibrio y cambios de entalpía, entropía, energía de Gibbs, capacidades caloríficas, etc.

En 1965 se publicó *NBS Technical Note 270 "SELECTED VALUES OF CHEMICAL THERMODYNAMIC PROPERTIES"*, unas tablas de datos contrastados, articuladas en 8 volúmenes, pero cuyos valores estaban referidos a la presión de 1 atm (101325 Pa) y con datos de energía expresados en calorías (1 cal= 4,184 J).

En 1982, y con la recomendación de la IUPAC, se publicó una nueva edición con datos termodinámicos para más de 10000 sustancias, corrigiendo las condiciones estándar a la presión de 1 bar (de 1 atm a 0,987 atm) y los datos de energía al SI de unidades (en julios).

El NIST proporciona en su propia web el siguiente enlace para acceder libremente a este conjunto de tablas:

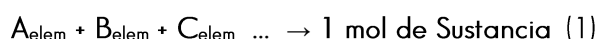
[The NBS Tables of Chemical Thermodynamic Properties](#)

ESTADO ESTÁNDAR PARA LA ENTALPÍA, $H = U + PV$

En el ámbito de las Ciencias, frecuentemente los científicos se enfrentan a la imposibilidad de medir valores absolutos de numerosos parámetros, ya sea debido a restricciones teóricas como a condiciones de medición inaccesibles, o bien, por la propia naturaleza del fenómeno tratado que no permita una mayor simplificación.

Por ejemplo, la entalpía H , en kilojulios/mol, de una sustancia, H_{sust} , esto es, la energía de $6,022... \times 10^{23}$ moléculas que constituyen una sustancia, tiene un valor relativo a un estado de referencia que, en este caso, se corresponde con la energía de los elementos químicos que la forman en su estado más estable, a P y T determinados (H_{elem}).

Por definición, el calor implicado en el proceso de formación (1) de un mol de una sustancia a partir de sus elementos está dado por la siguiente expresión: $\Delta H_f = H_{\text{sust}} - \sum \nu H_{\text{elem}}$



ΔH_f = Entalpía de formación de una de sustancia

$$Q_p = \Delta H_f = \text{Energía de la sustancia} - \text{Energía de todos los elementos}$$

Las leyes de la termodinámica solo permiten medir variaciones de H , U o S , pero no valores absolutos. En otras palabras, se puede calcular o medir experimentalmente la variación de H , o sea ΔH_f , pero no podemos acceder al valor absoluto de H_{sust} si no tenemos un valor de $\sum \nu H_{\text{elem}}$. Ahora bien, ¿por qué no tenemos el valor de H_{elem} ? El tratamiento cuántico solo permite aproximaciones matemáticas para calcular la energía de los átomos con dos electrones o más, pues la ecuación de onda de Schrödinger es irresoluble "de forma exacta" con el término de repulsión electrón-electrón, por lo que no se dispone del valor absoluto de la energía de un átomo. En consecuencia, tampoco tenemos acceso al valor absoluto de las energías de los elementos y, por convenio, esta se toma, finalmente, como cero, siendo $\sum \nu H_{\text{elem}} = 0$ cuando los elementos se encuentran en su forma más estable para unas condiciones de P y T elegidos.

Así pues, $\Delta H_f = H_{\text{sust}} - \sum \nu H_{\text{elem}}$ se convierte ahora en $\Delta H_f = H_{\text{sust}}$, esto es, el valor de $Q_p = \Delta H_f$, calculado u obtenido experimentalmente, equivale a la entalpía ("energía") de esa sustancia.

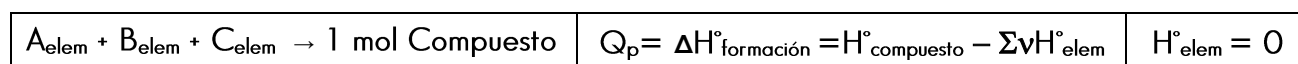
Por otro lado, se deben elegir unas condiciones determinadas para el procedimiento de medida, pues muchos valores se modifican, por ejemplo, al variar la presión, la temperatura o el volumen como se discutirá a continuación.

La entalpía estándar ("normal") de formación de una sustancia ΔH_f° (denotada con el superíndice de grado °) se mide a la presión de 1 bar y a la temperatura T . Esto es, el estado estándar se atribuye solamente al valor de presión, $P^\circ = 1 \text{ bar}$ (0,987 atm). Así, podemos referirnos al estado estándar con $P^\circ = 1 \text{ bar}$ y $T = 0^\circ \text{C}$, o $P^\circ = 1 \text{ bar}$ y $T = 30^\circ \text{C}$, etc. Por convenio se toma la de 25°C como temperatura de referencia.

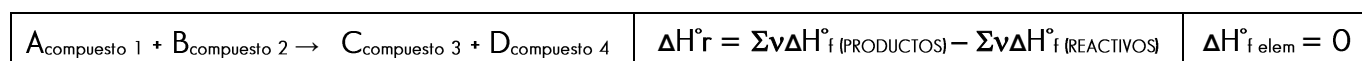
Por último, una vez determinadas las condiciones de medida, queda delimitar la **forma de referencia** (o fase de referencia) a P y T estándar. Para la medición de entalpías, las sustancias de referencia más convenientes son los *elementos puros* en su forma más estable y, por convenio, esta queda estandarizada (normalizada) a $T = 25^\circ \text{C}$ y $P^\circ = 1 \text{ bar}$, con $H_{\text{elem}}^\circ, 25^\circ \text{C}$ igual a cero.

Importante para Bachillerato:

Entalpía de formación de un mol de sustancia a partir de sus elementos en su forma estable (1 bar, 25°C)



Entalpía de reacción a partir de las entalpías de formación de los compuestos y elementos.



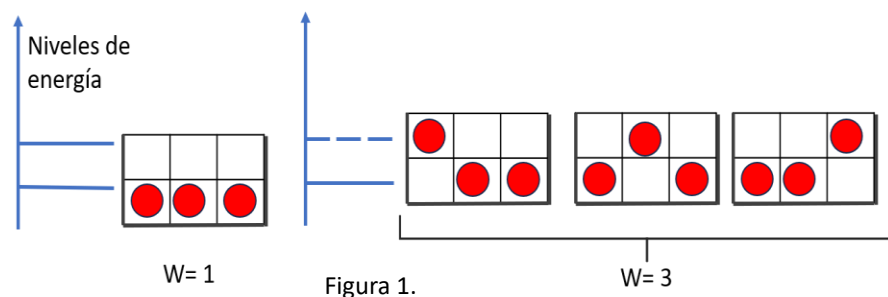
ESTADO ESTÁNDAR PARA LA ENTROPIA, $S = K \cdot \ln W$ (Boltzman)

Sobre la definición de entropía:

La entropía marca el grado de desorden de los átomos o moléculas que constituyen las sustancias. De modo simplificado, está asociada estadísticamente con el número de configuraciones posibles que tienen los átomos o moléculas para distribuirse en la red de un sólido o en el seno de un líquido. Su estado de referencia se elige como el elemento puro en su forma más estable condensada (**sólido o líquido**) a 1 bar y en el límite $T \rightarrow 0 \text{ K}$. En otras palabras, los átomos o moléculas de los sólidos o líquidos PUROS a la temperatura de cero kelvin tienen una "movilidad nula", lo que sugiere que el valor de S pueda ser cero. Sin embargo, la mecánica cuántica establece que incluso en el cero absoluto (0 K) las moléculas tienen una energía residual, denotada con E_0 , que se corresponde con el nivel de energía más bajo posible que estas moléculas ocupan en el cero absoluto. Pero entonces... ¿dónde está la incongruencia? La respuesta está en asociar erróneamente el estado de entropía con la movilidad o energía asociada al movimiento de las moléculas, pues para ello ya está la entalpía. La solución a ello se encuentra en el tercer principio de la termodinámica. Este establece que $S = k \cdot \ln W$, donde k es la constante de Boltzmann y W el **número de microestados posibles de energía ocupados** por los átomos o moléculas de una sustancia a la temperatura T . Para visualizar esto supongamos un sólido formado por una red de átomos, todos perfectamente colocados en sus posiciones, sin ningún tipo de defecto cristalino, es decir, no hay posibilidad de que un átomo esté colocado en otro lugar que no le corresponde. Bien, solo existe UNA única posibilidad para alcanzar este estado donde todos los átomos estén perfectamente ORDENADOS. Cualquier otra disposición implicaría un cierto grado de DESORDEN. Así pues, si W representa el nº de microestados posibles ocupados a la temperatura T , los átomos de nuestro ejemplo anterior, solo tienen un único microestado (formato o configuración) en el que colocarse debidamente ordenados, siendo $W=1$ y, en consecuencia, $S = k \cdot \ln W$ se anula, siendo S°_{0K} (1 bar y 0 kelvin) para una sustancia igual a cero, confirmando así la hipótesis de partida.

$$S^\circ(\text{elemento o compuesto}), 0K = 0 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$$

A medida que aumenta la temperatura, los átomos o moléculas de una sustancia tienen mayor probabilidad de posicionarse en otros lugares, siendo esta una configuración o microestado estadísticamente más favorable. Veamos esto con el siguiente ejemplo:



En su tumba está escrito $S = K \cdot \ln W$

En la **Figura 1** tenemos tres átomos que deberían colocarse en sus posiciones adecuadas (la parte inferior). Solo existe una única manera de poder hacerlo (un microestado, $W=1$) y está representada en la parte izquierda. Supongamos ahora que aumentamos la temperatura y uno de los átomos tiene energía suficiente como para colocarse en la fila reticular superior. Esta posibilidad puede darse también con los otros dos átomos. Se dice que este estado está triplemente degenerado o que la probabilidad de ocurrir es tres veces mayor. En este caso $W=3$, con lo que S ya no se anula.

En las tablas termodinámicas están tabulados los datos de entropías absolutas para los elementos y compuestos a la presión de 1 bar y $T = 298 \text{ K}$ (25°C), y se usan para calcular entropías de formación o entropías de reacción a partir de las entropías de las sustancias, sean estas elementos o compuestos.

Importante para Bachillerato:

Entropía de formación de un mol de sustancia a partir de sus elementos en su forma estable a 1 bar, 25°C .

$A_{\text{elem}} + B_{\text{elem}} + C_{\text{elem}} \rightarrow 1 \text{ mol Compuesto}$	$\Delta S^\circ_{\text{formación}} = S^\circ_{\text{compuesto}} - \sum \nu S^\circ_{\text{elem}}$	$S^\circ_{\text{elem}} \neq 0$
---	---	--------------------------------

Entropía de reacción a partir de las entropías absolutas de las sustancias a 1 bar, 25°C .

$A_{\text{compuesto 1}} + B_{\text{compuesto 2}} \rightarrow C_{\text{compuesto 3}} + D_{\text{compuesto 4}}$	$\Delta S^\circ_r = \sum \nu S^\circ(\text{PRODUCTOS}) - \sum \nu S^\circ(\text{REACTIVOS})$
---	--

Nota: el cambio de 1 atm a 1 bar (0,987 atm) supone sumar a los datos de entropías el siguiente valor:

$$S_2 - S_1 = S_{m,T,1\text{bar}} - S_{m,T,1\text{atm}} = R \cdot \ln(P_1/P_2) = 8,314 \text{ J/K} \cdot \text{mol} \cdot \ln 1/0,987 = 0,1094 \text{ J/mol} \cdot \text{K}.$$

ENERGÍA DE GIBBS, $G = H - TS$

Sobre el significado químico de la energía de Gibbs:

Este parámetro recibe también el nombre de *potencial químico* y se asocia con la **fuerza química impulsora** de una molécula para reaccionar. En otras palabras, determina la capacidad que tienen las moléculas de una sustancia para transformarse en productos (en relación al equilibrio químico) o de moverse desde una fase a otra, por ejemplo, del líquido al vapor (en relación al equilibrio de fase). Así pues, al realizar un balance de "las ganas que tienen de reaccionar" todas las moléculas, tanto las de reactivos como las de productos, para una reacción del tipo $A + B \rightarrow C + D$, resulta en consecuencia el sentido en el que ocurrirá dicha reacción, es decir, la espontaneidad de la misma. La reacción alcanzará el equilibrio cuando "las ganas de transformarse" a un lado y a otro de la ecuación química sean las mismas. En términos cinéticos, las velocidades de reacción directa e inversa alcanzan el mismo valor y no se observan cambios en los valores de las concentraciones de las sustancias implicadas en el equilibrio.

Relaciones encontradas a partir de $G = H - TS$ (conocida como función de Gibbs)

1- Cálculo de la energía de Gibbs de un elemento, en condiciones estándar (1 bar y 25 °C).

$$G^{\circ}_{\text{elem, 298 K}} = H^{\circ}_{\text{elem, 298 K}} - TS^{\circ}_{\text{elem, 298 K}} = -TS^{\circ}_{\text{elem, 298 K}} \quad (\text{a partir de entropías tabuladas a 25 °C})$$

2- Cálculo de la energía de Gibbs de formación de un compuesto (también aparece directamente en las tablas).

$$a) \Delta G^{\circ}_f = G^{\circ}_{\text{compuesto}} - \sum \nu G^{\circ}_{\text{elem, 298 K}} \quad (\text{no suele utilizarse ya que } G^{\circ}_{\text{compuesto}} \text{ no aparece en las tablas})$$

$$b) \Delta G^{\circ}_f = \Delta H^{\circ}_f - T\Delta S^{\circ}_f \quad (\text{a partir de datos de entalpías y entropías de formación a 25 °C})$$

Importante para Bachillerato:

Para el cálculo de la energía de Gibbs de una reacción (1 bar 25 °C) tenemos dos alternativas:

$$1) \Delta G^{\circ}_{\text{reacción}} = \sum \nu \Delta G^{\circ}_f (\text{PRODUCTOS}) - \sum \nu \Delta G^{\circ}_f (\text{REACTIVOS}) \quad (\text{productos y reactivos tabulados, con } \Delta G^{\circ}_f (\text{ELEMENTO}) = 0)$$

$$2) \Delta G^{\circ}_{\text{reacción}} = \Delta H^{\circ}_r - T\Delta S^{\circ}_r$$

siendo $\Delta H^{\circ}_r = \sum \nu \Delta H^{\circ}_f (\text{PRODUCTOS}) - \sum \nu \Delta H^{\circ}_f (\text{REACTIVOS})$ (valores **relativos** de entalpías de formación tabulados) y

siendo $\Delta S^{\circ}_r = \sum \nu S^{\circ} (\text{PRODUCTOS}) - \sum \nu S^{\circ} (\text{REACTIVOS})$ (valores **absolutos** de entalpías de las sustancias tabulados)

NBS TABLES OF CHEMICAL THERMODYNAMIC PROPERTIES

2-61

Table 15:Se

SELENIUM (Prepared 1964)

Table 15:Se

Substance Formula and Description				0 K	298.15 K (25°C) and 0.1 MPa (1 bar)				
				$\Delta_f H_0^\circ$ kJ mol ⁻¹	$\Delta_f H^\circ$	$\Delta_f G^\circ$ kJ mol ⁻¹	$H^\circ - H_0^\circ$	S° J mol ⁻¹ K ⁻¹	C_p
Se	hexagonal, black monoclinic, red	cr	78.9600	0	0	0	5.519	42.442	25.363
		cr2	78.9600	—	6.7	—	—	—	—
		vit	78.9600	—	5.0	—	—	—	—
		g	78.9600	226.40	227.07	187.03	6.199	176.72	20.820
Se ⁺		g	78.9600	1167.34	1174.20	—	6.197	—	—
Se ²⁻		ao	78.9600	—	—	129.3	—	—	—
Se ²⁺		g	78.9600	3211.6	3224.6	—	6.197	—	—
Se ³⁺		g	78.9600	6185.2	6204.5	—	6.197	—	—
Se ⁴⁺		g	78.9600	10328.6	10354.1	—	6.197	—	—
Se ⁵⁺		g	78.9600	16920.	16949.	—	6.197	—	—
Se ₂		g	157.9200	147.53	146.0	96.2	9.519	252.0	35.40
Se ₆		g	473.7600	—	164.0	—	—	—	—
SeO		g	94.9594	54.4	53.35	26.80	8.820	234.0	31.25
SeO ₂		cr	110.9588	—	-225.35	—	—	—	—
		aq	110.9588	—	-221.63	—	—	—	—

POTENCIAL ESTÁNDAR DE REDUCCIÓN, E°

Sobre el significado químico del potencial de reducción estándar:

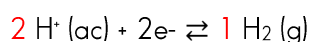
Este parámetro está asociado con las "ganas" o capacidad que tiene una especie química de reducirse, es decir, de disminuir su estado de oxidación, p. ej.; desde 3+ hasta 1+, ganando electrones. Así, cuanto mayor sea su valor, mayor será su facilidad para reducirse y, por lo tanto, de retirar electrones de otras especies, las cuales son oxidadas al aumentar su estado de oxidación (mayor poder oxidante de la especie que se reduce).

Para este parámetro se conocen los siguientes conceptos:

a) **Potencial estándar de reducción** (SHE, del inglés Standard Hydrogen Electrode)

b) **Potencial normal de reducción** (NHE, del inglés Normal Hydrogen Electrode)

Veamos a continuación las condiciones establecidas para ambas situaciones tomando como ejemplo el electrodo de platino de la **Figura 2** sobre el que se burbujea hidrógeno gas en una disolución de HCl. Las especies implicadas en la semirreacción de reducción son H₂ (gas) y H⁺ (ac).



La ecuación de Nernst establece la relación del potencial de reducción con las concentraciones de las especies:

$$E = E^\circ - 0,059 \cdot \ln Q \quad (\text{a } 25^\circ\text{C})$$

siendo Q el cociente entre las actividades (a_i) de los productos y reactivos elevados a sus respectivos coeficientes, también conocida como ley de acción de masas:

$$Q = \frac{a_{\text{H}_2}^1}{a_{\text{H}^+(\text{ac})}^2}$$

Para simplificar el contexto, nos referiremos a la actividad de una sustancia (a_i) como la concentración efectiva que está participando "realmente" en la reacción de equilibrio.

Empezaremos con el primer término, la **actividad de un gas**, la cual está dada por su fugacidad f_i,

$$a_i = f_i / P^\circ = \varphi_i \cdot X_i = \varphi_i \cdot P_i / P^\circ$$

f_i = fugacidad; P° = presión total establecida como estado de referencia estándar, 1 bar.

ϕ_i = coeficiente de fugacidad del gas (sin interacciones entre las moléculas toma el valor de la unidad)

X_i = fracción molar del gas a la presión P_i

En relación al coeficiente de fugacidad, este señala la interacción entre las moléculas del gas. En el estado estándar se considera un comportamiento ideal del gas con una presión de 1 bar y a 298 K. En consecuencia, no hay interacciones entre las moléculas de H₂, siendo ϕ = 1 y P_i = 1 bar. Según a_i = ϕ_i · P_i / P° la actividad de un gas en condiciones estándar (1 bar, sin interacciones) equivale a la unidad, a = 1.

Queda ahora el tratamiento del segundo término, la **actividad de una especie en disolución**, dada por:

$$a_i = \gamma_i \cdot C_i / C^\circ$$

γ_i = coeficiente de actividad (γ_i = 1, sin interacciones entre las especies disueltas, pero sí con el disolvente)

C_i = concentración molar de la sustancia i

C° = concentración molar de referencia, 1 M.

El coeficiente de actividad señala las interacciones entre las especies disueltas en el seno de un líquido. Se aproxima a la unidad cuando no se consideran estas interacciones, esto es, en el límite de dilución infinita. Así pues, para una concentración [H⁺] = 1 M, y un coeficiente γ = 1, la actividad es, de nuevo, la unidad, a = 1.

En conclusión, para el electrodo de H₂ (1 bar, gas ideal) y una concentración de H⁺ 1 M (diluída ideal), el valor de Q es igual a la unidad (con ln Q = 0) y E = E°. Por convenio, en condiciones estándar, se toma para el electrodo de hidrógeno un valor de E° = 0 voltios. Así, la tendencia a ganar o perder electrones de las demás especies se medirá o se comparará en relación a este par redox H⁺/H₂.

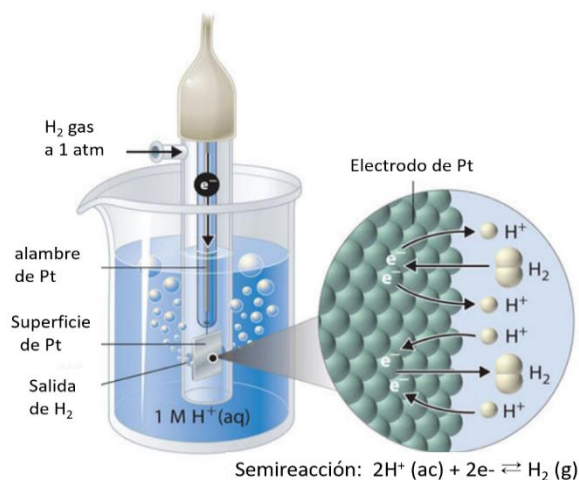


Figura 2.

La **serie electroquímica** recoge un listado de potenciales de reducción $E^{\circ}_{\text{Ox/Red}}$ (léase forma oxidada/forma reducida) de pares redox en condiciones estándar (en el sentido de la reducción) y ordenados de mayor a menor capacidad para reducirse (de mayor a menor poder oxidante).

Condiciones estándar para el potencial redox:

Para especies en disolución (diluida ideal), 1 mol/L a 25 °C y 1 bar, $a = \gamma \cdot C / C^{\circ}$, con $\gamma = 1$ y $C^{\circ} = 1 \text{ mol/L}$

Para gases, 1 bar, 25 °C, comportamiento ideal, $a = \phi \cdot X$ con $\phi = 1$

Por último, veamos ahora el estudio del electrodo NORMAL de hidrógeno (NHE). En este caso, las interacciones entre las especies disueltas son tenidas en cuenta, por lo que la actividad de la especie H^+ en disolución es distinta a la unidad, ya que $\gamma \neq 1$ con $C = 1 \text{ M}$ y $C^{\circ} = 1 \text{ M}$. Recuerda que $a_i = \gamma_i \cdot C_i / C^{\circ}$. Por tanto, será necesario determinar antes el valor de γ .

Podemos medir este **coeficiente de actividad** γ_i según la ley simplificada **Debye-Hückel**: $\log \gamma_i = -A \cdot z^2 \cdot \sqrt{I}$ donde I es la **fuerza iónica** del medio ($I = \frac{1}{2} \sum C_i \cdot z_i^2$) y A una constante (0,512). Para evitar un tratamiento más extenso, partiremos directamente del valor de este coeficiente para cuando $[\text{HCl}] = 1 \text{ M}$, siendo este $\gamma = 0,8$.

$$a_i = \gamma_i \cdot C_i / C^{\circ} = 0,8 \cdot C_i / C^{\circ}$$

El resultado de la actividad es "0,8 x 1 mol/L", es decir, la concentración efectiva de H^+ en disolución es inferior a 1 M. La explicación tiene lugar en "los pares iónicos formados" entre H^+ y Cl^- ("las mencionadas interacciones entre las especies en disolución"), en otras palabras, no todos los iones H^+ están rodeados de moléculas de disolvente y pueden formar pares iónicos $\text{H}^+ \cdots \text{Cl}^-$, resultando así una menor concentración (la efectiva) de iones H^+ disueltos.

Si sustituimos los valores correspondientes en la ecuación de Nernst con $P_i = 1 \text{ bar}$; $[\text{H}^+] = 1 \text{ M}$; $\gamma = 0,8$,

$$E_{\text{NHE}} = E_{\text{SHE}}^{\circ} - 0,059 \log \frac{\left(\frac{P_i}{1 \text{ bar}}\right)^1}{\left(\gamma \cdot \frac{[\text{H}^+]}{1 \text{ M}}\right)^2} = 0,00 \text{ V} - 0,059 \log \frac{\left(\frac{1 \text{ bar}}{1 \text{ bar}}\right)^1}{\left(0,8 \cdot \frac{1 \text{ M}}{1 \text{ M}}\right)^2} = 5,71 \times 10^{-3} \text{ V} = 5,71 \text{ mV}$$

En resumen, para H^+/H_2 ,

El potencial estándar es 0,00V por convenio (sin considerar las interacciones)

El potencial normal es 5,71 mV. (con interacciones)

Referencias:

[1] Ira N. Levine, *Fisicoquímica*, McGraw-Hill, Quinta edición, Vol 1 y 2, 2004.

[2] J. Am. Chem. Soc. 1913, 35, 847-871.

[3] J. Chem. Educ. 1973, 50, 604.

[4] Janiel J. Reed (1989), The NBS Tables of Chemical Thermodynamic Properties: Selected Values for Inorganic and C1 and C2 Organic Substances in SI Units, National Institute of Standards and Technology, <https://doi.org/10.18434/M32124> (Accessed 2023).

[5] Wagman, D. D., Evans, W. H., Parker, V. B., Schumm, R. H., Halow, I., Bailey, S. M., & Nuttall, R. L. (1989). Erratum: The NBS tables of chemical thermodynamic properties. Selected values for inorganic and C1 and C2 organic substances in SI units [J. Phys. Chem. Ref. Data 11, Suppl. 2 (1982)]. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 18(4), 1807-1812. doi:10.1063/1.555845.

GASES	ENTALPÍA
Estándar 1 bar (0,987 atm), 0 °C $V = 22,7 \text{ L (1 mol)}$ Referencia: gas ideal (partículas sin tamaño, no se consideran las interacciones entre las partículas).	Estándar 1 bar, $T = 25 \text{ °C}$ con $H^\circ_{\text{elem}, 25 \text{ °C}} = 0 \text{ KJ/mol}$ Referencia: elementos en su forma más estable a 1 bar y 25 °C, $\text{N}_2 (\text{g})$, $\text{Br}_2 (\text{l})$, $\text{I}_2 (\text{s})$... En Tablas $\Delta H^\circ_{\text{f sust}} = H^\circ_{\text{sust}, 25 \text{ °C (relativas)}}$
ENTROPÍA	POTENCIAL
Estándar 1 bar, $T \rightarrow 0 \text{ Kelvin } (-273 \text{ °C})$ con $S^\circ_{\text{sustancia}, 0 \text{ K}} = 0 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ Referencia: sustancias en fase sólida o líquida (elementos o compuestos) En Tablas $S^\circ_{\text{sustancia}, 25 \text{ °C (absolutas)}}$	Estándar $P^\circ = 1 \text{ bar}$, $C^\circ = 1 \text{ mol/L}$, $T = 25 \text{ °C}$, con $E^\circ \text{ H/H}_2 = 0,00 \text{ V}$ Referencia: H°/H_2 Sólidos o líquidos puros, $a = 1$ Disolución diluida ideal $a = \gamma \cdot C/C^\circ$ con $\gamma = 1$ Gas ideal, $a = \phi \cdot X$ con $\phi = 1$ En Tablas $E^\circ \text{ Ox/Red}, 25 \text{ °C (relativos)}$