

# REVERSIBILIDAD Y ESPONTANEIDAD, UNA VISIÓN INTERDISCIPLINAR DESDE LO COMPLEJO

**Andrés Alvarez**

Instituto de Profesores Artigas, Montevideo/Uruguay.  
aav1020@gmail.com

## Resumen

*Se presenta una secuencia de trabajo en Físicoquímica para la formación docente, con un enfoque interdisciplinar, haciendo énfasis en los obstáculos epistemológicos y didácticos que surgen en el tratamiento de la temática. Se contextualiza los contenidos en el marco de la práctica docente del formador y se recomiendan posibles estrategias y evaluaciones con el fin de superar los obstáculos planteados. Se desarrolla inicialmente contenidos básicos como proceso y equilibrio termodinámico con el fin de abordar con rigurosidad el concepto de reversibilidad y su condición de ideal, así como la inclusión del entorno para su correcta interpretación. Se discute la forma de representación de un proceso reversible en un diagrama P-V y las dificultades que surgen acerca de este aspecto en la bibliografía habitualmente recomendada para los cursos de Físicoquímica. El concepto de entropía se introduce desde la Termodinámica Clásica, discutiendo los posibles conflictos que surgen en el estudiante tanto en la utilización de más de un enfoque en la bibliografía, así como con el concepto de espontaneidad y la polisemia del término en el lenguaje cotidiano. Se vincula el segundo principio de la Termodinámica con la posibilidad de predecir la evolución de un sistema físicoquímico, discutiendo las limitaciones para su aplicación desde el punto de vista del propio sistema y el control de los cambios en el entorno. Finalmente se introducen las funciones de estado que permiten, en ciertas condiciones, definir criterios de espontaneidad basados en propiedades del sistema solamente, haciendo especial hincapié en la energía libre de Gibbs y el potencial químico, debido a su*

*directa relación con los cambios fisicoquímicos estudiados en los cursos de formación de un profesor de Química.*

**Palabras clave:** espontaneidad; reversibilidad; interdisciplinar; complejo; docente.

## 1. Una visión interdisciplinar dentro del paradigma de lo complejo

Se tiende a pensar lo complejo como aquello más dificultoso, ya sea de aprender o de enseñar. Sin embargo, el término en este caso se utiliza en el sentido original de la palabra del latín *complexus*: “lo que está tejido junto”, es decir, aquello que se compone de diversos elementos relacionados estrechamente. La organización del conocimiento implica operaciones de unión y de separación continuamente, convirtiéndose en un proceso circular, cíclico, del análisis a la síntesis y viceversa. La propia enseñanza privilegia la separación en detrimento de la unión. Esto conlleva a que la acumulación sin relaciones vinculares entre los conocimientos prevalece sobre la organización del conocimiento en forma integral (Morin, 2007).

Es entonces que la complejidad, entendida de esta forma, significa un desafío al momento de la formación de profesores, requiriendo un enfoque pluridisciplinar por parte del docente. No obstante, existe una tendencia, al menos en el accionar del cuerpo docente, a la transposición de saberes disociados, parcelados, sin aparente relación entre disciplinas, generando en el futuro profesor conocimientos compartimentados que como futuros formadores reproducen el mismo efecto continuo sobre sus estudiantes de enseñanza media.

La disciplina tiende naturalmente a la autonomía por medio de la delimitación de sus fronteras, por el manejo de un lenguaje propio, técnicas o teoría. Como tal posee su propia historia y peso específico, lo que conlleva su propia existencia al riesgo de una hiper especialización, percibiendo el objeto de la disciplina como autosuficiente, sin vínculo con objetos de otras disciplinas, aislándose de esta forma de los problemas que la enlazan a otras disciplinas. La disciplina se convierte en ocasiones en un medio de castigar al que se aventura en el terreno que el especialista considera de su propiedad. El planteo no es contra la disciplina per se, sino todo lo contrario. Se debe, a partir de la propia disciplina, revisar el conocimiento y vincularlo continuamente con otros saberes, fomentando la formación continua del docente y el trabajo en conjunto de los mismos, favoreciendo el aprendizaje del futuro formador.

A su vez, el término formación utilizado antes posee connotaciones de moldeado y conformación, ignorando que la misión final del formador de formadores debe ser despertar, provocar e incentivar la autonomía del pensamiento del futuro profesor. Parafraseando a Juan de Mairena, personaje ficticio creado por Antonio Machado, la finalidad de la formación en cualquier nivel, mucho más en la de un profesor, debe ser la de repensar el pensamiento, desaprender lo aprendido y dudar de la propia duda. Esto es, generar condiciones propicias para que el estudiante adquiera una aptitud general para plantear y analizar problemas y principios organizadores que le permitan vincular los saberes, dándole sentido a los mismos (Morin, 2007).

Uno de los grandes desafíos del formador de formadores es favorecer la integración de la información como materia prima que el conocimiento debe dominar, resultando este último revisable por el pensamiento de forma continua. Es de vital importancia que el estudiante de formación docente adopte al pensamiento como capital máspreciado para sí mismo y para con su futura profesión. Es entonces donde la estrategia del docente al momento del proceso de enseñanza se vuelve crucial en el posible aprendizaje del estudiante. La estrategia debe buscar juntar información y verificarla en la medida de lo posible para adaptarse en función de esta a la realidad del aula. Toda enseñanza tradicional tiende al programa, en tanto que la realidad compleja cada vez más solicita la estrategia y si es posible la serendipia. Esto conlleva un cambio de concepción sobre la enseñanza con el fin de prepararse para la duda continua, el conflicto y los obstáculos didácticos o epistemológicos que a menudo se presentan.

Se plantea la necesidad de realizar una progresión a través de saltos informacionales que incluyan una variable didáctica, favoreciendo el aprendizaje continuo y revisable, pasando de una concepción a otra a través de procesos particulares, simples, para luego sí ir a la complejidad del cambio estructurante. El concepto de obstáculo epistemológico introducido por *Bachelard* se refiere a un conocimiento del que al estudiante le cuesta deshacerse (Marzábal et al., 2014) debido a que resulta funcional y brinda ventajas en un ámbito, pero se revela falso e inadaptado en un ámbito nuevo o más amplio (Brousseau, 2007). La idea de obstáculo está relacionada con la de concepción, pero se considera más fuerte que esta, ya que no se trata solamente de que los alumnos piensen de forma diferente y que se pueda identificar su lógica alternativa, sino de que existe la necesidad de mantener ese sistema de pensamiento. Se puede sostener que el obstáculo presenta un carácter más general y transversal que la concepción, en profundidad, la explica y la estabiliza.

El conocimiento nuevo muchas veces no se establece “a partir” del anterior sino contra él, utiliza otros puntos de vista, otros métodos. En oportunidades no desacredita fácilmente al conocimiento anterior, sino que compite con el mismo, generando el conflicto en el estudiante. Por tanto, será necesario considerar diversas etapas de trabajo; localización, fisuración y superación (Astolfi, 1994). La localización consiste en tomar conciencia de las propias representaciones, que en gran parte son implícitas, expresando y explicitando modelos interpretativos que en un colectivo a menudo no coinciden. La fisuración del obstáculo se produce cuando se manifiesta una desestabilización conceptual, el mencionado conflicto cognitivo, es decir, la oposición entre puntos de vista o enfoques como motor fundamental del progreso y la reforma del pensamiento. La superación del obstáculo concluye con un modelo explicativo alternativo, interiorizado de forma de activar nuevas herramientas, que se irán consolidando y revisando en la medida en que funcionen o no en contextos nuevos.

En los modelos de aprendizaje constructivistas (que no son uniformes), el error adquiere el estatus de indicador de tareas intelectuales que el estudiante va resolviendo y de los obstáculos con que se enfrenta su pensamiento. Esto hizo decir a Michel Sanner: “En pedagogía, si se quiere que la noción de obstáculo epistemológico sea operativa, no basta con reconocer el derecho al error, sino que se debe emprender el camino del conocimiento real del error” (Astolfi, 2004).

La temática elegida cobra mayor importancia en este contexto, ya que una de las fortalezas generales de la Fisicoquímica, a ser explotada por el docente, se encuentra en su metodología de trabajo. En este caso se propone una metodología de continuo revisionismo conceptual y de estrecho relacionamiento interdisciplinar, desde un enfoque de la Termodinámica Clásica, favoreciendo el proceso formativo integral del futuro docente, no compartimentado y contextualizado para su propia labor. Se torna además crucial en la comprensión de contenidos conceptuales y metodológicos que abordará en su práctica, adquiriendo mayor relevancia la superación de los obstáculos para el correcto tratamiento del tema, permitiendo identificar aspectos esenciales que requiere un proceso químico o físico para ser posible. El futuro formador debe fundamentar sólidamente los criterios que son posibles utilizar para esto, recurriendo a desarrollos claros y argumentos que no provienen de una sola disciplina, así como diferenciar a los procesos posibles de los viables.

## 2. Tejiendo la complejidad. Estrategias y evaluación

### 2.1 Proceso termodinámico

Se define como el “método de operación mediante el cual se realiza un cambio de estado” (Castellán, 1987). Esto implica establecer o conocer el propio cambio de estado (es decir las propiedades que definen el estado inicial y final del sistema), la frontera del sistema, los efectos producidos en el entorno a través de esta y finalmente la trayectoria del cambio. Se trata del paso desde un estado de equilibrio inicial a otro estado de equilibrio final. El concepto de equilibrio al que se refiere incluye tres tipos de equilibrio; equilibrio mecánico (fuerzas aplicadas e internas equilibradas, no hay aceleración del sistema o turbulencia en el mismo), equilibrio térmico (no varía la temperatura de dos sistemas en contacto térmico) y equilibrio químico o material (no hay reacciones químicas globales o transporte de materia neta). Por tanto, si un sistema está en equilibrio, sus propiedades permanecen constantes con el tiempo.

Es clave que el estudiante relacione el concepto de equilibrio termodinámico con los parámetros físicos que lo determinan, es decir, fuerzas aplicadas e internas equilibradas (primera Ley de Newton), temperatura constante (principio cero de la termodinámica) y composición constante (no hay transporte neto de materia ni se produce una reacción química).

### 2.2 Proceso cuasiestático y reversibilidad

Se usa el término cuasiestático para “describir procesos que se llevan a cabo con la lentitud suficiente como para que el sistema pase a través de una sucesión continua de estados de equilibrio” (Resnick, 1993).

Teóricamente se trata de variar infinitesimalmente alguna variable para producir el cambio de estado de tal forma que cada nuevo estado alcanzado sea de equilibrio. Como la variación es infinitesimal, el sistema se aleja del equilibrio en una cantidad también infinitesimal, alcanzando un nuevo estado de equilibrio. La velocidad de cambio de las variables macroscópicas es entonces despreciable, el sistema va desde el estado inicial al final a través de una sucesión de estados de equilibrio internos.

De esta forma es posible determinar, en cada nuevo estado de equilibrio alcanzado, las propiedades macroscópicas que lo definen y conocer exactamente la trayectoria (secuencia de estados intermedios) seguida por el sistema durante

el cambio de estado a través de este tipo de proceso. En termodinámica todo cambio infinitesimal debe representar una variación muy pequeña respecto a la magnitud en sí (por un cambio en volumen casi despreciable respecto al volumen del sistema) pero mayor que el efecto producido por el comportamiento de algunas moléculas. Esto es una forma de ilustrar que las coordenadas termodinámicas son coordenadas macroscópicas (Zemansky, 1986). En la práctica se puede aproximar un proceso real a estas condiciones, realizando variaciones muy pequeñas en alguna de las variables en cada etapa del proceso, esperando en cada caso que se estabilice el sistema para poder medir y/o determinar las propiedades de estado (Tipler, 1995). Puesto que para poder aproximarse a este tipo de proceso ha de esperarse un tiempo prolongado, en la práctica será extremadamente lento conseguirlo.

“Un proceso reversible es aquel donde el sistema está siempre infinitesimalmente próximo al equilibrio y un cambio infinitesimal en las condiciones puede hacer volver al sistema y su entorno a sus estados iniciales” (Levine, 1981). Es imprescindible destacar la importancia de la inclusión del entorno para definir correctamente este tipo de procesos. “El sistema se encuentra en equilibrio con el medio si al realizar cambios infinitesimales de las condiciones en direcciones opuestas se producen cambios de estado de signo contrario” (Atkins, 1999).

A diferencia entonces del proceso cuasiestático, el cambio diferencial puede realizarse en el sistema o en el entorno, ya que ambos deben encontrarse siempre en equilibrio. Cualquier cambio infinitesimal en el sistema o en el entorno puede lograr que el sistema regrese por la trayectoria (se invierte la misma) de forma de que se repitan exactamente los mismos estados de equilibrio que forman parte de esta. Si un sistema experimenta un cambio de estado mediante una trayectoria específica regresando luego a su estado inicial mediante la misma trayectoria, pero en sentido inverso, mientras el entorno también retorna a su estado inicial, se dirá entonces que el proceso en ambas direcciones es reversible (Castellán, 1987).

Un ejemplo de proceso reversible puede ser un sistema constituido por agua líquida en equilibrio con su vapor, rodeadas las fases por un reservorio térmico que mantiene la temperatura de equilibrio constante. Un cambio infinitesimal de temperatura produce un pequeño aumento o descenso de la cantidad de agua en fase líquida y el efecto contrario en la cantidad de vapor. Por tanto, fluctuaciones infinitesimales en la variable que dirige el proceso,  $T$ , dan lugar a las correspondientes variaciones en la composición del sistema. Pero un cambio infinitesimal opuesto produce una inversión en la dirección el proceso, alcan-

zando tanto la fase líquida como su vapor el mismo estado inicial, es decir, la misma composición a la misma temperatura (Engel, 2007).

Surgen entonces condiciones necesarias para que un proceso sea reversible: no debe realizarse trabajo por rozamiento, fuerzas viscosas u otras fuerzas disipativas, no debe existir conducción de calor debido a una diferencia de temperatura finita y el proceso debe ser cuasiestático. Como es evidente no es posible realizar un proceso reversible, estos no son reales sino ideales, muy útiles para determinar la variación de todas aquellas funciones de estado para un sistema. Resultan muy importantes ya que los efectos de trabajo asociados son máximos o mínimos, es decir, límites en cada caso. Los procesos reales mientras tanto ocurren siempre en forma irreversible. Todo aquel proceso termodinámico que no cumpla con lo descrito antes para un proceso reversible será entonces irreversible. Es importante destacar que el sistema no evolucionará a través de sucesivos estados de equilibrio por lo que no será posible dar una descripción termodinámica del estado del mismo durante dicho proceso. Es decir, el sistema no poseerá propiedades bien definidas en toda su trayectoria, haciendo esto imposible describir completamente todos los estados intermedios de la misma.

Se debe diferenciar un proceso cuasiestático de uno reversible. Es por esto que se plantean desarrollados en forma secuencial, comenzando con el primero (menos restrictivo ya que el equilibrio se establece de forma interna solamente) y luego marcando claramente la inclusión del entorno en el planteo del proceso reversible. El proceso cuasiestático puede vincularse con formas de trabajo conocidas por el estudiante en los cursos de física básicos, lo que puede facilitar la comprensión. Por ejemplo, puede realizarse una analogía con el trabajo realizado de forma cuasiestática para definir la diferencia de potencial en un campo eléctrico.

En cuanto al proceso reversible, es fundamental hacer hincapié en la utilidad del mismo, a partir de la idea de que muchas de las variables con las que se trabajan en termodinámica son funciones de estado, por lo que será posible determinar su variación de forma más sencilla. Es esencial retomar el concepto de función de punto y de trayectoria aquí, para que el estudiante comprenda la relación entre estas y el tipo de proceso que se plantea. Cobra vital importancia destacar el significado de un integral de línea, central para el cálculo del trabajo, no con el fin de que el estudiante utilice la herramienta en toda situación, sino de que comprenda la importancia de conocer todos los puntos de la trayectoria y el significado que esto adquiere al representar un gráfico P-V. La diferenciación clara entre ambos tipos de procesos (cuasiestático y reversible) se encuentra esta-

blecida de forma explícita más asiduamente en la bibliografía específica de física por lo se sugiere recomendar al estudiante su lectura.

En la bibliografía consultada, que coincide en gran parte con la recomendada en el programa de la asignatura Fisicoquímica I de formación docente (también en libros de física o termodinámica), aparecen a menudo problemas o ejemplos de procesos irreversibles representados en un diagrama P-V mediante una línea de trazo constante. Se observan representados de esta forma, que indica sucesión de estados de equilibrio, cambios de estado no reversibles, por ejemplo, una expansión adiabática contra una presión constante de oposición. Esto se transforma en general en obstáculo para el aprendizaje del concepto de reversibilidad, por lo que debe trabajarse especialmente en el aula.

En estos casos se recomienda primero generar el conflicto en el estudiante, la duda y discutir en el aula cómo proceder. La forma correcta de representarlos es indicar solamente el estado inicial y final del sistema, donde las funciones de punto tienen valores conocidos, estados de equilibrio al fin. De esta forma, se reafirma lo tratado anteriormente sobre los procesos reversibles y es posible destacar la ventaja de esta idealización para futuras determinaciones.

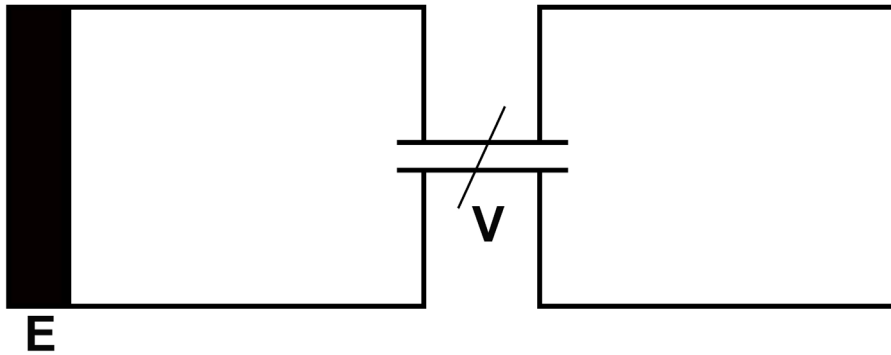
Adicionalmente se discute la relación con un diagrama de fases  $P$ - $T$  para una sustancia pura, que forman parte de cursos anteriores de Química General en la formación de profesores, para nuevamente insistir en que allí sí las líneas a representar son continuas por tratarse de estados de equilibrio. Se recomienda especialmente esta estrategia porque puede favorecer la contextualización del proceso reversible en aspectos mayormente conocidos por el estudiante.

Se propone como actividad de discusión y resolución grupal en el aula, una situación problema que relaciona todos los conceptos termodinámicos abordado en el tratamiento del primer principio e incluye los obstáculos desarrollados acerca de la reversibilidad o no de un proceso.

Situación problema. El dispositivo de la figura 1 cuenta con paredes aislantes, incluido el émbolo de cierre E que divide el volumen total a la mitad. Inicialmente, estado 1, el recinto de la derecha está vacío y la válvula V cerrada, mientras que en el recinto de la izquierda hay 20,0l de un gas ideal ( $C_v = 20,0$  J/mol K) a 1,00atm de presión y una temperatura de 25,0°C. Por desplazamiento del émbolo se comprime reversiblemente el gas hasta reducir su volumen inicial a la mitad, estado 2, bloqueándose enseguida émbolo para asegurar su inmovilidad. Una vez alcanzado este estado se abre la válvula V hasta que el sistema se estabilice, estado 3, despreciándose el volumen del conducto que comunica los recintos. Finalmente, anulando el carácter aislante de las paredes, se suministra

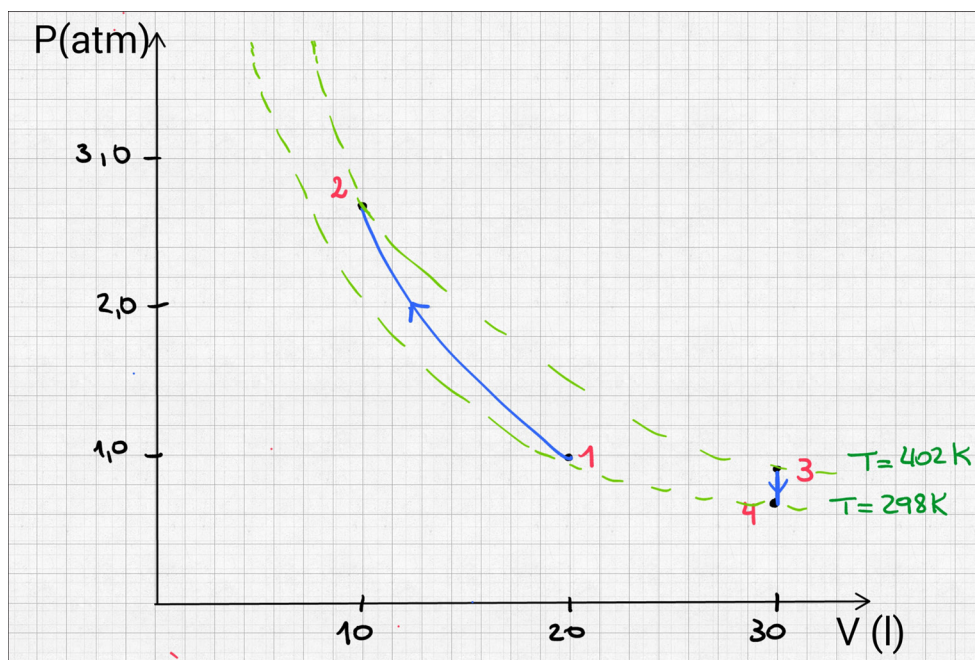


o elimina reversiblemente el calor necesario para que el gas retorne a su temperatura inicial.



Representa en un diagrama P-V de la forma más fidedigna posible los cambios de estado sucesivos experimentados por el gas, justificando todo lo que creas necesario.

Se evalúa al estudiante durante la resolución conjunta del problema permitiendo analizar la metodología aplicada en el planteamiento de la situación. Debe identificar estados de equilibrio, la irreversibilidad del proceso intermedio, demostrar manejo fluido de la ecuación de estado de gas ideal y de la aplicación de cálculos simples. El nudo del problema es el proceso irreversible intermedio, para el cual será imposible representar la trayectoria y el alumno deberá solamente identificar el estado inicial y el final, indicando estos en el diagrama P-V. Tanto el calor como el trabajo realizado es nulo, por lo que deberá relacionar esto con el hecho de que se trata de un gas ideal, resultando la temperatura final igual a la inicial en el proceso, esto a partir del primer principio y la condición de función de estado de la energía interna. Esto le permitirá deducir que la temperatura de los estados 2 y 3 es la misma, siendo posible la determinación del estado 2 por completo aplicando las ecuaciones de Poisson para dicho cambio de estado, por tratarse de un proceso adiabático reversible. Finalmente debe percibir que el último proceso se realiza a volumen constante y la temperatura final coincide con la inicial del problema, pero no así el volumen, por lo que no se trata de un proceso cíclico (ver figura 2) hecho que a primera vista puede ser lo que sospeche el estudiante provocando nuevamente el conflicto en la representación del estado final en el diagrama a realizar.



## 2.3 Entropía y espontaneidad

“Las transformaciones irreversibles son cambios reales, naturales o espontáneos.” (Castellán, 1987). La primera ley de la termodinámica predice que en cualquier cambio de estado que se lleve a cabo la energía total del sistema y el entorno (universo) se mantiene constante. No predice dicha ley cuál de los infinitos procesos para llevar a cabo ese cambio de estado es posible y cuál no lo es.

La dirección de un cambio espontáneo es aquella en la cual no debe realizarse un trabajo externo durante la trayectoria para que el mismo se produzca. Todo proceso espontáneo entonces será irreversible. El segundo principio de la termodinámica puede enunciarse utilizando una función de estado denominada entropía. Se demuestra que para cualquier proceso cíclico que ocurra en forma reversible, la cantidad por la que dicha cantidad puede ser definida como la variación de una función de estado, denominada entropía (Castellán, 1987, págs. 174-176).

Se define un cambio de entropía, no una entropía absoluta, al igual que en la primera ley se define un cambio en la energía interna, no siendo posible determinar un valor absoluto. Con la introducción del tercer principio de la termo-

dinámica se establece una forma de expresar la entropía estándar asignándole a un estado particular de la sustancia el valor de  $S = 0$ . Al tratarse de una función de estado puede determinarse utilizando una trayectoria totalmente reversible, aunque el cambio de estado no lo sea, siendo esto clave para poder calcularla en procesos reales. Como consecuencia inmediata y teniendo en cuenta que en un sistema aislado no existe intercambio de calor, la variación de entropía en un proceso reversible para este tipo de sistemas es nula. Se introduce entonces la denominada desigualdad de Clausius  $dS >_{\text{irrev}}$ . (Castellán, 1987, pág. 177), requerimiento esencial para procesos reales que indica que la entropía del universo tiende siempre a aumentar. Entonces, para un sistema aislado, la desigualdad de Clausius determina que el cambio de entropía, en caso de que el proceso sea irreversible, debe ser positivo.

Si se amplía la determinación del cambio de entropía de un sistema al mismo y su entorno ( $\Delta S_{\text{sist}} + \Delta S_{\text{ent}}$ ) obteniendo entonces el cambio en la entropía del universo ( $\Delta S_{\text{univ}}$ ) y tomando en cuenta que el universo como tal es un sistema aislado, se enuncia el segundo principio de la termodinámica en su forma más general en términos de la entropía: en cualquier proceso termodinámico, la entropía del universo permanece constante o aumenta. La igualdad solo es válida para procesos reversibles, es decir, para procesos donde el universo permanece en equilibrio, ideales. Mientras tanto en procesos reales, espontáneos, la entropía del mismo no puede disminuir, se alcanza un nuevo estado de equilibrio cuando la entropía es máxima. Este es por tanto el primer criterio de espontaneidad y equilibrio, expresado como:  $\Delta S_{\text{universo}}$ .

El cambio de entropía explica por qué los sistemas evolucionan con el tiempo en la forma que lo hacen. Si durante un cambio de estado la entropía disminuye para un sistema, seguro que en el entorno se produce un cambio positivo de la misma que compensa el anterior de forma que la variación total es positiva; la variación de entropía muestra el sentido de la “flecha del tiempo” (Resnick, 1993).

Es importante resaltar que el segundo principio solamente se puede aplicar a un sistema formado por un gran número de partículas (Glasstone, 1979) ya que las coordenadas termodinámicas son determinables de forma macroscópica y la entropía es función de dichas variables. A partir de consideraciones que no forman parte de la termodinámica clásica sino de la mecánica estadística se puede deducir que la cantidad microscópica relacionada con la entropía (como la temperatura se relaciona con la energía cinética promedio de las partículas) es la probabilidad relativa de las diversas maneras de distribuir las partículas del

sistema. El aumento de entropía que se produce en un cambio irreversible se relaciona directamente con la evolución de un estado de probabilidad menor hacia otro de probabilidad mayor.

Debe discutirse la necesidad de contar con herramientas para predecir si un cambio de estado determinado es o no posible, más allá del intercambio energético estudiado en la primera parte del curso. Exponer ejemplos de procesos exotérmicos y endotérmicos, donde el sistema realice o destruya trabajo y analizar si estos son procesos posibles o no desde los conocimientos previos de los estudiantes.

Antes del abordaje riguroso del segundo principio de la termodinámica discutir con los estudiantes el concepto de espontaneidad, impulsada mediante una búsqueda bibliográfica conjunta que permita visualizar correctamente el significado del término, más allá de acepciones cotidianas que en general aparecen en el aula al trabajarlo. Resulta importante detenerse en esta concepción, reforzando la idea de que tal como se emplea en termodinámica no se le debe dar un significado demasiado amplio. Implica solamente que el cambio de estado es posible pero no incluye la variable tiempo en ningún momento (Castellán, 1987). Introducir la posibilidad de estudiar el tiempo requerido para que un sistema alcance un estado de equilibrio en un cambio de estado y relacionar esto con los conocimientos previos del estudiante, así como con el curso posterior de Físicoquímica.

La abstracción que conlleva comprender el concepto de entropía resulta una dificultad en sí misma para el aprendizaje del estudiante. Dedicar tiempo y esfuerzo al mismo para el acercamiento de los mismos al significado del término se torna fundamental en este caso. Lo inmediato a definirla debe ser insistir sobre su condición de función de estado, clave para realizar luego la determinación de la variación de entropía en procesos irreversibles, a pesar de que la aparición de la función calor tiende a confundir al tratarse de una función de línea.

También resulta importante introducir el concepto de “pozo térmico” o “reserva de calor” como un sistema que absorbe o libera calor de forma reversible para cualquier proceso, en la determinación de la variación de entropía del entorno y posteriormente del universo. Debe insistirse que para aplicar el criterio de espontaneidad basado en la entropía resulta necesario determinar la variación de la misma en el sistema y su entorno, excepto en los casos en que el sistema permanece aislado.

Suele relacionarse la entropía con una medida del desorden molecular de un sistema (Atkins 1999) pero se debe ser claro en que esta es una interpretación y

no profundizar demasiado en esta acepción, ya que si bien puede ser útil para la comprensión del concepto también tiende a confundir dos modelos explicativos, uno macroscópico como la termodinámica clásica y el sub microscópico de la mecánica estadística.

El primer obstáculo que surge es el propio concepto de espontaneidad y la relación inmediata con el tiempo necesario para que ocurra un proceso que surge en numerosas ocasiones. Por ejemplo, en la bibliografía consultada aparece la siguiente frase:

*“Se usa la denominación no natural para indicar el tiempo de muchas vidas humanas, es decir que esas transformaciones no ocurren en la práctica. En contraste, los procesos inversos...son transformaciones naturales, también llamadas procesos espontáneos”* (Engel, 2007). Como ya fue mencionado, debe resaltarse la no inclusión del tiempo dentro de las variables termodinámicas.

Como recomendación para contextualizar el concepto, pueden mencionarse ejemplos de proceso químicos espontáneos, pero cinéticamente impedidos, de forma de vincular con los aspectos cinéticos de forma simple y esclarecedora. Adicionalmente, trabajar con el diagrama de fases del Carbono para ejemplificar este hecho y mencionar el concepto de fase metaestable, que es abordado a posteriori en el curso.

El uso repetido en el lenguaje cotidiano del término entropía, se puede notar en muy diversas temáticas, puede aportar aspectos negativos a la hora de la correcta comprensión del término. Por otro lado, como fue mencionado anteriormente, la superposición de modelos explicativos diferentes debe ser discutida en el aula para favorecer la postura crítica del estudiante ante el estudio de cualquier temática, comenzando siempre por preguntarse en qué modelo basa el aprendizaje de un concepto. Puede relacionarse este cambio de modelo explicativo relacionando esto con la diferencia entre la física newtoniana en Física (abordada en cursos anteriores por el futuro profesor) y la relativista. Esto brinda al estudiante un vínculo claro, con la idea base de utilizar el modelo más conveniente a la situación analizada y refuerza la concepción de que ninguno de los enfoques posibles a realizar es erróneo, simplemente debe centrar su atención en cuál es el más adecuado para el sistema estudiado.

Se recomienda con el fin de reforzar las ideas anteriores dos lecturas, en ambos casos se explicita la necesidad de un cambio de modelo para brindar una explicación corpuscular al concepto de entropía: Siguen fragmentos de dichas lecturas recomendadas: *“la entropía originalmente se formuló como un concepto útil en termodinámica. Sin embargo, su importancia creció conforme el campo de*

*la mecánica estadística se desarrolló...*” (Serway, 2008). “*La discusión que sigue se basa en la imagen molecular de la materia; por tanto, las ideas y resultados de esta sección no son parte de la termodinámica clásica, sino que pertenecen a la mecánica estadística*” (Levine, 1981)

En cuanto al cálculo de la variación de la entropía, base del primer criterio de espontaneidad que se trabaja en el curso, se recomienda enfatizar en la forma de determinar la misma para un proceso irreversible (principal obstáculo de cálculo que al que se enfrenta el estudiante) para lo cual resulta útil “*para hallar el cambio de entropía para una trayectoria irreversible entre dos estados de equilibrio, debe hallarse el proceso reversible que une a los mismos estados y calcular la variación de entropía usando...*” (Resnick, 1993). Es importante aplicar el cálculo a distintos procesos para el sistema de forma tal de relacionar luego con su entorno al mismo y aplicar así el criterio de espontaneidad de forma correcta. Con este fin se recomienda especialmente determinar variaciones de entropía para sistemas que sufren cambios de fase, contextualizado para un futuro profesor de Química y abordado en cursos anteriores.

Nuevamente se propone la resolución grupal de una situación problemática, en este caso algo más simple pero que integra los conocimientos trabajados.

Situación problema. Se mezclan en un recipiente, que puede considerarse aislado, dos muestras distintas de agua. La primera de ellas de 3,00kg se encuentra a 18,0°C mientras que, para la otra muestra de 9,00kg la temperatura es de 72,0°C. Determina el estado final del sistema conformado y explica por qué el cambio producido fue espontáneo a partir del segundo principio en su enunciado de la entropía, incluyendo cálculos en tu fundamentación. ¿Cuál o cuáles de tus respuestas se modifican si el recipiente no resulta adiabático?

Se espera que el estudiante sea capaz de aplicar el concepto de equilibrio, comprendiendo que el mismo se alcanza cuando no hay flujo de calor, haciendo posible esto determinar el estado final del sistema estableciendo la condición de temperatura constante. Como dificultad agregada debe establecer a su conveniencia el sistema para que le sea posible determinarlo, pudiendo inferir que el mismo es aislado, lo que hace posible justificar la espontaneidad del cambio ocurrido.

$$\begin{aligned} \text{Determinación del estado final del sistema: } Q_{\text{lib. H}_2\text{O}} &= - Q_{\text{abs. H}_2\text{O}} \\ \rightarrow 3mc_e(T-72,0^\circ\text{C}) &= - mc_e(T-18,0^\circ\text{C}) \rightarrow 3T - 216^\circ\text{C} = -T + 18^\circ\text{C} \rightarrow T = \\ &234^\circ\text{C}/4 = 58,5^\circ\text{C} \end{aligned}$$

A partir del estado final puede determinarse el cambio de entropía para sistema y entorno (ambas muestras de agua) calculando la variación de entropía

del universo como la suma de las anteriores, justificando la espontaneidad del proceso a partir del segundo principio, tomando en cuenta el carácter de aislante del recipiente. Al quitarle luego esta condición al recipiente, se debe incluir en la discusión al entorno fuera del mismo, por lo que se evalúa que el estudiante reconozca la imposibilidad de determinar las condiciones finales del sistema, la condición de pozo térmico del ambiente y que no será posible justificar mediante cálculo la espontaneidad del nuevo proceso.

## 2.4 Las energías de Helmholtz y Gibbs, y el potencial químico, criterios de espontaneidad basados en el sistema

La entropía resulta esencial para estudiar si un proceso es o no espontáneo, pero para esto es preciso analizar las variaciones que tienen lugar en el sistema y su entorno. Es posible, a partir de conceptos desarrollados anteriormente, el primer principio de la termodinámica y herramientas de cálculo apropiadas, deducir otros criterios de espontaneidad en términos de las funciones de estado del sistema.

Para esto se considera un sistema cerrado en equilibrio térmico con el entorno, que no realice ningún tipo de trabajo adicional al de expansión y a partir de la desigualdad de Clausius se obtienen expresiones que solamente dependen de las propiedades de estado para definir la espontaneidad de procesos a presión y volumen constante.

Se definen dos magnitudes termodinámicas  $A$  y  $G$  dependientes de las propiedades del sistema, funciones de estado entonces, la energía de Helmholtz o función trabajo y la energía de Gibbs o energía libre de Gibbs. Relacionando las magnitudes anteriores y la desigualdad de Clausius, se obtienen los criterios de espontaneidad y equilibrio (debido a que los procesos reversibles implican una sucesión de estados de equilibrio) siguientes: (a  $T$  y  $V$  constantes) y (a  $T$  y  $P$  constantes).

Es importante destacar al igual que se hizo con la entropía que  $A$  y  $G$  son funciones de estado, por tanto, si se conoce la forma de determinarlas para un cambio de estado cualquiera mediante un proceso reversible, el valor numérico de la variación de cada una de estas no será distinto para el mismo cambio de estado llevado a cabo de forma irreversible.

Si solamente se aplica la restricción de que la temperatura sea constante la variación en la función trabajo muestra el trabajo máximo obtenido en un cambio de estado isotérmico e incluye todas las formas de trabajo producidas. Por



otro lado, la variación en la energía libre en un cambio de estado a presión y temperatura constantes, indica el  $W$  adicional máximo que produce dicha modificación. En general se utiliza el término de trabajo “útil” para dicho trabajo adicional, de ahí que aparece el nombre de energía “libre”. De los varios criterios de espontaneidad que surgen (se plantean otros en la bibliografía) en general se utilizan más los relacionados con la energía libre de Gibbs, simplemente porque la mayor parte de procesos químicos o de cambio de fase cumplen con las restricciones marcadas antes.

Si bien los criterios de espontaneidad anteriores son de gran utilidad, se originan a partir de restringir a un sistema cerrado el estudio de los cambios de estado posibles. Si la composición varía durante un intercambio de materia con el medio (sistema abierto), debido a una reacción química que se produzca de forma no reversible o a un transporte de materia en las interfases del sistema, debe introducirse algún criterio adicional para determinar la dirección espontánea de un proceso  $p$ .

Se define entonces el potencial químico  $\mu_i$ ; la mención al nombre “potencial” se puede comprender suponiendo que el potencial químico para la especie  $i$  tiene los valores en la región 1 y en la región 2 de una mezcla dada (donde no ocurre un proceso químico), con. Si se transporta una cantidad  $dn$  de la especie  $i$  de la región 1 a la región 2, a  $T$  y  $P$  constantes, el cambio neto en  $G$  es negativo, por lo que el proceso descrito será espontáneo. El transporte ocurrirá espontáneamente desde la región de alto potencial químico a la de menor potencial químico (Engel, 2007). En el momento que el potencial químico sea uniforme en la mezcla, cesará el transporte de materia ya que se alcanzará una situación de equilibrio,  $dG = 0$  en dicha situación. Se establece entonces un nuevo criterio de equilibrio y espontaneidad, basado en el concepto de potencial químico.

En caso de tratarse de un proceso químico se debe tener en cuenta que los  $dn_i$  son los que resultan de la reacción química que se produce, por lo que no son independientes entre sí ya que las sustancias reaccionan en proporciones estequiométricas. Como se desarrolló anteriormente la variación de energía libre de Gibbs se relaciona directamente con el trabajo adicional máximo que puede producirse en un cambio de estado. Por tanto, puede realizarse trabajo distinto al de expansión variando la composición de un sistema, como sucede por ejemplo en una pila electroquímica.

Es recomendable antes de introducir las energías de Gibbs y Helmholtz discutir nuevamente, retomando de lo trabajado en relación a la entropía, la importancia de poder encontrar alguna forma de predecir si un proceso es o no



posible a partir de variables del sistema (menos complicadas al momento de controlarlas) y no incluir de esta forma el entorno (menos controlable en general). Al mismo tiempo es saludable hacer énfasis que esto resulta más provechoso para predecir la espontaneidad de procesos químicos ya que durante los mismos se producen intercambios de calor (no se trata de sistemas aislados) siendo imposible entonces aplicar el criterio de la entropía ya visto sin estudiar el entorno a dicho sistema.

Relacionando nuevamente lo complejo del conocimiento, la necesidad del vínculo real entre las partes del mismo y la interdisciplinariedad, es importante remarcar el nexo entre la variación de la energía de Gibbs y el trabajo máximo, de forma de comprender mejor aún el concepto de espontaneidad. Aclarar entonces en el aula que, si dicha variación  $\Delta G$  es negativa, su magnitud es el máximo trabajo útil que se puede obtener del proceso (a T y P constantes) mientras que, si  $\Delta G$  es positiva, su magnitud expresa el mínimo trabajo que debe ser proporcionado para realizar el proceso inverso. Aquí es interesante con el fin de contextualizar estas ideas, relacionarlas con el funcionamiento de una pila recargable, donde ambos procesos se ven reflejados, aclarando que las cantidades de trabajo determinadas de esta forma siempre son los límites superiores o inferiores según corresponda.

En el mismo sentido de contextualización de los contenidos en la formación de formadores, se recomienda utilizar ejemplos de procesos químicos espontáneos siempre (debido a la combinación de signos de la variación de entalpía y entropía) y no espontáneos, así como la dependencia de la temperatura para otras combinaciones posibles. Esto es algo usual en la enseñanza media, por lo que es importante un manejo fluido por parte del estudiante. Además, se aprovecha la ocasión para revisar el concepto de equilibrio químico desde una nueva perspectiva, contenido abordado en cursos anteriores en formación docente y también objetivo de enseñanza para los que los futuros profesores de educación secundaria.

Se recomienda enfatizar en que para el caso de sistemas donde la composición no es constante, debe ser ampliada la ecuación fundamental de Gibbs introduciendo un nuevo término que incluya la transferencia de materia, desarrollado esto anteriormente. De esta forma se resalta la conveniencia de definir una nueva variable también de estado, llamada potencial químico, con el fin de expresar de forma más simple un nuevo criterio de espontaneidad y equilibrio para este tipo de procesos. Es conveniente al inicio del tratamiento limitarse a sustancias puras, para facilitar la comprensión de la idea de fondo, resultando un buen ejemplo

comparar potenciales químicos en cambios de fase, situaciones de equilibrio de fase y luego sí ampliarlo para procesos químicos donde se incluya la situación de equilibrio. Nuevamente es interesante marcar la relación del concepto, a partir de su terminología incluso, con los tratados en cursos básicos de física durante la formación del profesor. Se marca al estudiante la similitud entre el potencial químico y el criterio asociado a un proceso espontáneo con el flujo de carga en un campo eléctrico debido a una diferencia de potencial o el flujo de masa en una región debido a una diferencia de potencial gravitatorio. Puede resultar importante esta analogía en la comprensión del concepto ya que son situaciones estudiadas tanto en secundaria como en formación docente, facilitando de esta forma la revisión continua de contenidos que forman una estructura más profunda del pensamiento y la superación del obstáculo que el concepto en sí mismo conlleva.

Se proponen tres situaciones diferentes a resolver y discutir, pudiendo realizarse estas en forma grupal o individual.

Situación 1. Determina  $\Delta G$  para el proceso:

$\text{CH}_3\text{OH} (l, 64^\circ\text{C}, 1,0\text{atm}) \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} (g, 64^\circ\text{C}, 0,5\text{atm})$ . Datos: la temperatura de ebullición normal del  $\text{CH}_3\text{OH}$  es  $64^\circ\text{C}$ . Explica las aproximaciones que realices.

Resolución. Se separa el cambio de estado en dos etapas, primero la vaporización del líquido a P y T constantes y luego la expansión del vapor. La primera etapa se trata de un cambio de fase, por lo que la variación de energía libre en esas condiciones será nula. Se supone que el vapor se comporta de forma ideal en la segunda etapa, durante la expansión a temperatura constante del mismo:

$$\rightarrow dG = dG_{\text{vap.}} + dG_{\text{exp.}} = 0 + (Vdp - SdT) = nRT dp/P \rightarrow \Delta G = nRT \ln(P_2/P_1) = -1,9\text{kJ}$$

Permite evaluar la comprensión de G como función de estado ya que el estudiante debe idear una trayectoria para el cambio de estado, revisando además la relación entre un equilibrio de fases y la variación de energía libre.

Situación 2. Discute si la espontaneidad del cambio químico:  $\text{N}_2\text{O}(g) + 3/2\text{O}_2(g) \rightarrow 2\text{NO}_2(g)$  a presión normal depende o no de la temperatura a la que se lleve a cabo y en caso de que la respuesta sea positiva indica en qué condiciones lo será. Supone que  $\Delta H$  y  $\Delta S$  son constantes con la temperatura.

Resolución. A partir de tablas de magnitudes termodinámicas se determinan  $\Delta H^\circ$  y  $\Delta S^\circ$  para el cambio químico planteado, resultando ambas de igual signo, por lo que la espontaneidad del mismo dependerá de la temperatura. Se supone

luego que ambas magnitudes determinadas son constantes con la temperatura y se calcula la temperatura límite a la cual el proceso resulta espontáneo.

$$\Delta H^{\circ}_R = 2\Delta H^{\circ}_f \text{NO}_{2(g)} - \Delta H^{\circ}_f \text{N}_2\text{O}_{(g)} \text{ y } \Delta S^{\circ}_R = 2S^{\circ} \text{NO}_{2(g)} - (S^{\circ} \text{N}_2\text{O}_{(g)} + 3/2 S^{\circ} \text{O}_{2(g)})$$

$$\Delta G^{\circ}_R = \Delta H^{\circ}_R - T\Delta S^{\circ}_R \text{ y } \Delta H^{\circ}_R < 0 ; \Delta S^{\circ}_R < 0 \rightarrow \Delta G^{\circ}_R < 0 \text{ si } \Delta H^{\circ}_R > |T\Delta S^{\circ}_R|$$

→  $T < (\Delta H^{\circ}_R / \Delta S^{\circ}_R)$  para que resulte espontáneo el proceso.

Se evalúa el criterio de espontaneidad de la energía libre en una situación que podría aplicarse en la futura práctica docente de Química del estudiante. Es posible además que genere conflicto entre la determinación del cambio de energía libre de Gibbs estándar y dicho criterio, permitiendo evaluar el correcto discernimiento que implica esto.

Situación 3. Para una sustancia A la variación con la temperatura de sus potenciales químicos (sólido, líquido y vapor) sigue el perfil de la figura 3. Recordando que, para una solución de A, su potencial depende de la fracción molar  $X_A$ , explica el descenso crioscópico y aumento ebulloscópico que existe para una solución de fracción molar  $X_A$  con respecto a la sustancia A pura.

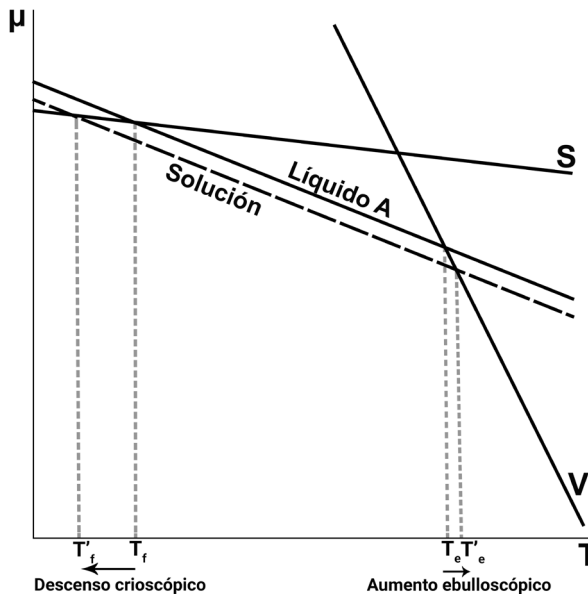


FIG 3

Permite evaluar el correcto entendimiento del potencial químico, relacionando la variación del mismo con las propiedades coligativas, conceptos que se desarrollan durante el curso y abordados a su vez anteriormente en otras etapas de la formación del estudiante.

### 3. Conclusiones

La propuesta de trabajo desarrollada tiene como objetivo brindar un marco de referencia al formador de formadores en relación a los contenidos tratados en Físicoquímica. Se plantea la misma haciendo énfasis en los obstáculos epistemológicos y didácticos que incluye su tratamiento y mediante un enfoque interdisciplinar que facilite la comprensión del estudiante, vinculando saberes de distintas áreas. Las propuestas de evaluación formativa que se sugieren buscan establecer conflictos cognitivos en el estudiante con respecto a conocimientos cotidianos o previos, favoreciendo la superación del obstáculo que supone el conocimiento nuevo en sí mismo, debido a su complejidad y abstracción. La relación continua con otras disciplinas muestra al estudiante una visión más amplia sobre los contenidos a aprender, diluyendo fronteras entre saberes compartimentados que abundan en la formación de un profesor.

La metodología sugerida, de continuo revisionismo y discusión, favorece la visión integradora del conocimiento que se pretende para un futuro docente, en la que las disciplinas no son compartimentos estancos sino partes de un todo. La estrecha relación entre los saberes específicos de las distintas asignaturas que constituyen la malla curricular del estudiante de Química, se ve reflejada en el desarrollo antes planteado, de forma tal de favorecer la comprensión global de conceptos y metodologías complejos y en muchas ocasiones desarrollados de forma muy específica y abstracta. Se contextualizan los contenidos, sin perder rigurosidad en su tratamiento, en búsqueda de un aprendizaje reflexivo que favorezca a su vez la futura práctica docente del estudiante.

### Referencias bibliográficas

Astolfi, J. P., (1994). El trabajo didáctico de los obstáculos, en el corazón de los aprendizajes científicos. Enseñanza de las Ciencias, Revista de investigación y Experiencias Didácticas. Recuperado de: <https://www.raco.cat/index.php/Ensenanza/article/view/21359/94704>

- Astolfi, J. P., (2004). El “error”, un medio para enseñar. Díada/SEP; Biblioteca para la actualización del magisterio. Recuperado de: [http://www.galeon.com/lupitahdt/index\\_archivos/800/p5.pdf](http://www.galeon.com/lupitahdt/index_archivos/800/p5.pdf)
- Atkins, P.W., (1999). Química Física. Barcelona, España. Ediciones Omega.
- Brousseau, G., (2007). Iniciación a la teoría de las situaciones didácticas. Buenos Aires, Argentina. Libros del Zorzal.
- Castellán, G.W., (1987). Físicoquímica. Wilmington, Delaware, Estados Unidos. Addison-Wesley Iberoamericana.
- Engel, T.; Reid, P., (2007). Introducción a la fisicoquímica: Termodinámica. México. Pearson Educación.
- Glasstone, S., (1979). Tratado de química física. Madrid, España. Aguilar ediciones.
- Levine, I.N., (1981). Físicoquímica. Bogotá, Colombia. Editorial Mc Graw Hill Latinoamericana.
- Marzábal, A.; Merino, C.; Rocha, A., (2014). El obstáculo epistemológico como objeto de reflexión para la activación del cambio didáctico en docentes de ciencias en ejercicio. Revista Electrónica de Investigación en Educación en Ciencias. Recuperado de: <http://ppct.caicyt.gov.ar/index.php/reiec/article/view/7490>
- Morin, E., (2007). La cabeza bien puesta. Repensar la reforma. Reformar el pensamiento. Buenos Aires, Argentina. Ediciones Nueva Visión.
- Resnick, R.; Halliday, D.; Krane, K., (1993). Física Vol. 1. México D.F. Compañía editorial continental.
- Serway, R.; Jewett, J.W., (2008). Física para ciencias e ingeniería Vol. 1. México D.F. Cengage Learning.
- Tipler, P.A., (1995). Física. Barcelona, España. Editorial Reverté.