23
Reformulación axiomática de la termodinámica

Die Energie der Welt ist constant.
Die Entropie der Welt strebt einem Maximum zu.
R. Clausius (1865)

(La energía del mundo es constante. La entropía del mundo tiende a un máximo.)

En esta clase comenzaremos con la segunda parte del curso. Antes de seguir, recordemos que durante la primera parte del curso nos dedicamos a entender el formalismo que rige a la termodinámica y cómo este se encuentra fundamentado en dos observaciones empíricas (ley cero y segunda ley), un principio fundamental (primera ley) y una serie de observaciones experimentales (tercera ley). La primera observación empírica que discutimos fue la ley cero, la cual nos permitió identificar a una variable de estado nueva llamada temperatura empírica que se encontraba definida exclusivamente en los estados de equilibrio y también nos permitió mostrar la existencia de la ecuación de estado térmica $p = p(V, t, n)$. Utilizamos el principio de conservación de energía para justificar la existencia de otra variable de estado, la energía interna U, y la existencia de su correspondiente ecuación de estado calórica $U = U(V, t, n)$. Al analizar la conservación de energía en sistemas compuestos aislados se llegó a la primera ley de la termodinámica, la cual define al calor Q y nos dice cómo calcularlo a partir de ΔU y de la transferencia de energía mecánica W. La segunda observación empírica es la segunda ley de la termodinámica, la cual desde su forma basada en el enunciado de Kelvin-Planck nos llevó a la conclusión de que en el espacio termodinámico existen superficies adiabáticas reversibles no intersectantes tales que todos los estados definidos sobre ellas se encuentran conectados por un proceso adiabático reversible. Esto nos llevó a la integrabilidad del flujo de calor y finalmente a la existencia de la entropía y la temperatura absoluta, relacionadas con δQ a través de $\delta Q = T\,dS$. Combinando este resultado con la primera ley se obtuvo finalmente la relación fundamental

$$dS = \frac{1}{T}\,dU + \frac{p}{T}\,dV - \frac{\mu}{T}\,dn\,, \tag{1}$$

la cual es una relación válida en el espacio termodinámico y no hace referencia a ningún tipo de proceso. Notemos que (1) nos dice algo muy fuerte: si conocemos una sola función, la entropía $S = S(U, V, n)$, conocemos toda la información termodinámica del sistema. Sus derivadas parciales nos dan las tres ecuaciones de estado,

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,n}, \qquad \frac{p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,n}, \qquad \frac{\mu}{T} = -\left(\frac{\partial S}{\partial n}\right)_{U,V}. \tag{2}$$

Vimos también (Clase 19) que este conocimiento es recíproco, ya que conocer las ecuaciones de estado (2) en la representación S es equivalente a conocer $S(U, V, n)$. Es importante resaltar que esto será cierto únicamente si conocemos a S como función de sus *variables naturales* $\{U, V, n\}$. Si conocemos, por ejemplo, $S = S(T, V, n)$ no tendremos toda la información.[1] Adicionalmente, la segunda ley de la termodinámica nos dio un segundo resultado sobre la entropía: el principio de entropía. Este principio nos dice que durante un proceso adiabático la entropía no puede disminuir; en particular, en un sistema aislado la entropía sólo puede aumentar o permanecer constante. Finalmente, los datos de sólidos a bajas temperaturas nos llevaron a la tercera ley en la forma del teorema de Nernst: la entropía en el cero absoluto es finita e independiente del volumen. Vemos entonces que hay dos funciones que juegan un papel importante en la descripción termodinámica pero que tienen comportamientos opuestos:

[1] En una clase futura veremos cómo hacer un cambio de variables independientes sin perder información, por medio de la transformada de Legendre.

© 2026 Domingo Gallegos · Borrador, versión 2027-1 (12 de noviembre de 2026) · CC BY-NC-ND 4.0

- La energía interna U, la cual para un sistema aislado se **conserva** en todo proceso.
- La entropía S, la cual para un sistema aislado **en ningún proceso disminuye**.

Éstas son precisamente las dos frases de Clausius del epígrafe. J. W. Gibbs, en su trabajo *On the Equilibrium of Heterogeneous Substances* (1875–1878), las tomó como punto de partida y construyó sobre ellas toda la teoría del equilibrio termodinámico. En la Parte I construimos la entropía a partir de las leyes, que son afirmaciones sobre procesos, usando un lenguaje geométrico: formas diferenciales, curvas en el espacio de estados y la integrabilidad del flujo de calor, en la línea de Carathéodory. En la Parte II seguimos el camino de Gibbs: tomamos a la entropía como punto de partida y deducimos de ella los estados de equilibrio. En esta clase haremos lo mismo: reempaquetaremos todo lo construido en la Parte I en cuatro axiomas sobre U y S, y veremos que de ellos se sigue un resultado nuevo: el **principio de máxima entropía**. Para hablar de los axiomas retomaremos algo que se discutió en la primera clase del curso, el problema fundamental de la termodinámica.

El problema fundamental de la termodinámica

En la Clase 1 dijimos que el objeto de estudio de la termodinámica es predecir el estado de equilibrio final de un sistema a partir de su estado de equilibrio inicial y de las restricciones a las que está sujeto. Consideremos el caso más sencillo. Sea Σ un sistema compuesto aislado (Figura 1): sus paredes externas son rígidas, adiabáticas e impermeables. Una pared interna lo divide en dos subsistemas, Σ_1 y Σ_2, cada uno en equilibrio con valores (U_1, V_1, n_1) y (U_2, V_2, n_2). Posteriormente quitamos una restricción interna y cambiamos la pared interna por una nueva pared, la cual puede ser diatérmica, posiblemente también móvil o permeable.

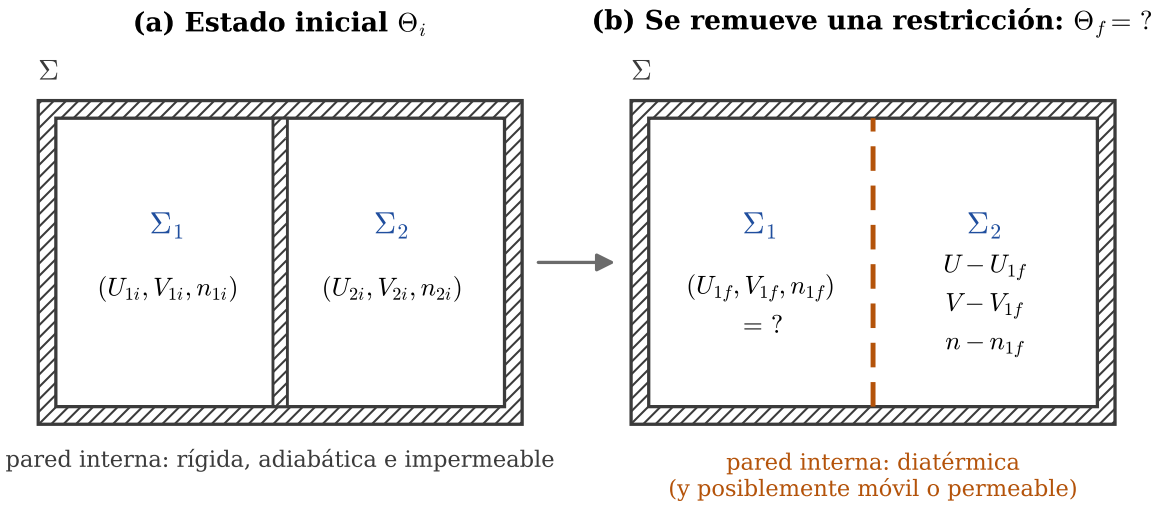


Figura 1: Sistema compuesto aislado Σ. (a) Una pared interna rígida, adiabática e impermeable separa a los subsistemas Σ_1 y Σ_2. (b) Al remover una restricción (la pared se vuelve diatérmica, posiblemente también móvil o permeable), Σ evoluciona hasta un nuevo estado de equilibrio.

Dado que la energía interna, el volumen y el número de moles son cantidades aditivas, podemos utilizar sus valores en $\{\Sigma_1, \Sigma_2\}$ para definir las siguientes cantidades totales en Σ:

$$U_1 + U_2 = U\,, \qquad V_1 + V_2 = V\,, \qquad n_1 + n_2 = n\,. \tag{3}$$

La energía total U, el volumen total V, y el número total de moles n se conservarán en cualquier proceso debido a la condición de aislamiento del sistema compuesto Σ. El sistema Σ en cualquiera de sus estados de equilibrio está descrito por las variables $(U_1, V_1, n_1, U_2, V_2, n_2)$, pero será conveniente realizar un cambio de coordenadas a (U, V, n, U_1, V_1, n_1), en donde las cantidades conservadas $\{U, V, n\}$

© 2026 Domingo Gallegos · Borrador, versión 2027-1 (12 de noviembre de 2026) · CC BY-NC-ND 4.0

están definidas por (3) y los parámetros de partición $\{U_1, V_1, n_1\}$ describen cómo se reparten la energía, el volumen y el número de moles entre los subsistemas. Las variables de Σ_2 quedan determinadas por las cantidades conservadas y los parámetros de partición:

$$U_2 = U - U_1\,, \qquad V_2 = V - V_1\,, \qquad n_2 = n - n_1\,. \tag{4}$$

Más en general, a las variables que las restricciones internas mantienen fijas, y que quedan libres al remover alguna restricción, se les llama variables internas; en la Clase 28 veremos otra, el grado de avance de una reacción química.

El problema fundamental de la termodinámica se puede plantear de forma explícita para este tipo de sistemas y coordenadas:

1. Consideramos un sistema con energía total U, volumen total V, y número total de moles n. Asumimos que Σ se encuentra en el estado inicial

$$\Theta_i = (U, V, n, U_{1i}, V_{1i}, n_{1i})\,. \tag{5}$$

2. Según la restricción interna que removemos, es decir, según el nuevo tipo de pared interna, tenemos los siguientes casos:

Pared interna	**Estado final Θ_f**	**Parámetros libres**
diatérmica (rígida e impermeable)	$(U, V, n, U_{1f}, V_{1i}, n_{1i})$	U_1
diatérmica y móvil	$(U, V, n, U_{1f}, V_{1f}, n_{1i})$	$U_1,\ V_1$
diatérmica y permeable	$(U, V, n, U_{1f}, V_{1i}, n_{1f})$	$U_1,\ n_1$

   En cada caso, si conocemos el estado inicial, las únicas variables de estado por determinar en el estado final de equilibrio son los parámetros de partición libres.

   Notemos que en todos los tipos de pared interna elegidos siempre permitimos que la energía se redistribuya, porque los cambios en el volumen y en el número de moles vienen acompañados de un cambio en la energía interna (a través del trabajo mecánico $p\,dV$ y del trabajo químico $-\mu\,dn$), por lo que genéricamente no es posible cambiarlos sin cambiar también la energía interna. No consideraremos los siguientes casos:

   - **Paredes adiabáticas que no son rígidas o impermeables**, por ejemplo una pared adiabática y móvil. La energía también se redistribuye, como trabajo, y los parámetros libres son (U_1, V_1), pero el estado final no queda determinado por las cantidades conservadas: depende de los detalles de la disipación en la pared (es el llamado pistón adiabático). Regresaremos a este caso más adelante.
   - **Pared diatérmica, móvil y permeable a la vez.** Esto equivale a no tener pared: Σ se vuelve un único sistema hidrostático y los parámetros de partición dejan de tener significado físico.

3. Para determinar el estado final necesitamos una ecuación por cada parámetro de partición libre, pues la conservación de la energía, el volumen y el número de moles ya está incorporada en las coordenadas. En la Parte I obtuvimos estas ecuaciones de fuentes distintas:

Parámetro libre	**Ecuación**	**Origen en la Parte I**
U_1	$t_1 = t_2$	ley cero: equilibrio térmico (Clase 2)
V_1	$p_1 = p_2$	mecánica: equilibrio mecánico (Clase 2)
n_1	?	ninguno: pregunta abierta (Clases 2 y 19)

Para plantear el problema fundamental de la termodinámica de una forma más conveniente introduciremos a los llamados estados de equilibrio restringidos.

***Estados de equilibrio restringidos**:*

Los estados de equilibrio restringidos de Σ son los estados con las mismas cantidades conservadas (U, V, n) que Θ_i, en los que los parámetros de partición libres toman cualquier valor y los demás conservan su valor inicial. Su conjunto se denota $\mathcal{R}(\Theta_i)$, con los parámetros libres como subíndice.

© 2026 Domingo Gallegos · Borrador, versión 2027-1 (12 de noviembre de 2026) · CC BY-NC-ND 4.0

Cada uno de estos estados se puede preparar colocando paredes adecuadas entre los subsistemas. Como todos los valores fijos provienen del estado inicial, este conjunto queda determinado por Θ_i y por los parámetros libres. Los tres conjuntos de estados restringidos asociados a los tres tipos de pared que consideramos son:

Pared interna	**Parámetros libres**	**Conjunto de estados restringidos**
diatérmica (rígida e impermeable)	U_1	$\mathcal{R}_{U_1}(\Theta_i) = \{(U, V, n, U_1, V_{1i}, n_{1i})\}$
diatérmica y móvil	$U_1,\ V_1$	$\mathcal{R}_{U_1V_1}(\Theta_i) = \{(U, V, n, U_1, V_1, n_{1i})\}$
diatérmica y permeable	$U_1,\ n_1$	$\mathcal{R}_{U_1n_1}(\Theta_i) = \{(U, V, n, U_1, V_{1i}, n_1)\}$

donde las coordenadas sin subíndice i toman cualquier valor permitido, y cuando no haya confusión escribiremos simplemente $\mathcal{R}$. Geométricamente, $\mathcal{R}$ es una rebanada del espacio de estados de Σ que pasa por Θ_i, de dimensión igual al número de parámetros libres. Notemos que $\Theta_f \in \mathcal{R}$, y que si partimos de cualquier otro estado $\Theta' \in \mathcal{R}$ obtenemos el mismo conjunto: $\mathcal{R}(\Theta') = \mathcal{R}(\Theta_i)$.

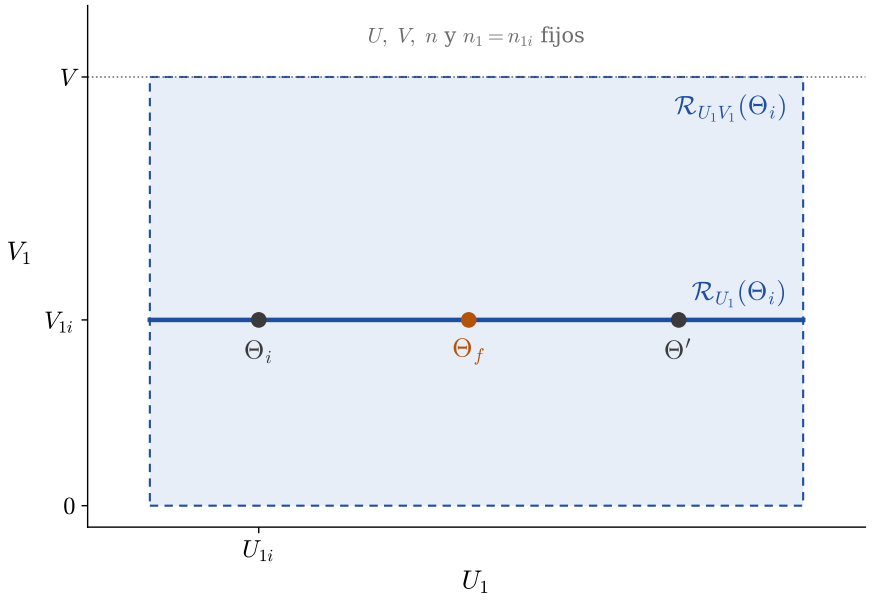


Figura 2: Estados de equilibrio restringidos en el plano de los parámetros de partición (U_1, V_1), con U, V, n y $n_1 = n_{1i}$ fijos. Para una pared diatérmica (rígida e impermeable), $\mathcal{R}_{U_1}(\Theta_i)$ es la recta $V_1 = V_{1i}$ que pasa por Θ_i; para una pared diatérmica y móvil, $\mathcal{R}_{U_1V_1}(\Theta_i)$ es toda la región sombreada. El estado final Θ_f y cualquier otro estado Θ' de la recta determinan el mismo conjunto: $\mathcal{R}_{U_1}(\Theta') = \mathcal{R}_{U_1}(\Theta_i)$. El caso $\mathcal{R}_{U_1n_1}(\Theta_i)$ es análogo en el plano (U_1, n_1).

Podemos usar los estados restringidos para reescribir el problema fundamental de la termodinámica:

> ***Problema fundamental de la termodinámica para estados restringidos**:*
>
> *Dados el estado inicial Θ_i y los parámetros de partición libres, la termodinámica busca determinar qué estado perteneciente a $\mathcal{R}(\Theta_i)$ corresponde al estado final Θ_f.*

En la Parte I respondimos esta pregunta de formas diferentes de acuerdo con el tipo de pared interna. Para paredes diatérmicas (rígidas e impermeables) utilizamos la ley cero, para paredes diatérmicas y móviles utilizamos además el equilibrio mecánico, y para paredes diatérmicas y permeables no tuvimos una respuesta. En lo que sigue veremos que las tres respuestas son casos de un único principio, el principio de máxima entropía, que además nos dará una respuesta para el caso en el que la pared interna es diatérmica y permeable.

Principio de máxima entropía

Recordemos que en la Clase 18 mostramos que la entropía de un sistema compuesto es la suma de las entropías de sus subsistemas. Utilizando (4), en las coordenadas (U, V, n, U_1, V_1, n_1) vemos que la

© 2026 Domingo Gallegos · Borrador, versión 2027-1 (12 de noviembre de 2026) · CC BY-NC-ND 4.0

entropía de Σ se escribe como

$$S_\Sigma(U,V,n,U_1,V_1,n_1) = S_1(U_1,V_1,n_1) + S_2(U-U_1, V-V_1, n-n_1)\,. \tag{6}$$

Esta expresión tiene sentido en cualquier estado restringido, pues en él cada subsistema está en equilibrio interno y sus entropías S_1 y S_2 están bien definidas.

Podemos analizar el comportamiento de S_Σ en el espacio termodinámico del sistema compuesto. Para ello tomamos su diferencial en las coordenadas (U,V,n,U_1,V_1,n_1). Por (6), $dS_\Sigma = dS_1 + dS_2$, y usando (1) para cada subsistema,

$$dS_\Sigma = \frac{1}{T_1}\,dU_1 + \frac{p_1}{T_1}\,dV_1 - \frac{\mu_1}{T_1}\,dn_1 + \frac{1}{T_2}\,dU_2 + \frac{p_2}{T_2}\,dV_2 - \frac{\mu_2}{T_2}\,dn_2\,, \tag{7}$$

donde T_k, p_k y μ_k son la temperatura, la presión y el potencial químico del subsistema Σ_k. De (4) tenemos $dU_2 = dU - dU_1$, $dV_2 = dV - dV_1$ y $dn_2 = dn - dn_1$. Sustituyendo y agrupando términos obtenemos

$$\begin{aligned} dS_\Sigma = {} & \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) dU_1 + \left(\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2}\right) dV_1 - \left(\frac{\mu_1}{T_1} - \frac{\mu_2}{T_2}\right) dn_1 \\ & + \frac{1}{T_2}\,dU + \frac{p_2}{T_2}\,dV - \frac{\mu_2}{T_2}\,dn\,. \end{aligned} \tag{8}$$

Consideremos ahora una curva $\gamma : [\lambda_i, \lambda_f] \subset \mathbb{R} \to \mathcal{T}$ en el espacio de estados de Σ, que en coordenadas escribimos como

$$\gamma(\lambda) = \big(U(\lambda), V(\lambda), n(\lambda), U_1(\lambda), V_1(\lambda), n_1(\lambda)\big)\,,$$

con $\gamma(\lambda_i) = \Theta_i$ y $\gamma(\lambda_f) = \Theta_f$. La curva γ no representa al proceso que lleva a Σ de Θ_i a Θ_f: dicho proceso es en general irreversible y pasa por estados fuera de equilibrio. Al igual que en la Parte I, γ es una curva auxiliar que nos permite estudiar a la función de estado S_Σ. Construiremos a γ de forma que las cantidades conservadas (U,V,n) se mantengan constantes a lo largo de ella,

$$\frac{dU}{d\lambda} = \frac{dV}{d\lambda} = \frac{dn}{d\lambda} = 0\,. \tag{9}$$

Esto quiere decir que (8) evaluada en el vector tangente a la curva γ nos da

$$dS_\Sigma\left(\left(\frac{d}{d\lambda}\right)_\gamma\right) = \frac{dS_\Sigma(\lambda)}{d\lambda} = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\frac{dU_1}{d\lambda} + \left(\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2}\right)\frac{dV_1}{d\lambda} - \left(\frac{\mu_1}{T_1} - \frac{\mu_2}{T_2}\right)\frac{dn_1}{d\lambda}\,, \tag{10}$$

donde $S_\Sigma(\lambda) \equiv S_\Sigma(\gamma(\lambda))$. Los coeficientes en (10) son las derivadas parciales de S_Σ respecto a los parámetros de partición,

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S_\Sigma}{\partial U_1}\right)_{U,V,n,V_1,n_1} &= \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\,, \\ \left(\frac{\partial S_\Sigma}{\partial V_1}\right)_{U,V,n,U_1,n_1} &= \frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2}\,, \\ \left(\frac{\partial S_\Sigma}{\partial n_1}\right)_{U,V,n,U_1,V_1} &= -\left(\frac{\mu_1}{T_1} - \frac{\mu_2}{T_2}\right)\,, \end{aligned} \tag{11}$$

y a las derivadas respecto a los parámetros libres las llamaremos derivadas de S_Σ a lo largo de $\mathcal{R}$. Adicionalmente, si la curva está contenida en uno de los conjuntos $\mathcal{R}(\Theta_i)$, los parámetros de partición que no son libres tampoco cambian a lo largo de γ, y (10) se reduce a:

Conjunto	**Restricciones adicionales**	$dS_\Sigma/d\lambda$ **a lo largo de** γ
$\mathcal{R}_{U_1}(\Theta_i)$	$\dfrac{dV_1}{d\lambda} = \dfrac{dn_1}{d\lambda} = 0$	$\left(\dfrac{1}{T_1} - \dfrac{1}{T_2}\right)\dfrac{dU_1}{d\lambda}$
$\mathcal{R}_{U_1V_1}(\Theta_i)$	$\dfrac{dn_1}{d\lambda} = 0$	$\left(\dfrac{1}{T_1} - \dfrac{1}{T_2}\right)\dfrac{dU_1}{d\lambda} + \left(\dfrac{p_1}{T_1} - \dfrac{p_2}{T_2}\right)\dfrac{dV_1}{d\lambda}$
$\mathcal{R}_{U_1n_1}(\Theta_i)$	$\dfrac{dV_1}{d\lambda} = 0$	$\left(\dfrac{1}{T_1} - \dfrac{1}{T_2}\right)\dfrac{dU_1}{d\lambda} - \left(\dfrac{\mu_1}{T_1} - \dfrac{\mu_2}{T_2}\right)\dfrac{dn_1}{d\lambda}$

© 2026 Domingo Gallegos · Borrador, versión 2027-1 (12 de noviembre de 2026) · CC BY-NC-ND 4.0

Cuando trabajamos con $\mathcal{R}_{U_1}$ o $\mathcal{R}_{U_1V_1}$ es posible utilizar los resultados de la Parte I. En particular:

- **Equilibrio térmico.** En el estado final hay equilibrio térmico, $t_1 = t_2$, y por lo tanto $T_1 = T_2$. Así, para $\mathcal{R}_{U_1}$ y para toda curva $\gamma \subset \mathcal{R}_{U_1}$ con $\gamma(\lambda_f) = \Theta_f$, en Θ_f se cumple

$$\left(\frac{\partial S_\Sigma}{\partial U_1}\right)_{U,V,n,V_1,n_1} = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) = 0\,, \qquad \left.\frac{dS_\Sigma}{d\lambda}\right|_{\lambda_f} = 0\,. \tag{12}$$

- **Equilibrio mecánico.** Para el caso del conjunto $\mathcal{R}_{U_1V_1}$ tenemos adicionalmente la condición de equilibrio mecánico con $p_1 = p_2$. Esta condición, junto con el equilibrio térmico, implica que en Θ_f, para toda curva $\gamma \subset \mathcal{R}_{U_1V_1}$ con $\gamma(\lambda_f) = \Theta_f$,

$$\left(\frac{\partial S_\Sigma}{\partial U_1}\right)_{U,V,n,V_1,n_1} = 0\,, \qquad \left(\frac{\partial S_\Sigma}{\partial V_1}\right)_{U,V,n,U_1,n_1} = \left(\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2}\right) = 0\,, \qquad \left.\frac{dS_\Sigma}{d\lambda}\right|_{\lambda_f} = 0\,. \tag{13}$$

Las condiciones (12) y (13) nos dicen que Θ_f es un **punto estacionario** (punto crítico) de S_Σ sobre $\mathcal{R}$: para toda curva γ contenida en $\mathcal{R}$ con $\gamma(\lambda_f) = \Theta_f$, la derivada $dS_\Sigma/d\lambda$ se anula en λ_f (Figura 3).

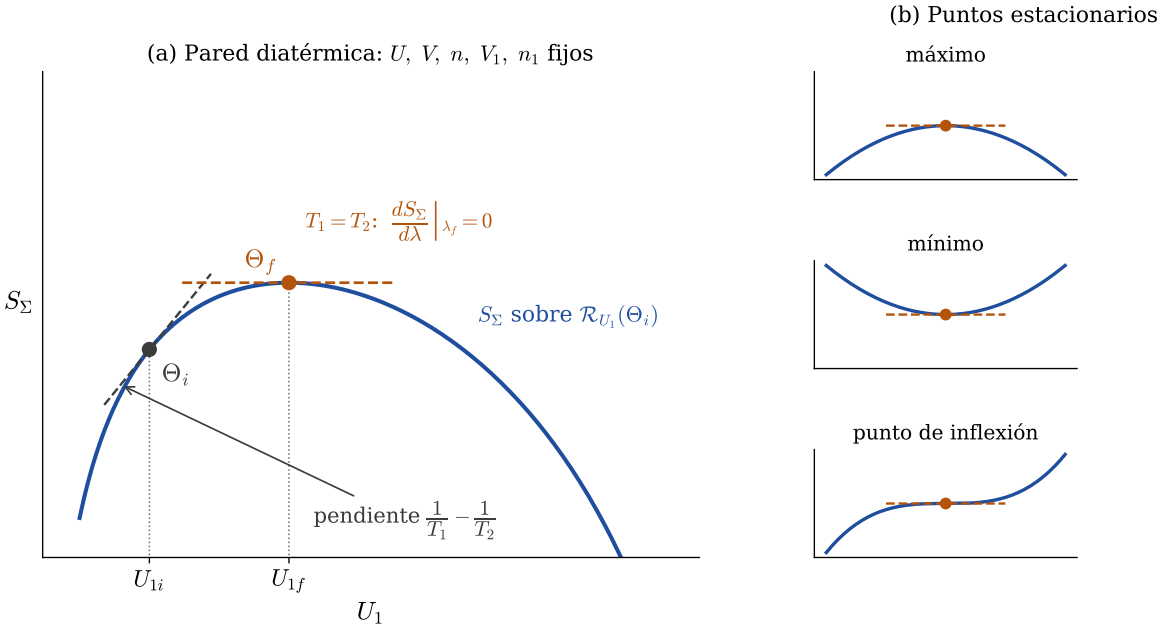


Figura 3: (a) Entropía del sistema compuesto sobre $\mathcal{R}_{U_1}(\Theta_i)$ para dos gases ideales monoatómicos separados por una pared diatérmica, con $n_2 = 2n_1$. Tomando $\lambda = U_1$ como parámetro de la curva, la pendiente en cada punto es $1/T_1 - 1/T_2$; en Θ_f, donde $T_1 = T_2$, la tangente es horizontal. (b) Un punto estacionario puede ser un máximo, un mínimo o un punto de inflexión. Los resultados de la Parte I sólo nos dicen que Θ_f es un punto estacionario, no de qué tipo.

Para $\mathcal{R}_{U_1n_1}$ la Parte I sólo nos da la mitad de la respuesta: el equilibrio térmico sigue implicando que la derivada respecto a U_1 se anula en Θ_f, pero no sabemos nada de la derivada respecto a n_1. Por lo tanto, no podemos afirmar que Θ_f es un punto estacionario de S_Σ sobre $\mathcal{R}_{U_1n_1}$ como ocurre para $\mathcal{R}_{U_1}$ y $\mathcal{R}_{U_1V_1}$. Aun en los casos en los que sabemos que Θ_f es estacionario, no es posible determinar el tipo de punto estacionario únicamente con el equilibrio térmico y el equilibrio mecánico. Es decir, no podemos saber si es un máximo, un mínimo, un punto silla o un punto de inflexión (Figura 3b). Para obtener más información acerca de la naturaleza de Θ_f, recurrimos al principio de entropía introducido en la Parte I. Dado que Σ está aislado, el proceso que lo lleva de Θ_i a Θ_f es adiabático, por lo que

$$S_\Sigma(\Theta_f) \geq S_\Sigma(\Theta_i)\,. \tag{14}$$

© 2026 Domingo Gallegos · Borrador, versión 2027-1 (12 de noviembre de 2026) · CC BY-NC-ND 4.0

De esta desigualdad podemos notar lo siguiente:

1. Si $\Theta_f \neq \Theta_i$, Θ_f no puede ser un mínimo global estricto de S_Σ sobre $\mathcal{R}$, pues $\Theta_i \in \mathcal{R}$. Sin embargo, sí podría ser un mínimo local, un punto silla o un punto de inflexión.

2. La desigualdad (14) compara a Θ_f sólo con el estado inicial y no con los demás estados de $\mathcal{R}$.

3. La desigualdad (14) sugiere que la entropía en Θ_f debe ser máxima.

Para obtener más información respecto a Θ_f necesitamos introducir alguna condición adicional que permita que el principio de entropía nos dé una respuesta más concreta. Primero recordemos que si partimos de cualquier otro estado $\Theta' \in \mathcal{R}(\Theta_i)$ obtenemos el mismo conjunto, $\mathcal{R}(\Theta') = \mathcal{R}(\Theta_i)$. Dos estados iniciales distintos $\Theta_i, \Theta' \in \mathcal{R}(\Theta_i)$ difieren únicamente en cómo sus parámetros de partición libres se encuentran inicialmente distribuidos entre los subsistemas Σ_1 y Σ_2. Al remover la restricción interna que impedía la redistribución de los parámetros de partición libres, es natural suponer que el estado final sea independiente de la distribución inicial de los parámetros libres, ya que esperamos que el estado final dependa exclusivamente de las cantidades conservadas y de los parámetros de partición que se mantienen fijos, es decir, de las restricciones internas que permanecen. En otras palabras, el estado final dependería sólo del conjunto $\mathcal{R}(\Theta_i)$ y no del estado inicial dentro de él, es decir, no de los valores iniciales de los parámetros libres. Por ejemplo, para una pared diatérmica (rígida e impermeable), el estado final depende de U, V, n, V_{1i} y n_{1i}, pero no de U_{1i}: si partimos de Θ_i o de Θ' en la Figura 2, el sistema llega al mismo Θ_f. Para una pared diatérmica y móvil tampoco importa V_{1i} (Figura 4): el estado final depende sólo de U, V, n y n_{1i}.

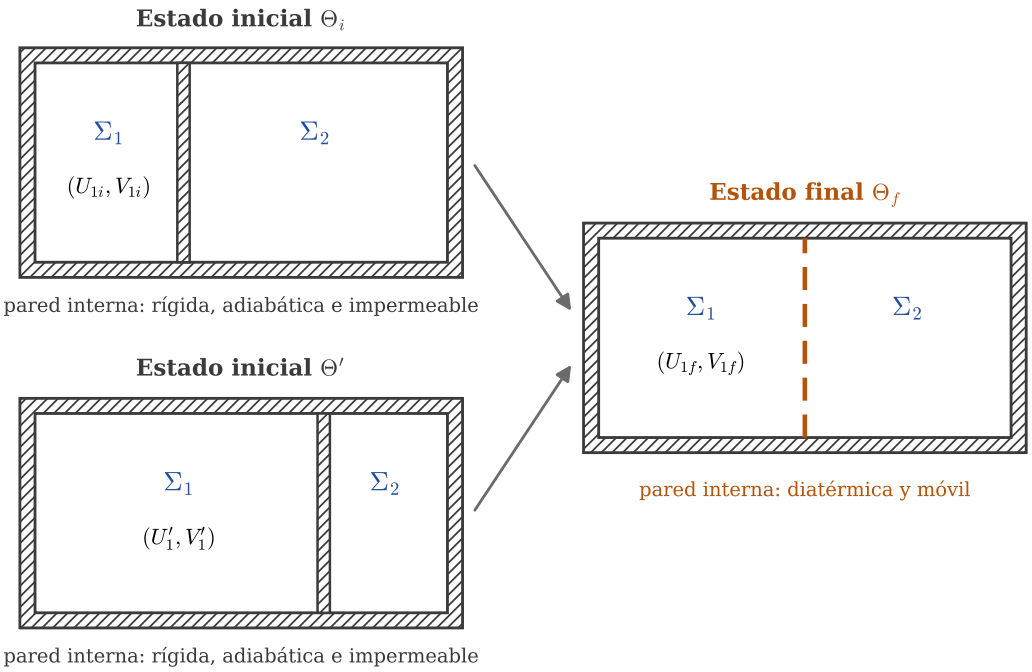


Figura 4: Dos estados iniciales en el mismo conjunto $\mathcal{R}_{U_1V_1}$, con distinta distribución de energía y volumen entre Σ_1 y Σ_2. Al reemplazar la pared interna por una diatérmica y móvil, ambos llegan al mismo estado final Θ_f: el estado final no depende de los valores iniciales de los parámetros libres.

A esta suposición la llamaremos unicidad del estado final. Bajo ella podemos aplicar el principio de entropía partiendo de cualquier estado $\Theta' \in \mathcal{R}$, pues cada uno de ellos se puede preparar colocando paredes adecuadas, y en todos los casos Σ llega al mismo Θ_f. Obtenemos entonces

$$S_\Sigma(\Theta_f) \geq S_\Sigma(\Theta') \quad \text{para todo } \Theta' \in \mathcal{R}\,, \tag{15}$$

© 2026 Domingo Gallegos · Borrador, versión 2027-1 (12 de noviembre de 2026) · CC BY-NC-ND 4.0

por lo que Θ_f sería un **máximo global** de S_Σ sobre $\mathcal{R}$. Esto descarta las posibilidades que quedaban abiertas en el punto 1: un mínimo local, un punto silla o un punto de inflexión. Resumimos este resultado en el siguiente principio:

***Principio de máxima entropía**:*

Sea Σ un sistema compuesto aislado en el estado Θ_i al que se le remueve una restricción interna. Si el estado final es el mismo para todo estado inicial $\Theta' \in \mathcal{R}(\Theta_i)$, es decir, si no depende de los valores iniciales de los parámetros libres, entonces Θ_f es un estado de $\mathcal{R}(\Theta_i)$ en el que la entropía de Σ es máxima:

$$S_\Sigma(\Theta_f) \geq S_\Sigma(\Theta') \quad \textit{para todo } \Theta' \in \mathcal{R}(\Theta_i)\,.$$

Con esta observación podemos tratar también el caso de la pared permeable:

- **Equilibrio químico.** Para el caso del conjunto $\mathcal{R}_{U_1 n_1}$, bajo la suposición de unicidad, (15) nos dice que Θ_f coincidirá con el máximo de S_Σ sobre $\mathcal{R}_{U_1 n_1}$. Si el máximo está en el interior de $\mathcal{R}_{U_1 n_1}$, en Θ_f se cumplen las siguientes condiciones

$$\left(\frac{\partial S_\Sigma}{\partial U_1}\right)_{U,V,n,V_1,n_1} = 0\,, \qquad \left(\frac{\partial S_\Sigma}{\partial n_1}\right)_{U,V,n,U_1,V_1} = 0\,, \qquad \left.\frac{dS_\Sigma}{d\lambda}\right|_{\lambda_f} = 0\,. \tag{16}$$

  Por (11), estas condiciones dicen que $1/T_1 = 1/T_2$ y $\mu_1/T_1 = \mu_2/T_2$, de modo que

$$T_1 = T_2\,, \qquad \mu_1 = \mu_2\,. \tag{17}$$

  La primera es la condición de equilibrio térmico, que ya conocíamos por la ley cero, y la segunda la identificaremos con la condición de equilibrio químico.

En todo esto hemos supuesto que el máximo está en el interior de $\mathcal{R}$, es decir, que ningún parámetro libre alcanza un valor límite, por ejemplo $V_1 = 0$ o $n_1 = 0$; sólo entonces las derivadas de S_Σ a lo largo de $\mathcal{R}$ deben anularse en Θ_f. Para los sistemas que estudiaremos en las próximas clases esto siempre ocurre; regresaremos a este punto cuando no sea así. A continuación resumimos todas las condiciones de equilibrio que se siguen del principio de máxima entropía:

***Condiciones de equilibrio**:*

Bajo la hipótesis de unicidad, si el máximo de S_Σ está en el interior de $\mathcal{R}$, el estado final Θ_f satisface:

Pared interna	**Condiciones**	**Equilibrio**
diatérmica (rígida e impermeable)	$T_1 = T_2$	térmico
diatérmica y móvil	$T_1 = T_2$, $p_1 = p_2$	térmico y mecánico
diatérmica y permeable	$T_1 = T_2$, $\mu_1 = \mu_2$	térmico y químico

Vemos entonces que el principio de máxima entropía reúne en un solo enunciado las condiciones de equilibrio termodinámico entre dos sistemas que pueden intercambiar energía, volumen y materia de distintas formas. La existencia de este principio depende únicamente de tres cosas: la unicidad del estado final una vez se han fijado las cantidades conservadas y las restricciones internas que permanecen, la aditividad de la entropía (6) y el principio de entropía. Los dos últimos fueron derivados en la Parte I, mientras que la primera condición la hemos asumido implícitamente desde la Clase 1. Podemos notar que las suposiciones utilizadas para derivar el principio de máxima entropía, junto con la existencia de la entropía y la relación fundamental (1), la conservación de la energía y la tercera ley, permiten derivar todos los resultados de la Parte I más las condiciones de equilibrio químico. Estas observaciones nos permitirán definir un conjunto reducido de axiomas de los cuales todos los resultados de la Parte I más el principio de máxima entropía se puedan derivar como teoremas.

© 2026 Domingo Gallegos · Borrador, versión 2027-1 (12 de noviembre de 2026) · CC BY-NC-ND 4.0

Termodinámica axiomática

Plantearemos los axiomas para sistemas macroscópicos hidrostáticos[2] homogéneos e isótropos.

Axioma 1 (Equilibrio y energía):

(a) Los estados de equilibrio de un sistema hidrostático están completamente caracterizados por su energía interna U, su volumen V y su número de moles n.

(b) Un sistema aislado, compuesto de uno o más sistemas hidrostáticos, evoluciona hasta un único estado de equilibrio, determinado por los valores de sus cantidades conservadas y por sus restricciones internas.

(c) La energía de un sistema aislado se conserva. Para cualquier proceso de un sistema, $\Delta U = Q - W$.

Axioma 2 (Entropía):

(a) Todo sistema hidrostático tiene una función de estado, la entropía $S = S(U, V, n)$, continua y diferenciable, y estrictamente creciente en la energía:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,n} = \frac{1}{T} > 0\,.$$

(b) La entropía de un sistema compuesto es la suma de las entropías de sus subsistemas.

(c) En un proceso reversible, $\delta Q = T\,dS$, de modo que entre estados de equilibrio se cumple la relación fundamental

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV - \frac{\mu}{T}dn\,.$$

Axioma 3 (Principio de entropía):

Si el estado Θ_2 es adiabáticamente accesible desde el estado Θ_1, entonces

$$S(\Theta_2) \geq S(\Theta_1)\,,$$

con la igualdad si y sólo si Θ_1 también es adiabáticamente accesible desde Θ_2.

Axioma 4 (Teorema de Nernst):

Cerca del cero absoluto, la entropía se vuelve independiente del volumen:

$$\lim_{T\to 0}\left[S(T, V_2, n) - S(T, V_1, n)\right] = 0\,,$$

y, más en general, S_0 es el mismo para todos los estados de equilibrio con la misma composición química.

Los axiomas son de dos naturalezas:

1. Establecen estructura sobre los estados de equilibrio del espacio termodinámico (Axiomas 1(a), 2(a), 2(b) y 4).
2. Establecen relaciones que existen entre las variables de estado de dos estados de equilibrio conectados por algún proceso termodinámico (Axiomas 1(b), 1(c), 2(c) y 3).

[2] Para un sistema compuesto de r componentes químicos distintos, n se reemplaza por $(n_1, \ldots, n_r)$. Esto lo introduciremos y utilizaremos en la Clase 28.

© 2026 Domingo Gallegos · Borrador, versión 2027-1 (12 de noviembre de 2026) · CC BY-NC-ND 4.0

Adicionalmente podemos hacer las siguientes observaciones:

- Todo el contenido y los resultados de la Parte I que se obtuvieron utilizando las cuatro leyes de la termodinámica se pueden derivar de los cuatro axiomas (Tabla 1).

- Los axiomas tienen un ingrediente adicional, **la unicidad en el problema fundamental**, capturada por el Axioma 1(b). Esta suposición nos permitió obtener la condición de equilibrio químico a partir del mismo principio que las de equilibrio térmico y mecánico.

  Es importante mencionar que la unicidad no está garantizada y debe entenderse como una suposición. El ejemplo más sencillo en el que no se cumple es el pistón adiabático: una pared interna adiabática, móvil e impermeable. Sus parámetros libres son (U_1, V_1), por lo que necesitamos dos ecuaciones para determinar el estado final. La mecánica del pistón nos da una: en el estado final el pistón está en reposo y $p_1 = p_2$. Para una pared diatérmica y móvil la segunda ecuación es la condición de equilibrio térmico, $T_1 = T_2$, pero una pared adiabática no permite el paso de calor, por lo que nada garantiza que las temperaturas se igualen: **falta una ecuación**. Esto se debe a que, al liberar el pistón, éste oscila y la energía pasa de un subsistema al otro sólo como trabajo. La forma en la que se reparte la energía cinética del pistón entre Σ_1 y Σ_2 depende de los detalles de la disipación (la fricción del pistón, su masa, la viscosidad de los fluidos), que no son variables termodinámicas. Por lo tanto, dos estados iniciales distintos en $\mathcal{R}_{U_1V_1}(\Theta_i)$ llegan en general a estados finales distintos: el estado final sí depende de los valores iniciales de los parámetros libres, y la unicidad no se cumple. La ecuación faltante para determinar el estado final y la no unicidad del estado final son dos representaciones del mismo hecho. Es importante mencionar que el principio de entropía sigue siendo válido, $S_\Sigma(\Theta_f) \geq S_\Sigma(\Theta_i)$, pero dada la falta de unicidad, este principio sólo compara a Θ_f con el estado inicial y no con los demás estados de $\mathcal{R}$ (punto 2 de la lista que sigue a (14)).

  Otros sistemas cuyo estado final depende de la historia, y no sólo de las restricciones, son los estados metaestables (como el vapor sobresaturado), los vidrios y los sistemas con histéresis.

- El Axioma 2(a) exige que la temperatura sea positiva. Existen sistemas en los que este axioma no se cumple y las temperaturas pueden ser negativas. Estos usualmente son sistemas de espines con espectros de energía acotados; su discusión está fuera de los objetivos del curso pero es importante mencionar que es posible relajar este axioma para permitir el estudio de este tipo de sistemas.

- **Extensividad.** El Axioma 2(b) supone implícitamente que la energía también es aditiva, $U = U_1 + U_2$, pues las entropías de los subsistemas se evalúan en sus propias energías. Esto sólo ocurre cuando las interacciones son de corto alcance y los efectos de superficie son despreciables, como en los sistemas macroscópicos de la Clase 1 ($L \gg l_s$) y en la discusión de la extensividad de la energía en la Clase 2. Para un sistema hidrostático homogéneo, la aditividad implica además que la entropía es extensiva, $S(\lambda U, \lambda V, \lambda n) = \lambda\, S(U, V, n)$, como vimos en la Clase 18; en la Clase 24 regresaremos a este resultado. La extensividad falla cuando falla la aditividad de la energía, por ejemplo en sistemas autogravitantes o en sistemas pequeños, donde los efectos de superficie importan.

- El Axioma 4 sólo dice que las diferencias de entropía se anulan en el cero absoluto; no fija el valor de S_0. Es posible tomar el enunciado de Planck para la tercera ley y elegir $S_0 = 0$. Notemos que para una sola sustancia esto es una convención. En una clase futura discutiremos por qué esta convención de Planck sigue siendo consistente para el caso de múltiples sustancias.

Los axiomas contienen a la Parte I

Podemos ahora cerrar el círculo y utilizar los axiomas como la base teórica de la termodinámica. Como la unicidad del estado final es ahora el Axioma 1(b), el principio de máxima entropía deja de ser condicional: el argumento que nos llevó a (15) usa sólo la unicidad (Axioma 1(b)), la aditividad de la entropía (Axioma 2(b)) y el principio de entropía (Axioma 3), por lo que el principio de máxima entropía y las condiciones de equilibrio que se siguen de él son **teoremas** de la reformulación axiomática de la termodinámica. La Tabla 1 resume cómo se obtienen de los axiomas éste y los demás resultados

© 2026 Domingo Gallegos · Borrador, versión 2027-1 (12 de noviembre de 2026) · CC BY-NC-ND 4.0

de la Parte I. Los resultados se dividen en dos grupos: los que hablan del **equilibrio** se obtienen del principio de máxima entropía, y los que hablan de **procesos** se obtienen directamente del principio de entropía, con las mismas demostraciones utilizadas en la Clase 20. El único resultado nuevo es la condición de equilibrio químico.

Resultado	**Clase**	**Se obtiene de**
Equilibrio: principio de máxima entropía		
Principio de máxima entropía	23	Axiomas 1(b), 2(b) y 3
Equilibrio térmico, $T_1 = T_2$	2	pared diatérmica
Equilibrio mecánico, $p_1 = p_2$	2	pared diatérmica y móvil
Ley cero (transitividad del equilibrio térmico)	2–3	equilibrio térmico, con T definida a partir de S
Equilibrio químico, $\mu_1 = \mu_2$	nuevo	pared diatérmica y permeable
Procesos: principio de entropía, con las demostraciones de la Clase 20		
Principio de entropía	20	Axioma 3
Enunciado de Kelvin-Planck	16	Axioma 3
Principio de Carathéodory	16, 20	Axioma 3
Desigualdad de Clausius y teorema de Carnot	20	Axioma 3
Teorema del trabajo máximo y teorema del costo mínimo	20–21	Axioma 3
Estructura del espacio termodinámico		
Espacio termodinámico y coordenadas (U, V, n)	5–10	Axioma 1(a)
Energía interna y ecuación calórica $U = U(V, t, n)$	2–3	Axiomas 1(a) y 1(c)
Primera ley, $\Delta U = Q - W$	11	Axioma 1(c)
Temperatura y ecuación de estado térmica $p = p(V, T, n)$	2–3	derivadas de S, (2)
Capacidades caloríficas y susceptibilidades	12	relación fundamental
Entropía, temperatura absoluta e integrabilidad de δQ	13, 15–18	Axiomas 2(a) y 2(c)
Relación fundamental (1)	18	Axiomas 1(c) y 2(c)
Relaciones de consistencia termodinámica	18	relación fundamental
Representaciones S y U (18); monotonicidad de $S(U)$ y $U(S)$ (19)	18–19	Axioma 2(a)
Extensividad, forma de Euler y ecuación de Gibbs-Duhem	18–19	Axioma 2(b) y homogeneidad (como en la Clase 18)
Radiación electromagnética, $u = aT^4$	14	relación fundamental y $p = u/3$
Bajas temperaturas		
Teorema de Nernst	21	Axioma 4
Enunciado de Planck, $S_0 = 0$	21	convención compatible con el Axioma 4
Criterio de entropía finita en el cero absoluto	21	relación fundamental y $C_V > 0$
Inalcanzabilidad del cero absoluto	22	Axiomas 3 y 4

Tabla 1: Los resultados de la Parte I y el principio de máxima entropía como teoremas de los axiomas.

© 2026 Domingo Gallegos · Borrador, versión 2027-1 (12 de noviembre de 2026) · CC BY-NC-ND 4.0

Hacia dónde vamos

En el resto del curso usaremos dos herramientas: el principio de máxima entropía para responder preguntas de **equilibrio** y el principio de entropía para responder preguntas sobre **procesos**. En la siguiente clase calcularemos la entropía de mezcla de dos gases, discutiremos la paradoja de Gibbs y, usando que la entropía es estrictamente creciente en la energía (Axioma 2(a)), obtendremos una formulación equivalente del principio de máxima entropía: el principio de mínima energía. Hasta ahora sólo hemos usado las condiciones de primer orden del principio de máxima entropía. Veremos que las condiciones de segundo orden nos llevarán a las condiciones de estabilidad $C_V > 0$ y $\kappa_T > 0$, que hemos venido suponiendo desde la Parte I y que demostraremos en la Clase 31.

Cerramos como empezamos, con Clausius. El principio de máxima entropía es la versión precisa de la segunda frase del epígrafe, "la entropía del mundo tiende a un máximo". Gibbs lo tomó como criterio de equilibrio: un sistema aislado está en equilibrio si y sólo si, para toda variación de su estado que no altere su energía, la variación de su entropía es nula o negativa. Las derivadas (10) a lo largo de $\mathcal{R}$ son la forma precisa de esas variaciones.

Preguntas de repaso

1. La pared interna de un sistema compuesto aislado Σ se reemplaza por una pared diatérmica y móvil (impermeable). ¿Qué dimensión tiene $\mathcal{R}_{U_1V_1}(\Theta_i)$ y qué coordenadas de Σ permanecen fijas en él?
2. Con sólo $T_1 = T_2$ y $p_1 = p_2$ (Parte I), ¿qué podemos afirmar sobre S_Σ en Θ_f? ¿Por qué el principio de entropía, $S_\Sigma(\Theta_f) \geq S_\Sigma(\Theta_i)$, no basta para concluir que Θ_f es un máximo de S_Σ sobre $\mathcal{R}$?
3. Enuncia la unicidad del estado final. ¿En qué paso de la demostración del principio de máxima entropía se usa y qué axioma la contiene?
4. En el pistón adiabático (pared interna adiabática, móvil e impermeable), ¿qué ecuación falta para determinar el estado final y qué tiene que ver con la unicidad?
5. Para una pared diatérmica y permeable, ¿qué condiciones cumple el estado final? ¿Por qué hace falta suponer que el máximo de S_Σ está en el interior de $\mathcal{R}$?

Problemas

1. Dos gases ideales con capacidades caloríficas constantes $C_{V,1}$ y $C_{V,2}$ están separados por una pared rígida, impermeable y adiabática, a temperaturas T_1 y T_2. La pared se vuelve diatérmica. Encuentra la temperatura final de dos formas: (a) con la conservación de la energía y la condición $T_1 = T_2$, como en la Clase 2; (b) maximizando la entropía de Σ. Calcula el cambio de entropía de Σ y muestra que es positivo.
2. Repite el problema anterior para una pared diatérmica y móvil. Encuentra T y los volúmenes finales.
3. Muestra que el principio de máxima entropía implica el principio de entropía (Axioma 3) en el siguiente caso: un sistema hidrostático B experimenta un proceso adiabático en el que recibe trabajo de una fuente de trabajo ideal. *Sugerencia:* considera el sistema compuesto aislado Σ formado por B y la fuente de trabajo, y describe el proceso como la remoción de una restricción interna de Σ. ¿Qué tienes que suponer sobre el estado final?
4. **¿Máximo en el interior?** Dos porciones de un gas ideal están separadas por una pared diatérmica. (a) Si la pared es además móvil, usa (11) para mostrar que $\left(\frac{\partial S_\Sigma}{\partial V_1}\right)_{U,V,n,U_1,n_1} \to +\infty$ cuando $V_1 \to 0$ y $\to -\infty$ cuando $V_1 \to V$, y que lo mismo ocurre con la derivada respecto a U_1 cuando $U_1 \to 0$ y $U_1 \to U$. Concluye que el máximo de S_Σ sobre $\mathcal{R}_{U_1V_1}$ no puede estar en la frontera. (b) Repite el argumento para una pared permeable (y rígida), con $n_1 \to 0$ y $n_1 \to n$, usando el potencial químico del gas ideal de la Clase 19. (c) ¿Qué tendría que pasar con p_1/T_1 cuando $V_1 \to 0$ para que el máximo pudiera estar en $V_1 = 0$?

© 2026 Domingo Gallegos · Borrador, versión 2027-1 (12 de noviembre de 2026) · CC BY-NC-ND 4.0

Respuestas a las preguntas de repaso

1. Dimensión 2: los parámetros libres son U_1 y V_1. Permanecen fijas las cantidades conservadas U, V, n y el parámetro de partición que no es libre, $n_1 = n_{1i}$ (Figura 2).

2. Sólo que Θ_f es un punto estacionario de S_Σ sobre $\mathcal{R}$: por (11), esas igualdades anulan las derivadas respecto a U_1 y V_1, pero no dicen si es un máximo, un mínimo, un punto silla o un punto de inflexión. La desigualdad (14) compara a Θ_f sólo con Θ_i, no con los demás estados de $\mathcal{R}$.

3. El estado final no depende de los valores iniciales de los parámetros libres, sólo de las cantidades conservadas y de las restricciones que permanecen. Permite aplicar el principio de entropía partiendo de *cualquier* $\Theta' \in \mathcal{R}$, todos con el mismo Θ_f, y obtener (15). La contiene el Axioma 1(b).

4. Hay dos parámetros libres, (U_1, V_1), y sólo una ecuación, $p_1 = p_2$: falta $T_1 = T_2$, porque la pared no deja pasar calor. Cómo se reparte la energía depende de la disipación en el pistón, así que estados iniciales distintos de $\mathcal{R}_{U_1 V_1}$ llegan a estados finales distintos: la ecuación faltante y la falta de unicidad son el mismo hecho.

5. $T_1 = T_2$ y $\mu_1 = \mu_2$: son las condiciones de que se anulen en Θ_f las derivadas de S_Σ respecto a U_1 y n_1 (recuadro ≪Condiciones de equilibrio≫). Esto sólo está garantizado si el máximo está en el interior de $\mathcal{R}$. Si estuviera en la frontera, por ejemplo en $n_1 = 0$, ocurriría como con una función en un intervalo cerrado cuyo máximo está en un extremo: ahí la derivada no tiene por qué anularse, y $\mu_1 = \mu_2$ podría no cumplirse. El Problema 4 muestra que para gases ideales esto no ocurre.

© 2026 Domingo Gallegos · Borrador, versión 2027-1 (12 de noviembre de 2026) · CC BY-NC-ND 4.0