

Termodinámica: una formulación lagrangiana

Angel Fierros Palacios
Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares
 52045 Salazar, Edo. de México, Mexico

Recibido el 31 de agosto de 1998; aceptado el 30 de noviembre de 1998

A partir de una formulación lagrangiana como la que se utiliza en la teoría clásica de campos y con el auxilio del principio variacional tipo Hamilton, se presenta una formulación de los postulados fundamentales de la termodinámica dentro del marco teórico de la mecánica analítica de Lagrange.

Descriptores: Termodinámica; mecánica lagrangiana

From a Lagrangian formalism as in classical field theory and with the use of the Variational Principle of Hamilton type, it derives in a formulation of the fundamental postulates of thermodynamics in the theoretical frame of Lagrange analytical mechanics.

Keywords: Thermodynamics; Lagrange mechanics

PACS: 03.40.Gc; 47.10.+g

1. Introducción

La termodinámica es una parte de la física que estudia las propiedades de la materia en su relación con los cambios de temperatura. Es una ciencia fenomenológica; los fenómenos que estudia son macroscópicos, de modo que no se considera modelo alguno referido a la estructura microscópica de los sistemas físicos con los que se enfrenta. Las entidades que describen los estados macroscópicos son conocidas con el nombre de *variables termodinámicas de estado* [1, 2]. Algunas de ellas, como la *energía* y el *volumen*, son conceptos macroscópicos bien definidos que tienen la misma significación tanto en mecánica como en termodinámica [1]. Otras variables como la *entropía* y la *temperatura*, por ejemplo, son el resultado de regularidades puramente estadísticas que solo tienen sentido para objetos macroscópicos [1].

La termodinámica clásica es una teoría física de contenido universal que se asienta en un pequeño conjunto de postulados básicos llamados las *leyes de la termodinámica*. Su estructura formal es elegante y el campo de aplicación de sus conceptos fundamentales es muy amplio. Es necesario aclarar que no es el propósito ni está dentro de los objetivos del presente trabajo, proponer alguna justificación física acerca de la estructura lógica de la termodinámica. Tal justificación se encuentra en las leyes de *Clausius* y *Kelvin*, en los resultados de la *teoría cinética*, de la *mecánica estadística* y, hablando en términos más amplios, en el éxito de sus ideas al explicar los hechos observados [6]. Todo lo que se pretende es mostrar que la aplicación del *principio variacional* tipo Hamilton a sistemas termodinámicos, tiene como consecuencia la incorporación de esa disciplina a la física teórica como una rama de la mecánica analítica de Lagrange [3-5].

2. Mecánica analítica

El problema de establecer la termodinámica como una rama de la mecánica analítica de Lagrange [4] se puede abordar con un formalismo semejante al que se utiliza en la teoría clásica de campos y con la ayuda de un principio variacional tipo Hamilton [3]. El esquema teórico es el siguiente. Se propone una densidad lagrangiana general ℓ , como un invariante escalar, que es una función continua y con derivadas continuas hasta de tercer orden en sus argumentos. A continuación se define la integral de acción como es costumbre, es decir, de la manera siguiente [3]:

$$W = \int_{t_1}^{t_2} \int_R \ell dV dt, \quad (1)$$

en donde R es alguna región del espacio *euclídeo tridimensional*, dV es el elemento de volumen y dt es la diferencial de tiempo considerado éste como el parámetro de evolución.

El principio de acción extremal tipo Hamilton demanda que la funcional de acción sea invariante frente a una variación geométrica continua e infinitesimal, con respecto a un conjunto de parámetros geométricos $\{\alpha\}$ independientes del tiempo, de los que dependen las variables de campo y las coordenadas [3]; es decir, se exige que

$$\delta W = \frac{\partial W}{\partial \alpha} \delta \alpha = 0. \quad (2)$$

El esquema matemático se completa mediante la imposición sobre las coordenadas espaciales, de la siguiente condición de frontera que es de carácter general:

$$\delta x^i(t_1) = \delta x^i(t_2) = 0. \quad (3)$$

De acuerdo con la definición de las variaciones geométricas, $\delta t = 0$ para toda t , debido a que el tiempo y el conjunto de parámetros geométricos son independientes entre sí, de tal suerte que

$$\delta t = \frac{\partial t}{\partial \alpha} \delta \alpha = 0.$$

Como resultado de la invariancia de la acción se obtiene las *ecuaciones diferenciales de campo*. Para completar el marco teórico propuesto, es necesario explorar las consecuencias que resultan cuando se introduce en la teoría un nuevo tipo de variaciones, que son las temporales. Dentro del esquema del principio variacional tipo Hamilton [3], se demuestra que la funcional de acción es una invariante ante transformaciones continuas e infinitesimales con respecto al parámetro de evolución. Como resultado de esa invariancia y debido a la uniformidad del tiempo, se obtiene la ecuación de la energía para el sistema físico particular que se esté estudiando. Se puede demostrar que [3]

$$\delta^+ W = 0 \tag{4}$$

con δ^+ una variación continua e infinitesimal con respecto al tiempo definida de la siguiente manera:

$$\delta^+ \theta = \frac{d\theta}{dt} \delta^+ t; \tag{5}$$

en donde θ es cualquier variable de campo o coordenada. Finalmente, la variación temporal del parámetro de evolución está sujeta a la siguiente condición de frontera, también de carácter general [3]:

$$\delta^+ t_1 = \delta^+ t_2 = 0. \tag{6}$$

La aplicación de una variación temporal a la integral de acción (1) produce el siguiente resultado general [3]:

$$\int_{t_1}^{t_2} \int_R \left[\delta^+ \ell - \frac{d\ell}{dt} \delta^+ t \right] dV dt = 0. \tag{7}$$

A continuación se utilizará el marco teórico del principio variacional tipo Hamilton y el cálculo de variaciones en el campo de la termodinámica clásica.

3. El trabajo adiabático

Considérese un sistema termodinámico simple consistente de un solo medio homogéneo [6] en reposo en todo momento en alguna región R del espacio euclídeo tridimensional. Una sola fase se describe por ciertas variables de estado, como por ejemplo la energía interna E o el volumen V , entre otras [6]. La estructura de la fase se especifica por ciertas relaciones funcionales entre las variables de estado [6]. Para tal sistema físico se propone una densidad lagrangiana muy sencilla que tiene la siguiente forma funcional:

$$\ell = \ell(\rho, t); \tag{8}$$

en donde $\rho(x, t)$ es la densidad de masa y t el tiempo. Es conveniente hacer la siguiente definición

$$\ell = \rho \lambda, \tag{9}$$

con

$$\lambda = \lambda(\rho, t) \tag{10}$$

la correspondiente lagrangiana por unidad de masa o lagrangiana específica. Con la condición de invariancia (2) y tomando en cuenta la definición (9), de (1) se obtiene el siguiente resultado también de carácter general:

$$\int_{t_1}^{t_2} \int_R \rho \delta \lambda dV dt = 0, \tag{11}$$

en donde se utilizó la condición de continuidad

$$\delta \rho = -\rho \operatorname{div}(\delta \mathbf{x}) \tag{12}$$

que gobierna la variación local de la densidad de masa [3, 6]. De acuerdo con la funcionalidad de λ dada en (10), es claro que

$$\rho \delta \lambda = -\rho^2 \frac{\partial \lambda}{\partial \rho} \operatorname{div}(\delta \mathbf{x}),$$

únicamente porque como se dijo antes, $\delta t = 0$, para toda t ; y se utilizó la relación (12). Con este resultado sustituido en (11) se obtiene lo siguiente:

$$\int_{t_1}^{t_2} \int_R \left[-\frac{\partial}{\partial x^i} \left(\rho^2 \frac{\partial \lambda}{\partial \rho} \delta x^i \right) + \frac{\partial}{\partial x^i} \left(\rho^2 \frac{\partial \lambda}{\partial \rho} \right) \delta x^i \right] dV dt = 0; \tag{13}$$

en donde se realizó una integración por partes. Se puede aplicar el *teorema de Green* al primer término de la integral anterior para obtener

$$\int_{t_1}^{t_2} \int_R \left[-\frac{\partial}{\partial x^i} \left(\rho^2 \frac{\partial \lambda}{\partial \rho} \delta x^i \right) \right] dV dt = - \int_{t_1}^{t_2} \oint_S \rho^2 \frac{\partial \lambda}{\partial \rho} \delta x^i da_i dt.$$

En la segunda integral, S es la superficie que limita a la región R y $d\vec{a}$ es la diferencial de área. Supóngase que esa región no está deformada en el infinito y que la superficie de integración ha sido extendida al infinito, en donde la presión $\rho^2 \partial \lambda / \partial \rho$ es cero sobre ella, de modo que la integral de superficie se anula y en (13) solamente sobrevive lo siguiente:

$$\int_{t_1}^{t_2} \int_R \left[\frac{\partial}{\partial x^i} \left(\rho^2 \frac{\partial \lambda}{\partial \rho} \right) \right] \delta x^i dV dt = 0. \tag{14}$$

Como las variaciones locales de x son arbitrarias y linealmente independientes entre sí y tanto dV como dt son incrementos elegidos de manera totalmente arbitraria y por tanto

son distintos de cero, la relación anterior sólo se satisface si el integrando se anula [3]; es decir,

$$\frac{\partial}{\partial x^i} \left(\rho^2 \frac{\partial \lambda}{\partial \rho} \right) = 0. \tag{15}$$

Éstas son las *ecuaciones de campo*. Es evidente que de la relación anterior se obtiene el siguiente resultado cuando se integra:

$$\rho^2 \frac{\partial \lambda}{\partial \rho} = f(V, t), \tag{16}$$

con $f(V, t)$ alguna función termodinámica de estado cuyo gradiente es cero. Sea

$$f(V, t) = E(V, t), \tag{17}$$

en donde E es la *energía total interna* del sistema que para este caso sólo depende de V y t . Surge de la teoría como una consecuencia de la homogeneidad del espacio. Por lo tanto en (16) se obtiene lo siguiente

$$\rho^2 \frac{\partial \lambda}{\partial \rho} = E. \tag{18}$$

Se propone que la densidad lagrangiana apropiada para este caso, tenga la siguiente forma explícita:

$$\ell = \rho(-\varepsilon + q), \tag{19}$$

en donde $\varepsilon(\rho, t)$ es la energía interna específica y $q(t)$ la cantidad de calor por unidad de masa; cantidad que sólo es función del tiempo. Evidentemente, y de acuerdo con la relación (9),

$$\lambda = -\varepsilon + q, \tag{20}$$

y por supuesto

$$\rho^2 \frac{\partial \lambda}{\partial \rho} = \rho^2 \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} = -p, \tag{21}$$

con p la presión [3]. Por otra parte, y desde el punto de vista de termodinámica clásica [2],

$$E = \rho\varepsilon. \tag{22}$$

Sustituyendo (21) y (22) en (18) se tiene que

$$E = -pV. \tag{23}$$

Al derivar esta última relación con respecto al tiempo se obtiene el siguiente resultado:

$$\frac{dE}{dt} = -\rho \frac{dV}{dt}. \tag{24}$$

Éste es el cambio en el tiempo en la energía total si el sistema está aislado térmicamente. En este caso, el trabajo adiabático [1] realizado sobre el sistema es sólo debido a un cambio en el volumen de la región que ocupa, es decir,

$$\left(\frac{dR}{dt} \right)_{\text{ad}} = -p \frac{dV}{dt}. \tag{25}$$

Aquí R es el trabajo mecánico realizado sobre el sistema [1]. Este último resultado se aplica tanto a procesos reversibles como irreversibles y está sujeto a una sola condición. Durante el proceso completo, el sistema debe permanecer siempre en un estado de equilibrio mecánico, lo que significa que en todo momento la presión debe ser constante a través de él [1].

4. El cambio en la energía

Enseguida se determinarán las consecuencias que resulten de la invariancia de la acción frente a *transformaciones temporales*. De acuerdo con la funcionalidad de ℓ dada en (8)

$$\delta^+ \ell = \frac{\partial \ell}{\partial \rho} \delta^+ \rho + \frac{\partial \ell}{\partial t} \delta^+ t. \tag{26}$$

Ahora,

$$\delta^+ \ell = \frac{d\ell}{dt} \delta^+ t = -\rho \operatorname{div} \mathbf{v} \delta^+ t, \tag{27}$$

en donde se utilizó la ecuación de continuidad [3]

$$\frac{d\rho}{dt} + \rho \operatorname{div} \mathbf{v} = 0 \tag{28}$$

Por otra parte, es claro que

$$\rho \frac{\partial \ell}{\partial \rho} \operatorname{div} \mathbf{v} = \ell \operatorname{div} \mathbf{v} + \rho^2 \frac{\partial \lambda}{\partial \rho} \operatorname{div} \mathbf{v},$$

de modo que en (26) se obtiene el siguiente resultado:

$$\delta^+ \ell = \left(-\ell \operatorname{div} \mathbf{v} - \rho^2 \frac{\partial \lambda}{\partial \rho} \operatorname{div} \mathbf{v} + \frac{\partial \ell}{\partial t} \right) \delta^+ t;$$

y entonces,

$$\delta^+ \ell - \frac{d\ell}{dt} \delta^+ t = \left(-\mathcal{D}\ell - \rho^2 \frac{\partial \lambda}{\partial \rho} \operatorname{div} \mathbf{v} + \frac{\partial \ell}{\partial t} \right) \delta^+ t.$$

Aquí,

$$\mathcal{D} = \frac{d}{dt} + \operatorname{div} \mathbf{v}$$

es el *operador diferencial de Reynolds* [3]. Con los resultados obtenidos sustituidos en (7) se obtiene lo siguiente:

$$\int_{t_1}^{t_2} \int_{\mathbf{R}} \left(\mathcal{D}\ell + \rho^2 \frac{\partial \lambda}{\partial \rho} \operatorname{div} \mathbf{v} - \frac{\partial \ell}{\partial t} \right) \delta^+ t dV dt = 0. \tag{29}$$

Nuevamente, y por los mismos argumentos que se utilizaron antes para este tipo de integrales, la relación anterior sólo se satisface si

$$\mathcal{D}\ell + \rho^2 \frac{\partial \lambda}{\partial \rho} \operatorname{div} \mathbf{v} - \frac{\partial \ell}{\partial t} = 0. \tag{30}$$

Ésta es la *ecuación de balance de energía*. De acuerdo con la *mecánica teórica* [4, 5], la uniformidad del tiempo tiene como consecuencia la ley de la *conservación de la energía*. Se dice entonces que la lagrangiana del sistema no debe ser una

función explícita del tiempo. Para la termodinámica clásica, la condición que $\partial \ell / \partial t = 0$ da como resultado el cambio en la energía total del sistema, como se verá a continuación. De la definición del operador diferencial de Reynolds y de la forma explícita de ℓ se tiene que

$$\mathcal{D}\ell = -\rho \frac{d\varepsilon}{dt} + \rho \frac{dq}{dt},$$

donde para obtener ese resultado se usó la ecuación de continuidad. Entonces, en (30) se obtiene lo siguiente:

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{dq}{dt} - \frac{p}{\rho} \operatorname{div} \mathbf{v}. \quad (31)$$

Aquí se utilizó la relación (21). Por otra parte, se puede demostrar por cálculo directo que

$$\frac{p}{\rho} \operatorname{div} \mathbf{v} = p \frac{d\tau}{dt}, \quad (32)$$

en donde aquí, τ se refiere al volumen específico. Finalmente se cumple que

$$\frac{dE}{dt} = \frac{dQ}{dt} - p \frac{dV}{dt}, \quad (33)$$

en donde dV es el elemento de volumen en la región ocupada por el sistema. Éste es el cambio en la energía total interna por unidad de tiempo si el sistema no está aislado térmicamente. En ese caso, la energía es adquirida o cedida de o hacia los alrededores u otros objetos en contacto térmico con él, por transmisión directa a través de la frontera del sistema; así como también por el trabajo mecánico. La parte del cambio en la energía que no se identifica con algo mecánico es llamada la cantidad de calor recibida o cedida por el sistema [1, 6].

5. La segunda ley de la termodinámica

Considérese Ahora el caso de un sistema termodinámico de una sola fase [6] para el que su densidad lagrangiana tiene la forma funcional siguiente:

$$\ell = \ell(\rho, s, t), \quad (34)$$

en donde $s(\rho, \varepsilon, t)$ es la entropía por unidad de masa. Evidentemente,

$$\lambda = \lambda(\rho, s, t) \quad (35)$$

es la forma funcional de la correspondencia lagrangiana específica. Por tanto,

$$\rho \delta \lambda = \rho \frac{\partial \lambda}{\partial \rho} \delta \rho + \rho \frac{\partial \lambda}{\partial s} \delta s.$$

Sea por definición

$$\frac{\partial \lambda}{\partial s} \equiv -T, \quad (36)$$

con T la temperatura. Por otra parte, la entropía total de cualquier sistema termodinámico se define como una función del tiempo, de la energía y del volumen [1]; es decir, $S = S(E, V, t)$. Esa función se introduce en la termodinámica clásica proponiendo la relación siguiente [1]:

$$S = k\sigma, \quad (37)$$

en donde σ es la entropía definida en el ámbito de la física estadística [1] y $k = 1.380 \times 10^{-16}$ ergs/grado, es la constante de Boltzmann que indica el número de ergs que hay en un grado [1]. La entropía total así definida resulta ser independiente de los parámetros geométricos, de modo que

$$\delta S = \frac{\partial S}{\partial \alpha} \delta \alpha = 0. \quad (38)$$

Sin embargo, y desde el punto de vista de la termodinámica clásica, también es cierto que $S = \rho s$; con s la entropía por unidad de masa [2], de manera que se satisface la relación siguiente:

$$\delta s = s \operatorname{div}(\delta \mathbf{x}), \quad (39)$$

en donde se utilizaron las relaciones (38) y (12). En consecuencia, es evidente que

$$\begin{aligned} \rho \delta \lambda = & -\frac{\partial}{\partial x^i} \left[\left(\rho^2 \frac{\partial \lambda}{\partial \rho} + \rho T s \right) \delta x^i \right] \\ & + \frac{\partial}{\partial x^i} \left(\rho^2 \frac{\partial \lambda}{\partial \rho} + \rho T s \right) \delta x^i. \end{aligned} \quad (40)$$

Para alcanzar este resultado se realizó una integración por partes. Considérese el primer término del miembro derecho de (40). Si ese resultado se sustituye en (11) y se utiliza el teorema de Green se obtiene lo siguiente:

$$\begin{aligned} & \int_{t_1}^{t_2} \int_R \left[\frac{\partial}{\partial x^i} \left(\rho^2 \frac{\partial \lambda}{\partial \rho} + \rho T s \right) \delta x^i \right] dV dt \\ & = \int_{t_1}^{t_2} \oint_S \rho^2 \frac{\partial \lambda}{\partial \rho} \delta x^i da_i dt + \int_{t_1}^{t_2} \oint_S \rho T s \delta x^i da_i dt, \end{aligned} \quad (41)$$

en donde nuevamente, S es la superficie que encierra a la región R y $d\vec{a}$ es el elemento de área. La primera integral de superficie es idéntica a la que aparece después de la relación (13); de modo que se anula por los mismos argumentos que ahí se dieron. Para que la segunda integral de superficie se anule es suficiente suponer que en la superficie de integración, $\delta \vec{x}$ y $d\vec{a}$ son perpendiculares entre sí, de modo que su producto escalar es cero. En consecuencia, la integral de volumen en (41) se anula; de manera que con lo que queda de (40) sustituido en (11) se obtiene el siguiente resultado:

$$\int_{t_1}^{t_2} \int_R \left[\frac{\partial}{\partial x^i} \left(\rho^2 \frac{\partial \lambda}{\partial \rho} + \rho T s \right) \right] \delta x^i dV dt = 0, \quad (42)$$

La relación anterior sólo se satisface si

$$\frac{\partial}{\partial x^i} \left(\rho^2 \frac{\partial \lambda}{\partial \rho} + \rho T s \right) = 0, \quad (43)$$

y éstas son las *ecuaciones diferenciales de campo* para este caso. Es evidente que es posible hacer la misma suposición que antes y escribir que

$$\rho^2 \frac{\partial \lambda}{\partial \rho} + \rho T s = E, \tag{44}$$

con $E(S, V, t)$ la energía total interna del sistema. Para el caso presente, se dará a la densidad lagrangiana la siguiente forma explícita:

$$\ell = -\rho \varepsilon, \tag{45}$$

únicamente, porque la cantidad de calor en el estado de equilibrio inicialmente considerado es una constante. Evidentemente, la correspondiente lagrangiana específica es

$$\lambda = -\varepsilon \tag{46}$$

y por supuesto se satisface la relación (21). Por tanto, en (44) se obtiene el siguiente resultado:

$$E = TS - pV, \tag{47}$$

en donde se tomó en cuenta la relación (22). Ésta es la *forma de Euler de la segunda ley de la termodinámica* [3, 6]. Se puede afirmar que la energía total interna $E(S, V, T)$ surge del formalismo teórico utilizado como una consecuencia de la *homogeneidad del espacio* [3, 4].

6. Entropía y cantidad de calor

Si se toma en cuenta la funcionalidad de ℓ dada en (34), su variación temporal es la siguiente:

$$\delta^+ \ell = \frac{\partial \ell}{\partial \rho} \delta^+ \rho + \frac{\partial \ell}{\partial s} \delta^+ s + \frac{\partial \ell}{\partial t} \delta^+ t. \tag{48}$$

La definición (5) de variación temporal aplicada a s tiene como resultado que

$$\delta^+ s = \frac{ds}{dt} \delta^+ t. \tag{49}$$

Por otra parte, y de acuerdo con la definición (36), es posible escribir que

$$\frac{\partial \ell}{\partial s} = -\rho T, \tag{50}$$

de manera que en (48) se obtiene

$$\delta^+ \ell = \left(-\ell \operatorname{div} \mathbf{v} - \rho^2 \frac{\partial \lambda}{\partial \rho} \operatorname{div} \mathbf{v} - \rho T \frac{ds}{dt} + \frac{\partial \ell}{\partial t} \right) \delta^+ t;$$

y por supuesto,

$$\delta^+ \ell - \frac{d\ell}{dt} \delta^+ t = \left(-\mathcal{D}\ell - \rho^2 \frac{\partial \lambda}{\partial \rho} \operatorname{div} \mathbf{v} - \rho T \frac{ds}{dt} + \frac{\partial \ell}{\partial t} \right) \delta^+ t. \tag{51}$$

Con éste último resultado sustituido en (7) se tiene que

$$\int_{t_1}^{t_2} \int_{\mathbf{R}} \left(\mathcal{D}\ell + \rho^2 \frac{\partial \lambda}{\partial \rho} \operatorname{div} \mathbf{v} + \rho T \frac{ds}{dt} - \frac{\partial \ell}{\partial t} \right) \delta^+ t dV dt = 0. \tag{52}$$

resultado que sólo se satisface sí nuevamente

$$\mathcal{D}\ell + \rho^2 \frac{\partial \lambda}{\partial \rho} \operatorname{div} \mathbf{v} + \rho T \frac{ds}{dt} - \frac{\partial \ell}{\partial t} = 0. \tag{53}$$

Ésta es la *ecuación de balance de energía*. Si $\partial \ell / \partial t = 0$, se obtiene el cambio en el tiempo de la energía total del sistema

$$\frac{dE}{dt} = T \frac{dS}{dt} - p \frac{dV}{dt} \tag{54}$$

o también

$$dE = T dS - p dV. \tag{55}$$

Ésta es la llamada *identidad termodinámica* [1, 6]. Define la diferencial total de la función $E(S, V)$ que es la energía interna del sistema en el estado de equilibrio [1, 6]. En termodinámica clásica se considera que esa formulación es debida a W. Gibbs [6]. En ella, las variables p y T son definidas de la manera siguiente [6]:

$$p = \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S; \quad y \quad T = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_V \tag{56}$$

Si se compran los resultados (54) y (33) se obtiene la siguiente relación:

$$\frac{dQ}{dt} = T \frac{dS}{dt}, \tag{57}$$

que es la expresión para la cantidad de calor recibida por el sistema [1, 2]. Es importante hacer la siguiente observación. El *trabajo mecánico* dR y la cantidad de calor dQ cedida al sistema en un cambio infinitesimal de estado, no son *diferenciales totales*. Sólo la suma $dR + dQ$, es decir, el cambio en la energía dE es una *diferencial exacta o total*. Se puede hablar de la energía E en algún estado termodinámica dado, pero no se puede hablar de la cantidad de calor que posee el sistema en ese estado particular. Eso significa que la energía de un sistema termodinámico no se puede partir en energía mecánica y energía calorífica. El cambio en la energía debido a la transición de un estado a otro, se puede dividir en la cantidad de calor ganada o perdida por el sistema y en el trabajo mecánico realizado por o sobre él. Esa subdivisión no está determinada únicamente por los *estados inicial y final* del sistema sino que también depende de la naturaleza real del proceso; es decir, el trabajo mecánico y la cantidad de calor son funciones del proceso que experimenta el sistema y no solo de los estados inicial y final [1].

Por otra parte, si un sistema termodinámico cerrado se encuentra en algún instante en un estado macroscópico de no equilibrio, entonces la consecuencia más probable es que la

entropía se incrementa monótonicamente en sucesivos instantes. Esta es la llamada *ley de incremento de la entropía o segunda ley de la termodinámica*. Fue postulada por R. Clausius y fundamentada estadísticamente por L. Boltzmann [1].

7. La temperatura

Finalmente, considérese un sistema que se encuentra en un estado de equilibrio termodinámico tal que el volumen que ocupa no cambia. Para estudiar tal sistema físico se propone una densidad lagrangiana cuya forma funcional es la siguiente

$$\ell = \ell(s, t), \tag{58}$$

en donde $s(\rho, \varepsilon, t)$ es la entropía por unidad de masa. Evidentemente,

$$\lambda = \lambda(s, t), \tag{59}$$

es la correspondiente lagrangiana específica. En consecuencia,

$$\rho \delta \lambda = \rho \frac{\partial \lambda}{\partial s} \delta s = -\rho T s \operatorname{div}(\delta \mathbf{x}),$$

en donde se utilizó la definición (36). La relación anterior se puede escribir de la siguiente manera:

$$\rho \delta \lambda = -\frac{\partial \lambda}{\partial x^i} (\rho s T \delta x^i) + \frac{\partial}{\partial x^i} (\rho s T) \delta x^i.$$

El primer término es cero de acuerdo con el resultado (41). En ese caso

$$\int_{t_1}^{t_2} \int_R \left[\frac{\partial}{\partial x^i} (\rho T s) \right] \delta x^i dV dt = 0.$$

La relación anterior solo se cumple si

$$\frac{\partial}{\partial x^i} (\rho T s) = 0.$$

En ese caso, se cumple que

$$T S = f(S, t); \tag{60}$$

en donde $f(S, t) = E(S, t)$, con E la energía interna del sistema, función termodinámica de estado que surge de la teoría como una consecuencia de la homogeneidad del espacio.

Con respecto a la variación temporal de la densidad lagrangiana y tomando en cuenta las relaciones (49) y (50) es claro que

$$\delta^+ \ell = \left(-\rho T \frac{ds}{dt} + \frac{\partial \ell}{\partial t} \right) \delta^+ t,$$

de manera que

$$\delta^+ \ell - \frac{d\ell}{dt} \delta^+ t = \left(-\frac{d\ell}{dt} - \rho T \frac{ds}{dt} + \frac{\partial \ell}{\partial t} \right) \delta^+ t,$$

Sustituyendo este resultado en (7) se obtiene que

$$\int_{t_1}^{t_2} \int_R \left[\frac{d\ell}{dt} + \rho T \frac{ds}{dt} - \frac{\partial \ell}{\partial t} \right] \delta^+ t dV dt = 0;$$

resultado que sólo se satisface si

$$\frac{d\ell}{dt} + \rho T \frac{ds}{dt} - \frac{\partial \ell}{\partial t} = 0 \tag{61}$$

Ésta es la *ecuación de balance de energía* para el caso presente. Es evidente que si nuevamente $\partial \ell / \partial t = 0$ y se utiliza la forma explícita para la densidad lagrangiana dada en (45), se tiene que^a

$$\frac{dE}{dt} = T \frac{dS}{dt},$$

o también

$$dE = T dS. \tag{62}$$

De la ecuación anterior se obtiene el siguiente resultado:

$$\frac{dS}{dE} = \frac{1}{T}. \tag{63}$$

En termodinámica clásica se afirma que el inverso de la derivada de la entropía S con respecto a la energía E , es una constante para el sistema [1]. Entonces, es evidente que la temperatura de dos sistemas que se encuentran en equilibrio térmico entre sí, son iguales; es decir, se cumple que para ese estado de equilibrio termodinámico [1]

$$T_1 = T_2, \tag{64}$$

y este resultado es válido para cualquier número de sistemas termodinámicos en equilibrio térmico entre sí. Es una expresión de lo que se conoce con el nombre de *principio cero o ley cero de la termodinámica*; en tanto que (63) es una ecuación que define el concepto macroscópico de temperatura [1].

Para terminar, es claro que si se deriva la forma de Euler de la segunda ley de la termodinámica con respecto al tiempo, se obtiene lo siguiente:

$$\frac{dE}{dt} = T \frac{dS}{dt} + S \frac{dT}{dt} - p \frac{dV}{dt} - V \frac{dp}{dt}. \tag{65}$$

Si este resultado se compara con la relación (54) se tiene que

$$S \frac{dT}{dt} - V \frac{dp}{dt} = 0, \tag{66}$$

y ésta es la bien conocida *relación de Gibbs-Duhem* [1-3]

8. Conclusiones

Con la utilización de la metodología propia de la *mecánica teórica* y con el auxilio del *principio variacional tipo Hamilton*, es posible hacer una reformulación novedosa de los postulados fundamentales de la *termodinámica clásica*. Con ello se muestra que el esquema teórico utilizado permite hacer un tratamiento de esa disciplina en el espacio físico de configuraciones y presentarla como una rama de la *mecánica analítica de Lagrange*.

- ^(a) Como tanto ρ como T son constantes, se cumple que $\rho T(ds/dt) = T(dS/dt)$.
1. L.D. Landau and E.M. Lifshitz, *Statistical Physics*, Addison-Wesley Publishing Co., London, (1958).
 2. H.B. Callen, *Thermodynamics*, (John Wiley and Sons, Inc., USA, (1965).
 3. A. Fierros P., *El Principio Tipo Hamilton en la Dinámica de los Fluidos*, Primera y Segunda Edición, (Mc Graw-Hill., México, 1997 y 1998).
 4. C. Lanczos, *The Variational Principles of Mechanics*, Fourth Edition, (University of Toronto Press., Toronto, 1970).
 5. H. Goldstein, *Classical Mechanics*, (Addison-Wesley Publishing Co., London, 1959).
 6. J. Serrin, *Mathematical Principles of Classical Fluid Mechanics*, Handbuch der Physik VIII/1, (Springer-Verlag, Berlin, 1959).