

El esquema de Hamilton en la termodinámica

A. Fierros Palacios
Instituto de Investigaciones Eléctricas
 62001 Palmira, Morelos, Mexico

Recibido el 8 de febrero de 1999; aceptado el 23 de abril de 1999

Dentro del marco analítico del principio variacional tipo Hamilton y con el auxilio de los métodos matemáticos de la mecánica teórica, se presenta una formulación de la termodinámica en el espacio de fases.

Descriptores: Termodinámica

Into the analytical frame of the variational Principle of Hamilton Type and with the use of mathematical methods of Theoretical Mechanics, it derives a formulation of Thermodynamics in the Phase Space.

Keywords: Thermodynamics

PACS: 03.40.Gc; 47.10.+g

1. Introducción

El estado de equilibrio de un sistema termodinámico se puede describir en términos de la energía o de la entropía, proponiendo a cualquiera de ellas como la variable dependiente. Esto es debido a la notable simetría que existe entre esas funciones. Es una consecuencia del hecho que los principios de máxima entropía y de mínima energía son totalmente equivalentes. El principio de máxima entropía caracteriza el estado de equilibrio termodinámico como uno que posee la máxima entropía para una energía total dada; en tanto que el principio de mínima energía describe ese mismo estado como aquel que tiene la mínima energía para una entropía total dada. En ambas representaciones analíticas los *parámetros extensivos* son las variables independientes, mientras que los *parámetros intensivos* surgen en la teoría como entidades derivadas. Por otra parte, los parámetros que se miden y controlan con mayor facilidad en el laboratorio son los intensivos, de modo que normalmente, y desde el punto de vista práctico, se les considere como las variables independientes y se piense que el carácter de cantidades derivadas le corresponde a los parámetros extensivos. Esa diferencia entre lo que usualmente ocurre en la práctica y el esquema analítico que se utiliza, ha propiciado la búsqueda de un formalismo matemático en el que las propiedades extensivas sean sustituidas por los parámetros intensivos en su papel de variables independientes. Esa herramienta matemática existe en la mecánica teórica con el nombre de la formulación de Hamilton [1-3].

2. Los momentos generalizados

Para aplicar el esquema de Hamilton a sistemas termodinámicos, se propone una densidad lagrangiana general como una función continua y con derivadas continuas hasta de tercer orden en sus argumentos que tiene la siguiente forma

funcional:

$$\ell = \ell(S, V, t); \quad (1)$$

en donde t es el tiempo, $S(t)$ la entropía total y $V(t)$ el volumen. Enseguida se define el momento generalizado como cierta derivada de la densidad lagrangiana. Sin embargo, y de acuerdo con la funcionalidad de ℓ , se proponen las siguientes dos posibilidades para definir el momento generalizado en el ámbito de la termodinámica:

$$\frac{\partial \ell}{\partial S} \equiv -T \quad (2)$$

y

$$\frac{\partial \ell}{\partial V} \equiv p, \quad (3)$$

en donde $T(t)$ es la temperatura y $p(t)$ la presión. A continuación se propone una función conocida como la densidad hamiltoniana que depende del tiempo y los momentos generalizados y las coordenadas generalizadas. En este caso, esa función se puede definir de cualquiera de las dos formas siguientes:

$$H = \frac{\partial \ell}{\partial S} S - \ell, \quad (4)$$

$$H = \frac{\partial \ell}{\partial V} V - \ell. \quad (5)$$

Como se verá a continuación, cada representación propuesta describe algún proceso termodinámico específico.

3. La energía libre de Helmholtz

Considérese un sistema termodinámico de una sola fase consistente de un solo medio continuo homogéneo y algún evento que cambia su estado. Supóngase que ese cambio es debido a un proceso adiabático infinitesimal que mantiene constante

el valor de la entropía. Para esa situación física y de acuerdo con (2) y (4) se tiene que

$$\mathcal{H} = -TS - \ell \quad (6)$$

en donde T y S son las *variables canónicas conjugadas*. Dado que $-T$ es el *momento generalizado* y V la *coordenada generalizada*, la densidad hamiltoniana propuesta tiene la siguiente forma funcional:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}(T, V, t) \quad (7)$$

Su derivada total con respecto al tiempo es

$$\frac{d\mathcal{H}}{dt} = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial T} \dot{T} + \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial V} \dot{V} - \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial t}; \quad (8)$$

en donde el punto significa la derivada total con respecto al tiempo. Por otra parte, la derivada total con respecto al tiempo de (6) es

$$\frac{d\mathcal{H}}{dt} = -S\dot{T} - \frac{\partial \ell}{\partial V} \dot{V} - \frac{\partial \ell}{\partial t}. \quad (9)$$

De acuerdo con la mecánica teórica, las relaciones (8) y (9) son compatibles si se satisface la siguiente condición general:

$$\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial T} = -\frac{\partial \ell}{\partial T}; \quad (10)$$

y se cumplen las siguientes relaciones:

$$\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial T} = -S \quad \text{y} \quad \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial V} = -p. \quad (11)$$

A los resultados (11) se les llamará *las ecuaciones canónicas de Hamilton*. En el estado de equilibrio termodinámico se tiene que $\mathcal{H} = \mathcal{H}(T, V)$, de modo que se satisface la siguiente identidad termodinámica:

$$d\mathcal{H} = -S dT - p dV. \quad (12)$$

Este último resultado se puede escribir de otra manera si se hace la siguiente integración por partes:

$$-S dT - p dV = d(-pV) + V dp - S dT.$$

Sin embargo, y de acuerdo con la relación de *Gibbs-Duhem* [4, 5],

$$-S dT + V dp = 0.$$

De la *forma de Euler de la segunda ley de la termodinámica* [4, 5],

$$E = TS - pV,$$

se tiene que $d(\mathcal{H} - E + TS) = 0$; de manera que

$$\mathcal{H} = E - TS, \quad (13)$$

en donde $E(t)$ es la energía total del sistema. A esta nueva función termodinámica de estado se le conoce como la

energía libre de Helmholtz y se le designa con la letra F . En términos de ella, la identidad termodinámica (12) es

$$dF = -S dT - p dV;$$

en tanto que (10) se transforma en

$$\frac{\partial F}{\partial t} = -\frac{\partial \ell}{\partial t} = 0;$$

mientras que las ecuaciones canónicas de Hamilton (11) toman la siguiente forma:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p. \quad (14)$$

4. La función de calor

Supóngase que el cambio de estado de un sistema termodinámico cualquiera es debido a un proceso isotérmico reversible e infinitesimal, que se realiza a volumen constante. Para esa nueva situación física, y de acuerdo con las definiciones (3) y (5), la densidad hamiltoniana apropiada tiene la siguiente forma:

$$\mathcal{H} = pV - \ell, \quad (15)$$

en donde p y V son ahora las *variables canónicas conjugadas*. Como p es el *momento generalizado* y S la *coordenada generalizada*, la densidad hamiltoniana tiene la siguiente forma funcional: $\mathcal{H} = \mathcal{H}(p, S, t)$. Si se repite el cálculo del párrafo anterior, se puede probar que se satisface la condición general (10) y se cumplen las siguientes relaciones:

$$\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p} = V \quad \text{y} \quad \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial S} = T. \quad (16)$$

Éstas son las correspondientes *ecuaciones canónicas de Hamilton*. Como para el equilibrio termodinámico $\mathcal{H} = \mathcal{H}(p, S)$, la respectiva identidad termodinámica es

$$d\mathcal{H} = V dp + T dS.$$

Si en el segundo término del miembro derecho del resultado anterior se efectúa una integración por partes y se usan las relaciones de Gibbs-Duhem y la forma de Euler de la segunda ley de la termodinámica [4, 5], se puede demostrar que

$$\mathcal{H} = E + pV. \quad (17)$$

A esta nueva función termodinámica de estado se le conoce como la *función de calor o el contenido de calor*. También se le llama la *entalpía* del sistema y se le denomina con la letra W . La correspondiente identidad termodinámica toma la siguiente forma:

$$dW = V dp + T dS.$$

La condición general (10) es ahora

$$\frac{\partial W}{\partial t} = -\frac{\partial \ell}{\partial t} = 0,$$

y las ecuaciones canónicas de Hamilton (16) son las siguientes relaciones:

$$\left(\frac{\partial W}{\partial p}\right)_S = V \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial W}{\partial S}\right)_p = T. \quad (18)$$

5. La identidad termodinámica

Para el caso de un sistema termodinámico de una sola fase que no está aislado térmicamente y experimenta un proceso infinitesimal que cambia su estado, la ganancia o pérdida de energía se debe a dos mecanismos. Uno es el trabajo mecánico realizado sobre o por el sistema y el otro es la cantidad de calor adquirida o cedida por él. Para esa situación física se propone la siguiente relación entre las densidades hamiltoniana y lagrangiana:

$$\mathcal{H}(S, V, t) = \frac{\partial \ell}{\partial S} S + \frac{\partial \ell}{\partial V} V - 2\ell.$$

De acuerdo con (2) y (3), así como de la forma de Euler de la segunda ley de la termodinámica [4, 5],

$$\frac{\partial \ell}{\partial S} S + \frac{\partial \ell}{\partial V} V = -TS + pV = -E;$$

con $E(t)$ la energía total interna del sistema. Sea $E(S, V, t) = -\ell(S, V, t)$ de modo que

$$\mathcal{H}(S, V, t) = -\ell(S, V, t). \quad (19)$$

Su derivada total con respecto al tiempo es

$$\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial S} \dot{S} + \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial V} \dot{V} + \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial t} = -\frac{\partial \ell}{\partial S} \dot{S} - \frac{\partial \ell}{\partial V} \dot{V} - \frac{\partial \ell}{\partial t}.$$

Para que este resultado sea compatible se requiere la satisfacción de la condición (10) y que se cumplan las siguientes relaciones:

$$\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial S} = T \quad \text{y} \quad \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial V} = -p. \quad (20)$$

Éstas son las *ecuaciones canónicas de Hamilton*. El estado de equilibrio termodinámico queda definido por la relación funcional $\mathcal{H}(V, S)$, de manera que

$$d\mathcal{H} = T dS - p dV.$$

Si en el miembro derecho del resultado anterior se realizan dos integraciones por partes y se utilizan las expresiones para la forma de Euler de la segunda ley de la termodinámica y para la relación de Gibbs-Duhem [4, 5], se puede demostrar que

$$\mathcal{H}(S, V) = E(S, V);$$

y, por supuesto, se cumple que $\ell(S, V) = -E(S, V)$. Por tanto, para el estado de equilibrio la identidad termodinámica es

$$dE = T dS - p dV; \quad (21)$$

mientras que las *ecuaciones canónicas de Hamilton* son ahora

$$\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V = T \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S = -p. \quad (22)$$

Además, la condición general

$$\frac{\partial E}{\partial t} = -\frac{\partial \ell}{\partial t} = 0$$

se cumple idénticamente.

6. Trabajo y cantidad de calor

En un proceso adiabático infinitesimal la entropía total permanece fija. Para que el sistema esté siempre en equilibrio mecánico la presión debe ser constante durante el proceso completo. En ese caso, de la forma de Euler de la segunda ley de la termodinámica [4, 5] y de (13) se obtiene el siguiente resultado:

$$d\mathcal{H} = -pdV;$$

de modo que $\mathcal{H} = \mathcal{H}(V, t)$ únicamente. En esas circunstancias, el cambio de estado del sistema solo es debido a una variación en el volumen que ocupa; de manera que se puede afirmar que

$$\frac{d\mathcal{H}}{dt} = \left(\frac{dR}{dt}\right)_{\text{ad}}, \quad (23)$$

en donde R es el *trabajo mecánico* realizado sobre el sistema y se cumple que

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

A partir de la relación (13) y de la de Gibbs-Duhem [4, 5], se puede demostrar por cálculo directo que $\mathcal{H} = E(V, t)$, con E la energía total interna del sistema.

Durante un proceso isotérmico tanto la temperatura como el volumen ocupado por el sistema permanecen constantes, de modo que el cambio de estado solo es debido a la cantidad de calor ganada. En ese caso, de (17) y de la forma de Euler de la segunda ley de la termodinámica [4, 5] se tiene que

$$d\mathcal{H} = T dS. \quad (24)$$

Se puede probar por cálculo directo que de la relación (17) y de la forma de Euler de la segunda ley de la termodinámica [4, 5], se tiene que $\mathcal{H} = E(S, t)$. Como por otra parte

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

se cumple que

$$\frac{d\mathcal{H}}{dt} = \frac{dQ}{dt}, \quad (25)$$

en donde Q es la *cantidad de calor* recibida por el sistema.

7. La energía libre de Gibbs

Los resultados (22), (18) y (14) muestran que dadas cualesquiera de las variables termodinámicas de estado E , W y F como funciones de los parámetros apropiados, se pueden obtener las otras cantidades termodinámicas mediante la construcción de las respectivas derivadas parciales. Por esa propiedad es que a esas variables de estado se les llama a menudo *los potenciales termodinámicos* por analogía con el *potencial mecánico*. También se les conoce con el nombre de *funciones características*; esto es, la energía E con respecto a V y S , la función de calor W con relación a S y p y la energía libre de Helmholtz F como función de V y T .

Sin embargo, la teoría requiere de un potencial termodinámico que sea función de T y p . Si T es el momento generalizado y p la coordenada generalizada, la densidad hamiltoniana tiene la siguiente forma funcional:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}(T, p, t).$$

En ese caso, la densidad lagrangiana es

$$\ell = \ell(p, S, t);$$

que tiene la misma forma funcional que la entalpía, de manera que se puede escribir que para este caso,

$$\ell = E + pV. \tag{26}$$

Por tanto, se cumplen las siguientes relaciones:

$$\frac{\partial \ell}{\partial S} = \frac{\partial E}{\partial S} = T \quad \text{y} \quad \frac{\partial \ell}{\partial p} = V. \tag{27}$$

Por consiguiente,

$$\mathcal{H} = TS - \ell, \tag{28}$$

en donde T y S son *las variables canónicas conjugadas*. Se puede demostrar por medio del procedimiento analítico que se ha venido utilizando, que también se satisface la condición general (10) y se cumplen las siguientes relaciones:

$$\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial T} = S \quad \text{y} \quad \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p} = -V. \tag{29}$$

Éstas son las correspondientes ecuaciones canónicas de Hamilton. Como para el estado de equilibrio $\mathcal{H} = \mathcal{H}(T, p)$ se tiene que

$$d\mathcal{H} = SdT - Vdp.$$

Por otra parte, de (26) y (28), se puede verificar que $\mathcal{H} = -\Phi$, con

$$\Phi = E - TS + pV, \tag{30}$$

una nueva función termodinámica de estado conocido como el *potencial termodinámico* o la *energía libre de Gibbs*. En término de ella la identidad termodinámica es

$$d\Phi = -SdT + Vdp; \tag{31}$$

en tanto que la condición general (10) es ahora

$$\frac{\partial \Phi}{\partial t} = \frac{\partial \ell}{\partial t} = 0 \tag{32}$$

y las ecuaciones canónicas de Hamilton son las siguientes relaciones:

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_p = -S \tag{33}$$

y

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial p}\right)_T = V.$$

8. Conclusiones

La utilización de los métodos de la mecánica teórica y con el auxilio de las definiciones apropiadas, fue posible hacer una reformulación novedosa de los potenciales termodinámicos en el espacio de fases.

1. L.D. Landau and E.M. Lifshitz, *Statistical Physics*, (Addison-Wesley Publishing Co., London, Paris, 1958).
2. H. Goldstein, *Classical Mechanics*, (Addison-Wesley Publishing Co., London, 1959).
3. C. Lanczos, *The Variational Principles of Mechanics*, 4th Edition, (University of Toronto Press, 1970).
4. H.B. Callen, *Thermodynamics* (John Wiley and Sons, Inc. New York, 1965).
5. A. Fierros Palacios, *Rev. Mex. Fís.* **45** (1999) 308.
6. C. Truesdell and S. Bharatha, *The concepts and logic of Classical Thermodynamics as a Theory of Heat Engines*, (Springer-Verlag, New York, 1977).
7. C. Truesdell, *Termodinámica Racional* (Ed. Reverte, S.A., Mexico, 1963).
8. J. Serrin, *Mathematical Principles of Classical Fluid Mechanics* Handbuch der Physik, VIII/1, (Springer-Verlag, Berlin, 1959).
9. I. Gyarmati, *Non-equilibrium Thermodynamics*, (Springer-Verlag, New York, 1959) p. 87.