

## COMENTARIOS/COMMENTS

Los *Comentarios* son artículos cortos que critican o corrigen artículos de otros autores publicados previamente en la Revista Mexicana de Física. Cada *Comentario* debe establecer claramente a que artículo se refiere y debe ser acompañado de un pequeño resumen (en inglés y en español). Se seguirá el mismo procedimiento de publicación que para un artículo regular y se enviarán pruebas de galera a los autores.

*Comments* are short papers which criticize or correct papers of other authors previously published in Revista Mexicana de Física. Each comment should state clearly to which paper it refers and must be accompanied by a brief abstract (in both english and spanish). The same publication schedule as for regular article is followed, and page proofs are sent to authors.

## Comentario a "Termodinámica: una formulación lagrangiana"

G.F. Torres del Castillo

Departamento de Física Matemática, Instituto de Ciencias, Universidad Autónoma de Puebla  
72570 Puebla, Pue., Mexico

Recibido el 12 de mayo de 2000; aceptado el 6 de julio de 2000

Se muestra que los desarrollos y los resultados de un artículo reciente [*Rev. Mex. Fís.* 45 (1999) 308], donde se utiliza la formulación lagrangiana de la teoría clásica de campos para obtener las relaciones básicas de la termodinámica clásica, son erróneos.

*Descriptores:* Termodinámica; formalismo lagrangiano

It is shown that the derivations and the results of a recent paper [*Rev. Mex. Fís.* 45 (1999) 308], where the Lagrangian formulation of the classical theory of fields is employed in order to obtain the basic relations of classical thermodynamics, are erroneous.

*Keywords:* Thermodynamics; Lagrangian formalism

PACS: 05.70.-a; 11.10.Ef

En la Ref. 1 (que en lo sucesivo se denotará por I) se ha intentado obtener algunas relaciones básicas de la termodinámica clásica a partir de un principio variacional del tipo empleado en la teoría de campos. Sin embargo, como se argumenta a continuación, en I se incurre en diversos errores relacionados con el formalismo así como con los aspectos físicos y las relaciones termodinámicas que se deducen no son válidas en general (incluso no son válidas en el caso relativamente simple de los gases ideales).

En lo que sigue no se revisa paso a paso lo expuesto en I, sino que se consideran sólo los puntos esenciales. (Existen también algunos errores que parecen ser más bien de carácter tipográfico solamente, e.g., las Ecs. (24) y (27) de I.)

En el resumen acerca del principio de Hamilton presentado en la Sec. 2 de I no se especifica qué son los parámetros  $\alpha$  que aparecen en la Ec. (2) de I (en lo que sigue, la Ec. (I.2) significará la Ec. (2) de I y análogamente para las demás ecuaciones). Contrariamente a lo expresado allí, el principio de Hamilton no establece que la funcional

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

sea invariante bajo alguna variación de los parámetros  $\alpha$  (o de algún otro conjunto de variables). En el caso de una funcio-

nal de la forma (1) tal que la densidad lagrangiana  $\ell$  dependa de una o más variables de campo,  $\eta_\alpha(x, t)$ , sus derivadas parciales hasta un orden finito  $k$  y, posiblemente, de  $x$  y  $t$ , para valores dados de las variables  $\eta_\alpha$  y de sus derivadas parciales hasta el orden  $k - 1$  en la frontera de  $R$  en  $t = t_1$  y  $t = t_2$ , las funciones  $\eta_\alpha(x, t)$  que representan el comportamiento real del sistema correspondiente a  $\ell$  son tales que la integral (1) toma un valor estacionario entre las funciones  $\eta_\alpha$  que satisficieran estas condiciones de frontera (ver, e.g., las Refs. 2 y 3).

Para la funcional (1) no se imponen las condiciones  $\delta x^i(t_1) = \delta x^i(t_2) = 0$  [dadas en la Ec. (I.3)]; las variables espaciales  $x^i$  tienen un carácter similar al de la variable temporal  $t$ . Las variables  $x^i$  y  $t$  son independientes entre sí y de ellas dependen las variables de campo. (Las condiciones  $\delta x^i(t_1) = \delta x^i(t_2) = 0$  tienen sentido, por ejemplo, en el caso de funcionales de la forma  $\int_{t_1}^{t_2} L dt$ , donde  $L$  depende de una o más variables  $x^i(t)$ , sus primeras derivadas y posiblemente de  $t$ , como ocurre en un sistema mecánico con un número finito de grados de libertad). La Ec. (I.5) no es suficiente para definir la variación denotada allí por  $\delta^+$ .

En la Sec. 3 de I se considera un sistema termodinámico simple consistente de un solo medio homogéneo y al suponer que la densidad lagrangiana,  $\ell$ , es alguna función de la densidad de masa,  $\rho$ , y del tiempo, se tiene que  $\rho$  es la única

variable de campo utilizada para describir el estado del sistema [Ec. (I.8)]. La función  $\lambda \equiv \ell/\rho$  es entonces también una función de  $\rho$  y  $t$  y lo mismo ocurre con  $\rho^2 \partial \lambda / \partial \rho$ , por lo tanto el que  $\rho^2 \partial \lambda / \partial \rho$  sea una función del volumen y el tiempo [Ec. (I.16)] corresponde a suponer que la masa del sistema es constante y que la densidad es uniforme [esto último se podría deducir de la Ec. (I.15)].

La densidad lagrangiana propuesta en la Sec. 3 de I tiene la forma  $\ell = \rho(-\varepsilon + q)$  [Ec. (I.20)], donde  $\varepsilon(\rho, t)$  es la energía interna específica y  $q(t)$  es la cantidad de calor por unidad de masa. No se argumenta por qué  $\rho^2 \partial \lambda / \partial \rho$  sea la energía total interna del sistema,  $E$ , no obstante que con anterioridad, entre las Ecs. (I.13) y (I.14), se expresa que  $\rho^2 \partial \lambda / \partial \rho$  es la presión. De las relaciones anteriores resulta que las dimensiones de  $E$  serían las mismas que las de  $\ell$ , las cuales son de energía por unidad de volumen. Además, como se sabe (y se menciona incluso en la Sec. 6 de I), no tiene sentido hablar de la cantidad de calor del sistema y, por lo tanto, de  $q(t)$ . En I no se explica tampoco por qué  $-\rho^2 \partial \varepsilon / \partial \rho$  sea igual a la presión (aunque aquí las dimensiones sí son las correctas) y de las relaciones citadas [Ecs. (I.18) y (I.21)] sigue que  $E = -p$ , en lugar de la igualdad

$$E = -pV, \quad (2)$$

dada en la Ec. (I.23).

La Ec. (2) no se cumple, por ejemplo, para un gas ideal monoatómico (para el cual  $E = (3/2)pV$ ), ni para la radiación electromagnética (donde  $E = 3pV$ ). Además, para obtener la ecuación

$$\frac{dE}{dt} = -p \frac{dV}{dt}, \quad (3)$$

[Ecs. (I.24) y (I.25)] a partir de la Ec. (2), se requiere que  $p$  sea constante en el proceso, lo cual no necesariamente significa que el proceso sea adiabático, como se afirma en I. De lo expuesto en I, tampoco resulta claro por qué la densidad

lagrangiana propuesta en la Sec. 3 de I debiera reproducir solamente procesos adiabáticos.

Al inicio de la Sec. 5 se considera un sistema termodinámico de una sola fase cuya densidad lagrangiana tiene la forma  $\ell = \ell(\rho, s, t)$ , donde  $s(\rho, \varepsilon, t)$  es la entropía por unidad de masa. No se explica en qué difieren los sistemas considerados en la Sec. 5 de los considerados en la Sec. 3 (unos y otros son de una sola fase) y por qué sus densidades lagrangianas podrían ser distintas. A pesar de lo anterior, la densidad lagrangiana considerada finalmente es un caso particular de la propuesta en la Sec. 3 y con ella se obtiene la relación

$$E = TS - pV \quad (4)$$

[Ec. (I.47)]. Al igual que la relación (2), la relación (4) no tiene validez general; por ejemplo, en el caso de un gas ideal, de (4) resulta  $S = \text{constante}$  (suponiendo que la masa o el número de moles del sistema es constante).

La Ec. (4) lleva a

$$dE = T dS + S dT - p dV - V dp,$$

lo que comparado con la Ec. (I.55) (a saber,  $dE = T dS - p dV$ ) implica que

$$S dT = V dp$$

Esta última relación significa que  $T$  y  $p$  no son independientes entre sí (lo cual, por supuesto, no se cumple en general, aunque sí es válido en el caso de la radiación electromagnética)[cf. Ec. (I.66)].

Los resultados erróneos obtenidos en I ya señalados, no significan, por supuesto, que no sea posible deducir las relaciones de la termodinámica clásica a partir de un principio variacional (ver, e.g., la Ref. 4 y las referencias citadas allí).

1. A. Fierros Palacios, *Rev. Mex. Fís.* **45** (1999) 308.

2. H. Goldstein, *Classical Mechanics*, 2nd edition, (Addison-Wesley, Reading, Mass., 1980).

3. J.D. Jackson, *Classical Electrodynamics*, 2nd edition, (Wiley, New York, 1975).

4. W. Yourgrau and S. Mandelstam, *Variational Principles in Dynamics and Quantum Theory*, (Dover, New York, 1979).