

Comentario sobre "El esquema de Hamilton en la termodinámica"

G.F. Torres del Castillo

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

Recibido el 17 de mayo de 2000; aceptado el 6 de julio de 2000

Se muestra que las relaciones entre variables termodinámicas dadas en un artículo reciente [Rev. Mex. Fís. 45 (1999) 414], resultan de las bien conocidas transformaciones de Legendre, las cuales se utilizan también al pasar de la formulación lagrangiana a la hamiltoniana en la mecánica clásica, pero que esto no significa que el formalismo hamiltoniano se esté empleando en la termodinámica. Se señalan también diversos errores conceptuales.

Descriptores: Termodinámica; formalismo hamiltoniano

It is shown that the relations between thermodynamic variables given in a recent paper [Rev. Mex. Fís. 45 (1999) 414], come from the well-known Legendre transformations, which are also employed to go from the Lagrangian to the Hamiltonian formulation of classical mechanics, but that this does not mean that the Hamiltonian formalism is being used in thermodynamics. Various conceptual errors are also pointed out.

Keywords: Thermodynamics; Hamiltonian formalism

PACS: 05.70.-a; 45.20.Jj

El paso de la formulación lagrangiana a la hamiltoniana en la mecánica clásica se efectúa mediante una transformación de Legendre (ver, e.g., Refs. 1-3), la cual se emplea también en la termodinámica clásica para definir los diversos potenciales termodinámicos (ver, e.g., Refs. 4 and 5), de tal manera que en algunos textos de mecánica clásica se recalca el que la relación entre la función hamiltoniana y la lagrangiana es análoga a la que existe entre los potenciales termodinámicos (ver, e.g. Ref. 2). En la Ref. 6 (que en lo sucesivo se denotará por I) se reproduce (con algunos defectos) esta analogía pretendiendo que esto significa que el formalismo hamiltoniano aparece en la termodinámica. Como se muestra a continuación, el empleo de la terminología de la mecánica hamiltoniana en la termodinámica, hecho en I, es un abuso de lenguaje (por demás innecesario) y se señalan, además, algunos errores presentes en I.

Considerando solamente los puntos esenciales y siguiendo el orden de lo expuesto en I, en la Sec. 2 de I no se justifica el llamar lagrangiana a la función $\ell = \ell(S, V, t)$ que aparece en la Ec. (1) de I (en lo que sigue, la Ec. (1) de I se denotará por Ec. (I.1) y en forma similar para las demás ecuaciones), y mucho menos se justifica llamarla *densidad lagrangiana* (término empleado en la teoría de campos). En el lenguaje de la mecánica, una función lagrangiana es una función de las coordenadas generalizadas, las velocidades generalizadas correspondientes y posiblemente de t ; mientras que con la entropía y el volumen (o funciones de ellas) no ocurre que una sea la derivada con respecto al tiempo de la otra. Contrariamente a lo expresado al final de la Sec. 2 de I, los resultados de aplicar las transformaciones de Legendre a $\ell(S, V, t)$, no describen procesos termodinámicos específicos.

En la Sec. 3 de I se considera un proceso infinitesimal con entropía constante y se afirma, sin argumentación, que para esta situación física hay que considerar la transformación de

Legendre

$$\mathcal{H} = \frac{\partial \ell}{\partial S} S - \ell \quad (1)$$

[Ec. (I.4)]. Con las condiciones apropiadas sobre ℓ [3], se puede considerar que la función \mathcal{H} definida en la Ec. (1) es una función de $\partial \ell / \partial S \equiv -T$ [Ec. (I.2)], V y t , ya que [usando las definiciones $T \equiv -\partial \ell / \partial S$, $p \equiv \partial \ell / \partial V$ dadas en (I.2) y (I.3)], de la Ec. (1) se tiene

$$\begin{aligned} d\mathcal{H} &= d(-TS - \ell), \\ &= -T dS - S dT - \frac{\partial \ell}{\partial S} dS - \frac{\partial \ell}{\partial V} dV - \frac{\partial \ell}{\partial t} dt, \\ &= -T dS - S dT + T dS - p dV - \frac{\partial \ell}{\partial t} dt, \\ &= -S dT - p dV - \frac{\partial \ell}{\partial t} dt. \end{aligned}$$

De esta última relación, y de acuerdo con el cálculo (no la mecánica teórica, como se afirma en I), se deduce que

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

Todo lo anterior es estándar y en ninguna parte del desarrollo es necesario suponer que S sea constante, así que no se justifica afirmar que la transformación dada por la Ec. (1) corresponde a una situación física específica, como se expresa en I. Tampoco se justifica el llamar ecuaciones canónicas de Hamilton a las primeras dos Ecs. (2), tomando en cuenta que, en la mecánica analítica, las ecuaciones de Hamilton expresan las ecuaciones de movimiento de un sistema mecánico o, más precisamente, la derivada *temporal* de las coordenadas canónicas.

Puede notarse que en desarrollo anterior, la variable t no tiene un papel esencial y puede suprimirse desde el principio.

De las dos primeras Ecs. (2) y la relación

$$TdS = dE + pdV, \quad (3)$$

donde E es la energía interna, sigue que, excepto por una constante aditiva, $\mathcal{H} = \mathcal{E} - TS$. En I se llega al mismo resultado usando las relaciones

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

y

$$-SdT + Vdp = 0, \quad (5)$$

[siendo la última una consecuencia de las Ecs. (3) y (4)]; sin embargo, las Ecs. (4) y (5) no tienen validez general [la Ec. (4) lleva a $S = \text{constante}$ en el caso de un gas ideal, mientras que la Ec. (5) implica que p y T no son independientes entre sí].

En la Sec. 4 de I se considera un proceso isotérmico a volumen constante, sin notar que, con las suposiciones hechas con anterioridad, sólo hay dos variables termodinámicas independientes entre sí (lo cual también está implícito en la Ec. (3) [7]), por lo que al fijar la temperatura y el volumen, hay un único estado posible y no se tiene un proceso. En el resto de la Sec. 4 de I se obtienen relaciones bien conocidas, sin que se requieran las hipótesis $T = \text{constante}$, $V = \text{constante}$, empleando nuevamente las relaciones incorrectas (4) y (5) [también aquí el error en que se incurre al usar la Ec. (4) se corrige al usar la Ec. (5)].

Sin embargo, en la Sec. 5 de I, se emplea la Ec. (4) pero no la Ec. (5), así que el error no se compensa; esta situación se "corrige" en I haciendo una "transformación" que no es una transformación de Legendre (a saber, $\mathcal{H} = (\partial\ell/\partial S)S + (\partial\ell/\partial T)T - 2\ell$) y el resultado del desarrollo es una función que depende de las mismas variables de las que depende ℓ originalmente. En efecto, el resultado [incorrecto, por lo ya señalado en relación con la Ec. (4)] es $\mathcal{H} = -\ell$, así

que las Ecs. (I.20) son esencialmente las definiciones dadas por las Ecs. (I.2) y (I.3).

En la Sec. 6 de I, nuevamente se consideran dos condiciones, $S = \text{constante}$, $p = \text{constante}$, con lo que no habría cambio de estado alguno; también se emplea la Ec. (4), por lo cual no es sorprendente que se obtenga un resultado (a saber, $\mathcal{H} = \mathcal{E}$) que contradice el hallado en la Sec. 3 de I ($\mathcal{H} = \mathcal{E} - TS$). Algo similar ocurre en la parte final de la Sec. 6 de I; se afirma que en un proceso isotérmico tanto la temperatura como el volumen permanecen constantes (con lo que no habría proceso alguno) y se obtiene, con la "ayuda" de la Ec. (4), una expresión que contradice la hallada en la Sec. 4 de I. Finalmente, si se sustituyen las Ecs. (4) y (5) en las Ecs. (I.30) y (I.31) se obtiene $\Phi = 0$ y $d\Phi = 0$, respectivamente, lo que contradice las Ecs. (I.33).

Haciendo énfasis en la ausencia de una estructura similar a la de la mecánica Hamiltoniana en la termodinámica, tal como se pretende en I, se pueden agregar los siguientes argumentos. El espacio fase en la mecánica Hamiltoniana tiene dimensión par; la validez de la Ec. (3) implica que hay dos variables termodinámicas independientes entre sí, pero si, por ejemplo, se tuviera

$$TdS = dE + pdV - \mu dN,$$

donde μ es el potencial químico y N el número de moles, entonces el número de variables independientes sería impar (tres) [7]. Por otra parte, si (T, V) y (p, S) fuesen dos conjuntos de variables canónicamente conjugadas, tal como se afirma en I, el valor absoluto del determinante Jacobiano $\partial(T, V)/\partial(p, S)$ debiera ser igual a 1 (ya que la transformación de (T, V) a (p, S) sería canónica), lo cual no ocurre (basta considerar las dimensiones de este determinante). Finalmente se puede señalar que los dos números del PACS asignados a I corresponden a la dinámica de fluidos y no son, por tanto, apropiados para ese artículo.

1. C. Lanczos, *The Variational Principles of Mechanics*, 4th edition, (Dover, New York, 1986).
2. H. Goldstein, *Classical Mechanics*, 2nd edition, (Addison-Wesley, Reading, Mass., 1980).
3. V.I. Arnold, *Mathematical Methods of Classical Mechanics*, (Springer-Verlag, New York, 1978).

4. H.B. Callen, *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*, 2nd edition, (Wiley, New York, 1985).
5. L. García-Colín S., *Introducción a la Termodinámica Clásica*, 4a edición, (Trillas, México, D.F., 1990).
6. A. Fierros Palacios, *Rev. Mex. Fís.* **45** (1999) 414.
7. G.F. Torres del Castillo, *Rev. Mex. Fís.* **38** (1992) 484.