

ESTIMACIÓ QUANTITATIVA DE LA IRREVERSIBILITAT DELS PROCESSOS TÈCNICS SEGONS LA TERMODINÀMICA DELS MEDIS CONTINUS

per

R. DIAZ I CALLEJA

*Laboratori de Termodinàmica de l'Escola Tècnica
Superior d'Enginyers Industrials (U.P.B.), Barcelona*

RESUM

En el marc de la Termodinàmica Racional dels Medis Continus ha estat fet un càlcul general de l'eficiència d'un procés (no necessàriament cíclic) termodinàmic. Com una conseqüència s'ha obtingut la formulació de la segona llei de la termodinàmica sota el punt de vista de la teoria de camps. Fem aplicació a un determinat tipus de materials, i trobem les restriccions que imposa la segona llei a les equacions constitutives que defineixen aquest tipus de material. Es comenta la importància del concepte de fredor en la teoria de la transmissió de la calor i les possibilitats de reduir les irreversibilitats inherents als processos. Es pot concloure que la formulació general que presentem permet d'analitzar i justificar més racionalment les irreversibilitats en qualsevol procés.

INTRODUCCIÓ

L'any 1824 Carnot deia en el seu llibre *Reflexions sur la puissance motrice du feu* que calia establir principis vàlids per a la producció de la calor no solament sota un punt de vista totalment general sinó que fossen aplicables a totes les màquines de calor imaginables. Malgrat això, a l'hora de l'aplicació, Carnot es dedica només al cas de processos cíclics en els quals les substàncies en joc tenen un comportament donat per una funció d'estat: $p = p(v, \theta) > 0$. La pressió depèn només dels valors actuals del volum i de la temperatura. A més considera $p = R\theta/v$, o siga el material més especial en la més especial de les circumstàncies: camps uniformes de temperatura i densitat. Fins i tot, en el raonament de Car-

not (fet en paraules al llarg del seu llibre), no hi ha expressió matemàtica per al temps. Pel fet que tota la formulació de la segona llei de la termodinàmica clàssica ha estat fonamentada fins ara en el treball de Carnot, resulta que la termodinàmica mos apareix com a ciència intemporal. Així el muntatge de Carnot queda essencialment ambigu malgrat la seua genial idea. Quan va aparèixer a l'escena termodinàmica el primer matemàtic pur (Gibbs), era massa tard per a tornar endarrera, a part del fet que Gibbs no era allò que es diu un revolucionari.

Paral·lelament a esta situació en el camp de la termodinàmica, s'anaren desenvolupant les altres branques de la física d'acord amb la teoria de camps: així Cauchy en elasticitat, Maxwell en electromagnetisme, Euler en hidrodinàmica.

Cent anys després (1955-1965), per mitjà de Noll, Coleman, Gurtin, Truesdell, etc. hom va tractar de reformular la termodinàmica com una teoria de camps. Fou el mateix Truesdell¹ qui amb un propòsit pedagògic formulà per primera vegada, i amb prou generalitat, una estimació de l'eficiència de les màquines tèrmiques homogènies; posteriorment Fosdick i Serrin [2] generalitzaren els resultats a cossos no homogenis.

De fet en la termomecànica racional no es tracta de tipus de processos sinó de materials, i són les restriccions que la segona llei imposa sobre les equacions constitutives d'aquests les que determinen els tipus de processos que poden seguir els materials. La intenció d'aquest treball és de generalitzar els resultats de Fosdick i Serrin² en el sentit d'introduir en lloc de θ (temperatura) una funcional α que depenga no tan sols de θ sinó també de $\ddot{\theta}, \dot{\theta}, \dots, \overset{(N)}{\theta}, \theta, \dots$. Esta funció és l'invers de la fredor λ que fou introduïda per I. Müller³ com a multiplicador indeterminat de Lagrange tot estudiant les restriccions que imposava la segona llei a uns certs tipus de materials. Posteriorment demostrà que era una funció universal dels fluids termoelàstics⁴ i que per mitjà de la fredor podia justificar una velocitat finita per a la propagació de la calor. Malgrat això, Müller no dona a la fredor un caràcter constitutiu. Green i Laws⁵ han proposat d'introduir α com a una quantitat constitutiva anomenada temperatura termodinàmica $\alpha > 0$, i tal que l'entropia que absorbeix el medi en un punt és donada per la calor que absorbeix eix punt dividit per α .

Amb aquesta base hom pot obtenir una relació prou general per a l'eficiència d'un procés termodinàmic definit com:

$$\epsilon = \frac{\int_T \dot{w} \, dt}{Q^+} \quad [1]$$

i partint d'ací trobar la forma de Green i Laws de la segona llei i a més un terme lligat a la irreversibilitat o producció d'entropia del material (no del procés). Aplicarem els nostres resultats a un tipus de material termoelàstic amb una memòria molt curta de la història de la temperatura. Discutirem les causes de la irreversibilitat del material i la possibilitat d'una eficiència màxima.

EFICIÈNCIA DE LES MÀQUINES TÈRMiques I SEGONA LLEI

Considerem un cos C de partícules X dotat d'una mesura m . Siga C_t la configuració de C en el moment t i usem δC_t per assenyalar el contorn d'esta configuració; n és el vector unitari normal a δC_t . Suposarem que C és immergit en un medi o focus calorífic F que se suposa homogeni però amb una temperatura termodinàmica definida per $\tau = \tau(\theta, \dot{\theta}, \ddot{\theta}, \dots, \theta_n, \dot{\theta}_n)$, i suposarem també un interval de temps $T = (t_1, t_2)$ en el qual τ és acotada superiorment i $\tau \text{ mín} \neq 0$.

El balanç global d'energia per a C s'expressa així:

$$\dot{E}(C_t) + \dot{K}(C_t) = W(C_t) + Q(C_t)$$

$$\text{on } Q(C_t) = \int_{\partial C_t} \underline{h} \cdot \underline{n} \, da + \int_{C_t} \underline{r} \, dm \quad [2]$$

Siga $T^+ \subset T$ l'interval de temps en què el cos absorbeix calor i $T^- \subset T$ l'interval en què cedeix calor. Suposarem que T^+ no és buit. Llavors la calor emesa i absorbida serà respectivament

$$C^+ = \int_{T^+} Q(C_t) \, dt \quad C^- = \int_{T^-} Q(C_t) \, dt \quad [3]$$

T^- ($T^+ \cup T^-$) és el temps en què el cos procedix adiabàticament.

El treball net serà:

$$A = \int_T \dot{W}(C_t) \, dt \quad [4]$$

i per tant l'eficiència:

$$\epsilon = \frac{A}{C^+} = 1 - \frac{C^-}{C^+} - \frac{\Delta E + \Delta K}{C^+} \quad [5]$$

amb:

$$\Delta E = \int_T \dot{E} dt \quad \Delta K = \int_T \dot{K} dt \quad [6]$$

El cos és no homogeni i té una temperatura termodinàmica tot definint el seu estat tèrmic.

Afegint i restant les quantitats:

$$\frac{\tau_{\min}}{C^+} = \int_T \left(\int_{\partial C_t} \frac{\tilde{h} \tilde{n}}{\alpha} da + \int_{C_t} \frac{r}{\alpha} dm \right) dt \quad [7a]$$

$$\frac{\tau_{\min}}{C^+} = \int_T \left(\int_{\partial C_t} \frac{\tilde{h} \tilde{n}}{\tau} da + \int_{C_t} \frac{r}{\tau} dm \right) dt \quad [7b]$$

trobem després d'alguns càlculs:

$$\begin{aligned} \varepsilon = 1 - \frac{\tau_{\min}}{\tau_{\max}} - \frac{\Delta E + \Delta K - \tau_{\min} \Delta H}{C^+} - \frac{\tau_{\min}}{C^+} \left\{ \int_{T^+} \left(\frac{1}{\tau} - \right. \right. \\ \left. \left. - \frac{1}{\tau_{\max}} \right) Q(C_t) dt + \int_{T^-} \left(\frac{1}{\tau_{\min}} - \frac{1}{\tau} \right) (-Q(C_t)) dt + \int_T \left(\dot{H}(C_t) - \right. \right. \\ \left. \left. - \left(\int_{\partial C_t} \frac{\tilde{h} \tilde{n}}{\alpha} da + \int_{C_t} \frac{r}{\alpha} dm \right) \right) dt - \int_T \left(\int_{\partial C_t} \left(\frac{1}{\tau} - \right. \right. \right. \\ \left. \left. \left. - \frac{1}{\alpha} \right) \tilde{h} \tilde{n} da + \int_{C_t} \left(\frac{1}{\tau} - \frac{1}{\alpha} \right) r dm \right) dt \right\} \end{aligned} \quad [8]$$

com a eficiència. Est resultat és òbviament més general que el trobat per Fosdick i Serrin.²

En particular un procés serà de Carnot si:

1. C absorbeix calor a $\tau = \tau_{\max}$
2. C emet calor a $\tau = \tau_{\min}$
3. C procedeix adiabàticament

La calor pot ser transmesa per conducció o per radiació, i fins i tot alhora per totes dues maneres. Generalitzarem ara les desigualtats de Maxwell de la conducció de la calor⁶ en el sentit de fer:

$$\begin{aligned} (\alpha - \tau) \underline{h} \underline{n} &\leq 0 \quad \text{sobre } \delta C_t \\ (\alpha - \tau) r &\leq 0 \quad \text{en } C_t \end{aligned} \quad [9]$$

Això implica que:

$$- \int_T \left(\int_{\partial C_t} \left(\frac{1}{\tau} - \frac{1}{\alpha} \right) \underline{h} \underline{n} \, da + \int_{C_t} \left(\frac{1}{\tau} - \frac{1}{\alpha} \right) r \, dm \right) dt \geq 0 \quad [10]$$

Per tant, per a un procés de Carnot reversible: en $T^+ \alpha = \tau_{\max}$ en $T^- \alpha = \tau_{\min}$ (i en T^0 $b. n = 0$ * sobre δC_t i $r = 0$ sobre C_t). Per tant, si posem:

$$\begin{aligned} \left(1 - \frac{\tau_{\min}}{\tau_{\max}} \right) C^+ - (\Delta E + \Delta K - \tau_{\min} \Delta H) - A &= \tau_{\min} \left\{ \int_{T^+} \left(\frac{1}{\tau} - \right. \right. \\ &- \frac{1}{\tau_{\max}} \left. \right) Q \, dt + \int_{T^-} \left(\frac{1}{\tau_{\min}} - \frac{1}{\tau} \right) (-Q) \, dt + \int \left(\int_{\partial C_t} \left(\frac{1}{\alpha} - \right. \right. \\ &- \frac{1}{\tau} \left. \right) \underline{h} \underline{n} \, da + \int_{C_t} \left(\frac{1}{\alpha} - \frac{1}{\tau} \right) r \, dm \, dt + \Delta H - \\ &- \int_T \left(\int_{\partial C_t} \frac{\underline{h} \underline{n}}{\alpha} \, da + \int_{C_t} \frac{r}{\alpha} \, dm \right) dt \Big\} \end{aligned} \quad [11]$$

* Els símbols en cursiva indiquen notació vectorial.

les quatre primeres integrals s'anul·len per a un procés de Carnot reversible, i si a més fem:

$$\Delta H - \int_T \left(\int_{\partial C_t} \frac{\tilde{h}_n}{\alpha} da + \int_{C_t} \frac{r}{\alpha} dm \right) dt \geq 0 \quad [12]$$

l'eficiència per a un procés de Carnot en estes circumstàncies serà:

$$\varepsilon \leq 1 - \frac{\tau_{\min}}{\tau_{\max}} - \frac{\Delta E + \Delta K - \tau_{\min} \Delta H}{C^+} \quad [13]$$

si:

$$\Delta E + \Delta K - \tau_{\min} \Delta H \geq 0 \quad [14]$$

s'obté:

$$\varepsilon \leq 1 - \frac{\tau_{\min}}{\tau_{\max}} \quad [15]$$

el signe = és vàlid per al cas cíclic

$$\varepsilon = 1 - \frac{\tau_{\min}}{\tau_{\max}} \quad [16]$$

Per tant, que un procés siga o no reversible depèn només de les seues equacions constitutives, i les integrals en [11] poden donar una mesura de la irreversibilitat d'un determinat procés. En el cas d'un procés de Carnot esta mesura és donada per [12], que és la desigualtat que postulen Green i Laws. D'ací endavant nosaltres considerarem [12] com a un axioma. Per tant, considerant el cas d'un cos homogeni, la desigualtat [12] es reduïx a la de Clausius:

$$\Delta H \geq \int_T \frac{Q}{\alpha} dt \quad [17]$$

i en aquest cas:

$$\Delta H \geq 0 \quad (\text{procés adiabàtic})$$

$$\Delta H \geq \frac{c^+ - c^-}{\alpha} \quad (\text{procés a } \alpha \text{ constant}) \quad [18]$$

Si considerem un cicle que absorbeix i emet calor a un nombre finit de temperatures $\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_j$, llavors tot fent $\tau_{\min} = \tau_{\max} = \tau_0$ trobem:

$$A \leq -(\Delta E + \Delta K - \tau_0 \Delta H) - \tau_0 \int_{\tau_j}^j \left(\frac{1}{\tau_j} - \frac{1}{\tau_0} \right) Q \, dt \quad [19]$$

i si la calor emesa i absorbida s'igualen en un cicle:

$$\int_{T_j} Q \, dt = 0 \quad A \leq 0 \quad [20]$$

és a dir: el cos no pot donar treball. Aquest és l'enunciat de Kelvin de la segona llei de la termodinàmica. L'hem trobat com a una conseqüència del plantejament general que s'ha fet.

En general també la potència de la màquina serà:

$$\frac{1}{T} \left(\int_{T^+} \left(\int_{\partial C_t} \tilde{h} \tilde{n} \, da + \int_{C_t} r \, dm \right) dt + \int_{T^-} \left(\int_{\partial C_t} \tilde{h} \tilde{n} \, da + \int_{C_t} r \, dm \right) dt \right) \quad [21]$$

$$\text{amb } T = T^+ \cup T^- \cup T^0$$

TERMODINÀMICA D'UN MATERIAL TERMOELÀSTIC

Considerarem, en això que segix, una teoria termodinàmica dels cosos termoelàstics amb una memòria molt curta de la temperatura.

Un procés termodinàmic és un conjunt de funcionals:

$$\begin{aligned}
 S_{ij} &= \hat{S}^{(n)}(C_{km}, \theta, \dot{\theta}, \dots, \theta, \theta, n) \\
 \psi &= \hat{\psi}^{(n)}(C_{km}, \theta, \dot{\theta}, \dots, \theta, \theta, n) \\
 \eta &= \hat{\eta}^{(n)}(C_{km}, \theta, \dot{\theta}, \dots, \theta, \theta, n) \\
 Q_i &= \hat{Q}_i^{(n)}(C_{km}, \theta, \dot{\theta}, \dots, \theta, \theta, n) \\
 \alpha &= \hat{\alpha}^{(n)}(C_{km}, \theta, \dot{\theta}, \dots, \theta, \theta, n)
 \end{aligned} \quad [22]$$

on és acceptada la validesa dels principis d'equipresència⁷ i de material objectivitat,⁸ tot satisfent a) les equacions dels balanços (moment lineal i angular i energia), b) el principi de dissipació en la forma obtinguda abans. En la seua forma local, aquest últim s'escriu:

$$\rho \dot{\eta} - \left(\frac{h_i}{\alpha} \right)_{,i} - \rho \frac{r}{\alpha} \geq 0 \quad [23]$$

Les equacions del balanç són:

$$\begin{aligned}
 P_{ji,j} + \rho_0 b_i &= \rho \dot{v}_i \\
 S_{ji} &= S_{ij} \\
 \rho_0 r - Q_{i,i} - \rho_0 \dot{e} + 1/2 S_{ij} \dot{C}_{ij} &= 0
 \end{aligned} \quad [24]$$

En aquesta formulació, un punt sobre una lletra vol dir diferenciació material respecte del temps, i ,j .j indiquen diferenciació respecte de x_j X_j . A més la diferenciació material respecte dels temps i ,j commuten. Llavors substituint $e = \psi + \alpha \eta$ i el balanç d'energia [24c] en [23] s'obté en la formulació material:

$$-\rho_0 (\dot{\psi} + \eta \dot{\alpha}) + 1/2 S_{ij} \dot{C}_{ij} - Q_i \alpha_{,i} / \alpha \geq 0 \quad [25]$$

Substituint $\dot{\psi}$, $\dot{\alpha}$, $\alpha_{.i}$ en [25] i reordenant termes:

$$\begin{aligned}
 & -\rho_o \left(\frac{\partial \psi}{\partial C_{k1}} + \hat{\eta} \frac{\partial \hat{\alpha}}{\partial C_{k1}} - \frac{1}{2\rho_o} \hat{S}_{k1} \right) \dot{C}_{k1} - \rho_o \left(\frac{\partial \hat{\psi}}{\partial \theta \cdot k} + \right. \\
 & \left. \hat{\eta} \frac{\partial \hat{\alpha}}{\partial \theta \cdot k} + \frac{1}{\rho_o \hat{\alpha}} \hat{Q}_k \frac{\partial \hat{\alpha}}{\partial \theta} \right) \dot{\theta} \cdot k - \sum_{n=0}^{N-1} \rho_o \left(\frac{\partial \hat{\psi}}{\partial \theta} \frac{(n)}{(n)} + \hat{\eta} \frac{\partial \hat{\alpha}}{\partial \theta} \frac{(n+1)}{(n)} \right) \dot{\theta} - \rho_o \left(\frac{\partial \hat{\psi}}{\partial \theta} \frac{(N)}{(N)} + \right. \\
 & \left. \hat{\eta} \frac{\partial \hat{\alpha}}{\partial \theta} \frac{(N+1)}{(N)} \right) \dot{\theta} - \frac{1}{\hat{\alpha}} \frac{\partial \hat{\alpha}}{\partial \theta} \hat{Q}_k \dot{\theta} \cdot k - \frac{1}{\hat{\alpha}} \hat{Q}_k \frac{\partial \hat{\alpha}}{\partial C_{mn}} C_{mn,k} \\
 & - \sum_{n=2}^N \frac{1}{\hat{\alpha}} \frac{\partial \hat{\alpha}}{\partial \theta} \frac{(n)}{(n)} \dot{\theta} \cdot k - \frac{1}{\hat{\alpha}} \dot{\theta} \cdot mk \hat{Q}_k \frac{\partial \hat{\alpha}}{\partial \theta \cdot m} \geq 0
 \end{aligned}
 \tag{26}$$

que és lineal en $\dot{C}_{kl}$, $\dot{C}_{mn,k}$, $\dot{\theta} \cdot mk$, $\dot{\theta}$, $\dot{\theta} \cdot k$ amb $n = 1, 2, \dots, N$. Per això en ordre a satisfer [26] per a tota possible variació d'eixes quantitats, els corresponents coeficients han de ser nuls. Per tant:

$$\begin{aligned}
 & \frac{\partial \hat{\psi}}{\partial C_{k1}} + \hat{\eta} \frac{\partial \hat{\alpha}}{\partial C_{k1}} - \frac{1}{2\rho_o} \hat{S}_{k1} = 0 \\
 & \frac{\partial \hat{\psi}}{\partial \theta \cdot k} + \hat{\eta} \frac{\partial \hat{\alpha}}{\partial \theta \cdot k} + \frac{1}{\rho_o \hat{\alpha}} \frac{\partial \hat{\alpha}}{\partial \theta} \hat{Q}_k = 0 \\
 & \frac{\partial \hat{\psi}}{\partial \theta} \frac{(N)}{(N)} + \hat{\eta} \frac{\partial \hat{\alpha}}{\partial \theta} \frac{(N)}{(N)} = 0 \\
 & \hat{Q}_k \frac{\partial \hat{\alpha}}{\partial C_{mn}} + \hat{Q}_n \frac{\partial \hat{\alpha}}{\partial C_{mk}} = 0 \\
 & \hat{Q}_k \frac{\partial \hat{\alpha}}{\partial \theta} \frac{(n)}{(n)} = 0 \\
 & \hat{Q}_k \frac{\partial \hat{\alpha}}{\partial \theta \cdot m} + \hat{Q}_m \frac{\partial \hat{\alpha}}{\partial \theta \cdot k} = 0
 \end{aligned}
 \tag{27}$$

$$\eta = 2, \dots, N$$

(per a més detalls,
vegeu ref. 9)

i la desigualtat residual queda:

$$\sum_{n=0}^{N-1} \rho_0 \left(\frac{\partial \hat{\psi}}{\partial \theta} + \hat{\eta} \frac{\partial \hat{\alpha}}{\partial \theta} \right)^{(n+1)} - \frac{1}{\hat{\alpha}} \frac{\partial \hat{\alpha}}{\partial \theta} \hat{Q}_k \theta \cdot k \geq 0 \quad [28]$$

Per tant l'equació constitutiva per a α serà:

$$\alpha = \alpha(\theta, \dot{\theta}) \quad [29]$$

i d'ací:

$$\begin{aligned} S_{k1} &= 2\rho_0 \frac{\partial \hat{\psi}}{\partial C_{k1}} \\ \frac{\partial \hat{\psi}}{\partial \theta \cdot k} + \frac{1}{\rho_0 \hat{\alpha}} \hat{Q}_k \frac{\partial \hat{\alpha}}{\partial \theta} &= 0 \\ \frac{\partial \hat{\psi}}{\partial \theta} &= 0 \end{aligned} \quad [30]$$

i per a la desigualtat residual:

$$\begin{aligned} \rho_0 \left(\frac{\partial \hat{\psi}}{\partial \theta} + \hat{\eta} \frac{\partial \hat{\alpha}}{\partial \theta} \right) \ddot{\theta} + \rho_0 \left(\frac{\partial \hat{\psi}}{\partial \theta} + \hat{\eta} \frac{\partial \hat{\alpha}}{\partial \theta} \right) \ddot{\theta} + \rho_0 \sum_{n=2}^{N-1} \frac{\partial \hat{\psi}}{\partial \theta} \theta^{(n+1)} + \\ \frac{1}{\hat{\alpha}} \frac{\partial \hat{\alpha}}{\partial \theta} \hat{Q}_k \theta \cdot k \leq 0 \end{aligned} \quad [31]$$

MESURA I POSSIBILITATS DE MINIMITZACIÓ DE LES IRREVERSIBILITATS

A la vista dels resultats obtinguts per al nostre material es troba:

$$H(C_t) - \int_T \left(\int_{\partial C_t} \frac{\underline{h} \underline{n}}{\alpha} da + \int_{C_t} \frac{r}{\alpha} dm \right) dt =$$

$$\begin{aligned}
 - \int_T \int_{C_t} \frac{1}{\alpha} \left(\rho_0 \left(\frac{\partial \hat{\psi}}{\partial \theta} + \hat{\eta} \frac{\partial \hat{\alpha}}{\partial \theta} \right) \dot{\theta} + \rho_0 \left(\frac{\partial \hat{\psi}}{\partial \dot{\theta}} + \hat{\eta} \frac{\partial \hat{\alpha}}{\partial \dot{\theta}} \right) \ddot{\theta} + \right. \\
 \left. \rho_0 \sum_{n=2}^{N-1} \frac{\partial \hat{\psi}}{\partial \theta^{(n)}} \frac{(n+1)}{\theta} + \frac{1}{\hat{\alpha}} \frac{\partial \hat{\alpha}}{\partial \theta} \hat{Q}_k \theta \cdot k \right) dt \geq 0
 \end{aligned}
 \quad [32]$$

Així per a un procés reversible cal que el segon membre de [32] siga nul, és a dir $\dot{\theta} = \ddot{\theta} = \dots = \theta^{(n+1)} = \theta \cdot k = 0$. En general en un procés qualsevol un material termoelàstic definit per mitjà de les equacions anteriors mai no aconsegueix aquestes condicions; per això, de fet, els processos que sofrien aquests materials seran quasi sempre irreversibles. Pel mateix raonament, mai no es pot arribar a l'eficiència màxima en funció de les temperatures màxima i mínima. Únicament en el cas d'un material en el qual les equacions constitutives no depenguin de $\dot{\theta}, \ddot{\theta}, \dots, \theta^{(n+1)}, \theta \cdot k$ es poden esperar processos reversibles. En aquest cas $(\alpha - \tau)r \leq 0$ i $h \cdot n = 0$ si acceptem $h = -k\theta \cdot n$ (lleï, de Fourier per a la conducció de la calor). Si a més $r = 0$, tots els processos esdevindran reversibles i conclourem les formulacions clàssiques de la segona lleï: Es tracta ni més ni menys de l'objecte de la dinàmica clàssica dels gasos, les equacions constitutives funcionals dels quals es reduïxen a equacions d'estat. De fet en aquest cas les citades equacions són invariants sota un canvi $t \rightarrow -t$ tal i com exigeix la condició de reversibilitat.

Acceptant-ne ara que $\alpha(\theta, 0) = \theta$, o siga que α es reduïxca en l'equilibri a la temperatura θ , llavors per mitjà de la diferenciació encreuada de les equacions [30b] i [30c] arribem a

$$\frac{\partial}{\partial \theta^{(N)}} \left(\frac{\partial \hat{\psi}}{\partial \theta \cdot k} \right) = - \frac{1}{\rho_0 \hat{\alpha}} \frac{\partial \hat{\alpha}}{\partial \theta} \frac{\partial \hat{Q}_k}{\partial \theta^{(N)}} = 0
 \quad [33]$$

Per tant

$$\frac{\partial \hat{Q}}{\partial \theta^{(N)}} = 0 \qquad \frac{\partial \hat{\alpha}}{\partial \theta} = 0
 \quad [34]$$

Si $\frac{\hat{\delta}\alpha}{\delta\dot{\theta}} = 0$ [23] es reduïx a la desigualtat de Clausius-Duhem i la

dependència de $\dot{\theta}, \ddot{\theta}, \dots, \theta^{(n+1)}$ s'ha de llevar de les equacions que donen ψ, η, S_{kl} . En aquest cas les irreversibilitats són degudes a l'últim terme en [32]. En ordre a decidir la forma de la segona llei (Clausius-Duhem o Green-Laws) caldria conèixer la dependència de ψ sobre θ, n tenint en compte que per a [30b]:

$$\frac{\partial \hat{\psi}}{\partial \theta \cdot k} = 0 \iff \frac{\partial \hat{\alpha}}{\partial \dot{\theta}} = 0 \quad (*) \quad [35]$$

CONCLUSIONS

A pesar de les dificultats inherents a la necessitat de conèixer a priori les equacions constitutives i malgrat la seua intrínseca dificultat matemàtica, podem concloure que el mètode de la termomecànica racional ens dóna unes eines molt més adequades per a la caracterització, anàlisi i discussió de les irreversibilitats en els cicles tècnics que no el mètode clàssic, puix que generalitza molt més el punt de partida. L'enunciat de Kelvin de la segona llei es dedueix com a conseqüència de l'estimació de l'eficiència per als cossos homogenis.

* Una total reversibilitat suposaria a més camps uniformes de temperatura, o siga $\theta, n=0$.

BIBLIOGRAFIA

1. C. A. TRUESDELL: *J. Math. and Phys. Sci.*, 7, 349 (1973).
2. R. FOSDICK, J. SERRIN: *Arch. Rational Mech. Anal.*, 59 (2), 97 (1975).
3. I. SHIH LIU, I. MÜLLER: *Arch. Rational Mech. Anal.*, 46, 149 (1972).
4. I. MÜLLER: *Arch. Rational Mech. Anal.*, 41, 319 (1971).
5. A. E. GREEN, N. LAWS: *Arch. Rational Mech. Anal.*, 45, 1 (1972).
6. J. C. MAXWELL: *Theory of Heat*. London, Longmans, Green and Co., 1872.
7. C. A. TRUESDELL, W. NOLL: «The Non-Linear Field Theories of Mechanics», *Encyclopedia of Physics*, Vol. III/3, Springer-Verlag, 1965.
8. W. JAUNZEMIS: *Continuum Mechanics*, McGraw Hill, 1969.
9. C. NAVARRO, R. DÍAZ: Article admés als *Anales de Física* (1977).

LLISTA DE SÍMBOLS

α	temperatura termodinàmica (inversa de la fredor)
a	àrea del material
b_i	forces massiques
C_{ij}	tensor de Cauchy-Green
C	cos material
δC_t	contorn del cos material en el temps t
C^+ i C^-	calors emeses i absorbides pel material en els intervals T^+ i T^-
E	energia interna
H	energia interna específica
e	entropia total
h	vector flux de la calor
ε	eficiència
η	entropia específica
K	energia cinètica
λ	fredor
m	massa
n	vector unitari normal a la superfície
Q	vector flux de la calor en la configuració material
P_{ij}	primer tensor de Piola-Kirchhoff
p	pressió
Φ	energia lliure de Helmholtz
r	radiació per unitat de massa
ρ_0	densitat en la configuració de referència
ρ	densitat en la configuració actual
S_{ij}	segon tensor de Piola-Kirchhoff
t	temps
T^+ i T^-	interval·ls de temps en què el material emet i absor·bix calor
T_0	interval adiabàtic
$\theta_{,n}$	gradient de temperatura
θ	temperatura empírica
$\theta_{\text{màx}}$ i $\theta_{\text{mín}}$	valors màxim i mínim d'aquesta temperatura dins l'equilibri
τ	temperatura termodinàmica del foc
$\tau_{\text{màx}}$ i $\tau_{\text{mín}}$	valors màxim i mínim d'aquesta temperatura dins l'equilibri
x_i	coordenades del cos
X_i	coordenades en la configuració de referència
v	volum
W	treball mecànic
$\dot{W}$	potència mecànica