

EQUACIONS DE GIBBS GENERALITZADES I EXTENSIÓ DE LA TERMODINÀMICA
DE PROCESSOS IRREVERSIBLES

David Jou, Departament de Termologia, Universitat Autònoma,
Bellaterra (Barcelona)

RESUM

Formulem una extensió de segon ordre de la termodinàmica de processos irreversibles per a sistemes fluids d'un sol component, basada en una equació de Gibbs generalitzada que té en compte una dependència de l'entropia amb el flux de calor i el tensor de pressions viscoses. La utilització de teoremes de representació de funcions tensorials isotrópica ens permet de formular d'una manera unificada les equacions d'estat, el flux d'entropia i les equacions constitutives generalitzades. Aquestes darreres equacions es consideren com a equacions d'evolució dels fluxos dissipatius. A continuació, comparem aquesta formulació amb la termodinàmica irreversible clàssica, amb la termodinàmica racional, amb la teoria cinètica dels gasos i amb diverses extensions prèvies de la termodinàmica irreversible.

1. INTRODUCCIO.

Durant els darrers anys hom ha manifestat un interès creixent envers la paradoxa de la propagació amb velocitat infinita dels efectes tèrmics i viscosos. Mentre alguns autors s'han dedicat a la formulació concreta de noves lleis constitutives que generalitzen, per exemple, l'equació clàssica de Fourier, d'altres han partit d'aquesta paradoxa per a l'aprofundiment en els conceptes termodinàmics bàsics. Efectivament, tant la termodinàmica irreversible clàssica⁽¹⁻³⁾ com la termodinàmica racional de Coleman -Truesdell-Noll⁽⁴⁾, impliquen equacions diferencials parabòliques o el·líptiques que prediuen velocitats de propagació infinites. Aquest fet contradiu el principi de causalitat i suposa que les perturbacions tèrmiques i viscoses es propaguen amb una velocitat superior a la mitjana del moviment molecular, que és finita. Per evitar aquests efectes desproveïts de sentit físic, diversos autors, com Muller⁽⁵⁾, Lebon-Lambermont⁽⁶⁻⁹⁾, Gyarmati⁽¹⁰⁾, Israel⁽¹¹⁾, Kranys⁽¹²⁾ i Jou⁽¹³⁾, han proposat recentment teories que generalitzen la termodinàmica de processos irreversibles clàssica per a fluids d'un sol component.

Aquestes teories no estan basades en la hipòtesi d'equilibri local (i això les diferencia de la termodinàmica irreversible clàssica), sinó que parteixen d'una equació de Gibbs generalitzada (característica que les separa de la termodinàmica racional). L'ur hipòtesi bàsica és l'existència d'una entropia que depèn, fora de l'equilibri, de magnituds que s'anul·len en l'equilibri, com el flux de calor i el tensor de pressions viscoses, a més de les variables clàssiques. A més, se suposa que el flux d'entropia depèn no tan sols del flux de calor sinó també del tensor de pressions viscoses i, en general, de tots els fluxos dissipatius. A partir d'aquestes hipòtesis, i per un procediment semblant al de la termodinàmica irreversible clàssica, hom obté equacions constitutives que generalitzen les clàssiques de Fourier i de Navier-Stokes.

L'objectiu d'aquest treball és, d'una banda, una interpretació dinàmica de les equacions constitutives generalitzades, el paper de les quals resta més aviat confús en les teories esmentades, i, d'una altra, una formulació més concisa, general i unificada que les de les anteriors teories, basada en teoremes de representació de funcions tensorials isotropes.

En la formulació que presentem, l'estat d'un sistema fluid d'un sol component resta especificat per la velocitat \underline{v} i les variables termodinàmiques: u , l'energia interna específica, v , el volum específic, \underline{q} , el flux de calor i \underline{P}^V el tensor de pressions viscoses, donades a cada punt del fluid. En la teoria clàssica, per contra, l'estat del sistema resta determinat només per \underline{v} , u i v i en conseqüència \underline{q} i \underline{P}^V no són variables fonamentals, sinó que s'han de donar per mitjà d'equacions constitutives com a funcions de \underline{v} , u , v i de llurs derivades espacials.

Perquè aquesta descripció sigui completa, hem d'especificar l'evolució del sistema, és a dir, necessitem equacions d'evolució que donin $\dot{\underline{v}}$, \dot{u} , \dot{v} , $\dot{\underline{q}}$ i $(\dot{\underline{P}}^V)'$ en funció de les variables bàsiques \underline{v} , u , v , \underline{q} , \underline{P}^V i de llurs derivades espacials. Les equacions per a \dot{u} , \dot{v} i $\dot{\underline{v}}$ són les equacions de balanç de massa, energia i impuls, respectivament, i cal complementar-les amb equacions per a $\dot{\underline{q}}$ i per a $(\dot{\underline{P}}^V)'$. Així doncs, considerem les equacions constitutives generalitzades com a equacions d'evolució per a \underline{q} i \underline{P}^V , i en conseqüència llur paper és molt diferent del que tenen en la formulació clàssica, bé que des d'un punt de vista purament formal puguin ésser considerades com a simples extensions de les equacions fenomenològiques clàssiques.

En la Secció 2 resumim la formulació clàssica de la hidrodinàmica. En la Secció 3 formulem l'equació de Gibbs generalitzada que té en compte la dependència de l'entropia en les seves variables u , v , \underline{q} i \underline{P}^V i, mitjançant teoremes de representació de funcions tensorials isotropes, determinem la forma de les equacions d'estat, del flux d'entropia i de les equacions constitutives generalitzades, obtingudes, com en la teoria clàssica, a partir del terme de producció d'entropia. En la Secció 4 contrastem algunes implicacions d'aquesta teoria amb les de la termodinàmica irreversible clàssica i de la termodinàmica racional. En la Secció 5 comparem l'estructura formal d'aquesta teoria amb la de la formulació de Grad de la teoria cinètica dels gasos. En la Secció 6, finalment, analitzem les relacions de la teoria amb algunes extensions prèvies de la termodinàmica de processos irreversibles clàssica.

2. DESCRIPCIÓ CLÀSSICA DE LA HIDRODINÀMICA.

Tal com hem dit, l'estat d'un fluid simple resta determinat en la teoria clàssica per \underline{v} , v i u donades a cada punt del fluid. Les equacions

d'evolució per a aquestes variables són les de balanç d'impuls, massa i energia, respectivament, que tenen la forma ben coneguda.

$$\rho \dot{\underline{v}} = - \nabla \cdot \underline{\underline{P}} + \rho \underline{F} \quad (1)$$

$$\rho \dot{v} = \nabla \cdot \underline{v} \quad (2)$$

$$\rho \dot{u} = - \nabla \cdot \underline{q} - \underline{\underline{P}} : \underline{\underline{V}} + \rho r \quad (3)$$

on ρ és la densitat de massa, $\underline{\underline{P}}$ el tensor de pressions, $\underline{\underline{V}}$ la part simétrica del gradient de velocitats, \underline{F} la força per unitat de massa i r el forniment d'energia per unitat de massa. Tant \underline{F} com r representen la interacció del sistema amb el món exterior, i llur valor és una dada coneguda a cada instant. En aquest treball suposem per a una major simplicitat que tant \underline{F} com r s'anul·len idènticament, de tal manera que la interacció amb l'exterior es redueix a les condicions als límits.

El tensor de pressions es pot descompondre en una part d'equilibri, la pressió hidrostàtica p i una part viscosa, $\underline{\underline{P}}^V$, tals que

$$\underline{\underline{P}} = p \underline{\underline{U}} + \underline{\underline{P}}^V \quad (4)$$

on $\underline{\underline{U}}$ és el tensor unitat. El tensor de pressions viscoses es pot descompondre en una pressió escalar viscosa p^V , definida com un terç de la traça de $\underline{\underline{P}}^V$, i el corresponent tensor de traça nul·la, $\overset{\circ}{\underline{\underline{P}}}^V$, és a dir,

$$\underline{\underline{P}}^V = p^V \underline{\underline{U}} + \overset{\circ}{\underline{\underline{P}}}^V \quad (5)$$

Com que ens limitarem a fluids simples sense estructura interna, podem considerar que $\underline{\underline{P}}^V$ és simètric i que, per tant, el moment angular extern i l'intern es conserven per separat.

Es possible d'obtenir una descomposició de $\underline{\underline{V}}$ com la que acabem de presentar, és a dir,

$$\underline{\underline{V}} = (1/3) (\nabla \cdot \underline{v}) \underline{\underline{U}} + \overset{\circ}{\underline{\underline{V}}} \quad (6)$$

La descripció clàssica de l'estat del fluid no és, en principi, completa, ja que en les seves equacions d'evolució apareixen les noves incògnites q i $\underline{\underline{P}}^V$. En la teoria clàssica, el sistema d'equacions (1) - (3) es completa amb equacions fenomenològiques que donen q i $\underline{\underline{P}}^V$ en funció de u ,

u , v i llurs derivades espacials. Hom obté aquestes equacions del terme de producció d'entropia. Efectivament, la hipòtesi d'equilibri local ens permet d'expressar a cada punt el diferencial de l'entropia s mitjançant l'equació de Gibbs

$$ds = T^{-1}du + T^{-1}pdv \quad (7)$$

on T és la temperatura absoluta i p la pressió, donades per les corresponents equacions d'estat

$$T^{-1}(u, v) = (\partial s / \partial u)_v \quad (8)$$

$$T^{-1}p(u, v) = (\partial s / \partial v)_u \quad (9)$$

D'acord amb (7), la derivada temporal de l'entropia és

$$\rho \dot{s} = T^{-1} \rho \dot{u} + T^{-1} p \rho \dot{v} \quad (10)$$

Si introduïm les equacions de balanç (2) i (3) en aquesta equació obtenim

$$\rho \dot{s} = -\nabla \cdot (T^{-1} \underline{q}) - T^{-2} \underline{q} \cdot \nabla T - T^{-1} \rho^v \nabla \cdot \underline{v} - T^{-1} \underline{P}^v : \underline{\dot{V}} \quad (11)$$

Comparant (11) amb la forma general d'una equació de balanç

$$\rho \dot{s} + \nabla \cdot \underline{j}_s = \sigma \quad (12)$$

en la qual \underline{j}_s és el flux d'entropia i σ la producció d'entropia, i fent la identificació clàssica

$$\underline{j}_s = T^{-1} \underline{q} \quad (13)$$

obtenim per a σ l'expressió

$$\sigma = T^{-2} \underline{q} \cdot \nabla T - T^{-1} \rho^v \nabla \cdot \underline{v} - T^{-1} \underline{P}^v : \underline{\dot{V}} \quad (14)$$

És costum de denominar \underline{q} , ρ^v i \underline{P}^v fluxos dissipatius, mentre que $T^{-2} \nabla T$, $T^{-1} \nabla \cdot \underline{v}$ i $T^{-1} \underline{P}^v$ són anomenades forces termodinàmiques. Si hom suposa que els fluxos dissipatius són funcions lineals de les forces termodinàmiques, obté per a les equacions constitutives les expressions habituals

$$\underline{q} = -kT^{-2}\nabla T \quad (15)$$

$$\rho^v = -\eta_v T^{-1}\nabla \cdot \underline{v} \quad (16)$$

$$\underline{\underline{p}}^v = -\eta T^{-1}\underline{\underline{v}} \quad (17)$$

Els coeficients k , η_v i η són funcions de la densitat i la temperatura, i es relacionen amb la conductivitat tèrmica λ , la viscositat volumètrica ζ i la viscositat tangencial μ per $k = \lambda T^2$, $\eta_v = \zeta T$ i $\eta = 2\mu T$, respectivament. La segona llei de la termodinàmica imposa que la producció d'entropia sigui semidefinida positiva. Això implica sobre els coeficients fenomenològics les restriccions $k > 0$, $\eta_v > 0$ i $\eta > 0$, com pot ésser comprovat en introduir (15), (16) i (17) en (14).

Les equacions fenomenològiques (15), (16) i (17), les equacions de balanç (1), (2) i (3) i les equacions d'estat (8) i (9) constitueixen un sistema de 16 equacions amb les 16 variables següents: u i v , T i ρ , les tres components de \underline{v} , les tres components de \underline{q} , la pressió viscosa escalar ρ^v i les cinc components de $\underline{\underline{p}}^v$, i determinen completament el problema un cop han estat donades condicions inicials i als límits.

La descripció clàssica que acabem de resumir ha estat extraordinàriament fructífera, però té, per contra, algunes limitacions importants, com la ja esmentada de la propagació de perturbacions tèrmiques i viscoses amb velocitat infinita, i la de limitar-se a lleis fenomenològiques lineals, que no són aptes per a la descripció del comportament de fluids macromoleculars, per exemple.

3. EXTENSIÓ DE LA TERMODINÀMICA DE PROCESSOS IRREVERSIBLES.

Davant les limitacions de la hipòtesi d'equilibri local, suposem l'existència d'una entropia fora de l'equilibri que és funció no tan sols de les seves variables clàssiques u i v , sinó també dels fluxos dissipatius \underline{q} , ρ^v i $\underline{\underline{p}}^v$ (5-13). En aquesta nova descripció, els fluxos dissipatius són variables independents, l'evolució de les quals és necessària per a tenir una descripció completa del sistema.

3.1. L'equació de Gibbs generalitzada.

Per tal d'obtenir les equacions d'evolució de \underline{q} , ρ^v i $\underline{\underline{p}}^v$ seguim un pro-

cediment semblant al que hom utilitza en la termodinàmica irreversible clàssica per a la formulació de les equacions constitutives, i partim d'una equació de Gibbs generalitzada corresponent a la diferencial de l'entropia generalitzada

$$ds = T^{-1}du + T^{-1}pdv + T^{-1}u_{\underline{\alpha}_1}d\underline{q} + T^{-1}u_{\alpha_0}dp^v + T^{-1}u_{\underline{\alpha}_2}:d\underline{P}^v \quad (18)$$

Les magnituds T , p , α_0 , $\underline{\alpha}_1$ i $\underline{\alpha}_2$ resten definides per les corresponents equacions d'estat com a derivades parcials de l'entropia

$$T^{-1}(u, v, \underline{q}, p^v, \underline{P}^v) \equiv (\partial s / \partial u)_{v, \underline{q}, p^v, \underline{P}^v} \quad (19)$$

$$T^{-1}p(u, v, \underline{q}, p^v, \underline{P}^v) \equiv (\partial s / \partial v)_{u, \underline{q}, p^v, \underline{P}^v} \quad (20)$$

$$T^{-1}u_{\underline{\alpha}_1}(u, v, \underline{q}, p^v, \underline{P}^v) \equiv (\partial s / \partial \underline{q})_{u, v, p^v, \underline{P}^v} \quad (21)$$

$$T^{-1}u_{\alpha_0}(u, v, \underline{q}, p^v, \underline{P}^v) \equiv (\partial s / \partial p^v)_{u, v, \underline{q}, \underline{P}^v} \quad (22)$$

$$T^{-1}u_{\underline{\alpha}_2}(u, v, \underline{q}, p^v, \underline{P}^v) \equiv (\partial s / \partial \underline{P}^v)_{u, v, \underline{q}, p^v} \quad (23)$$

Mantenim per a (19) i (20) els noms i símbols clàssics de les corresponents equacions de la termostàtica, i així definim una temperatura absoluta i una pressió termodinàmica fora de l'equilibri, respectivament.

Les variables escalars T , p i α_0 són funcions de u , v , p^v i de les invariants algebraïques de \underline{q} i \underline{P}^v , que són: $I_2 = \text{tr} \underline{P}^{v2}$, $I_3 = \text{tr} \underline{P}^{v3}$, $I_4 = \underline{q} \cdot \underline{q}$, $I_5 = \underline{q} \cdot \underline{P}^v \cdot \underline{q}$, i $I_6 = \underline{q} \cdot \underline{P}^{v2} \cdot \underline{q}$. D'altra banda, emprant teoremes de representació de funcions tensorials en sistemes isòtrops (14, p.27) el vector $\underline{\alpha}_1$ i el tensor $\underline{\alpha}_2$ tenen la forma

$$\underline{\alpha}_1 = \alpha_{10} \underline{q} + \alpha_{11} \underline{P}^v \cdot \underline{q} + \alpha_{12} \underline{P}^{v2} \cdot \underline{q} \quad (24)$$

i

$$\begin{aligned} \underline{\alpha}_2 = & \alpha_{20} \underline{I} + \alpha_{21} \underline{P}^v + \alpha_{22} \underline{P}^{v2} + \alpha_{23} \underline{q} \underline{q} + \alpha_{24} (\underline{q} \underline{P}^v \cdot \underline{q})^s + \\ & + \alpha_{25} (\underline{q} \underline{P}^{v2} \cdot \underline{q})^s \end{aligned} \quad (25)$$

on el superíndex s significa la part simètrica del tensor corresponent.

Els coeficients α_{ij} de (24) i (25) són funcions escalars de u, v, i de les invariants algèbriques. Les equacions d'estat (19)-(23) estan sotmeses a les restriccions de les diverses relacions de Maxwell generalitzades (igualtat de les segones derivades mixtes encruades de l'entropia respecte a les seves variables independents) i de criteris d'estabilitat.

La derivada temporal de l'entropia és, segons (18),

$$\rho \dot{s} = \bar{T}^{-1} \rho \dot{u} + \bar{T}^{-1} \rho \rho \dot{v} + \bar{T}^{-1} \underline{\alpha}_1 \cdot \underline{\dot{q}} + \bar{T}^{-1} \alpha_0^{\circ} \dot{p}^v + \bar{T}^{-1} \underline{\alpha}_2 : (\underline{\dot{p}}^v) \quad (26)$$

i quan hom i introdueix les equacions de balanç (2), (3), obté

$$\begin{aligned} \rho \dot{s} = & -\bar{T}^{-1} \nabla \cdot \underline{q} - \bar{T}^{-1} \rho^v \nabla \cdot \underline{v} - \bar{T}^{-1} \underline{p}^v : \underline{\dot{v}} + \bar{T}^{-1} \underline{\alpha}_1 \cdot \underline{\dot{q}} + \\ & + \bar{T}^{-1} \alpha_0^{\circ} \dot{p}^v + \bar{T}^{-1} \underline{\alpha}_2 : (\underline{\dot{p}}^v) \end{aligned} \quad (27)$$

El nostre objectiu és, ara, escriure el balanç d'entropia en la forma general (12). Per a això, hem d'estudiar abans amb un cert detall el flux d'entropia.

3.2. El flux d'entropia generalitzat.

Com que intentem d'obtenir una descripció completa del sistema en funció de $u, v, \underline{v}, \underline{q}$ i \underline{p}^v , suposarem que el flux d'entropia és funció d'aquestes variables. En un sistema isòtrop, la seva forma general és

$$\underline{j}_s = \beta_0 \underline{q} + \beta_1 \underline{p}^v \cdot \underline{q} + \beta_2 \underline{p}^{v2} \cdot \underline{q} \quad (28)$$

on les β_i són funcions de u, v i de les invariants algèbriques I_j . Aquesta expressió conté com a casos particulars la forma clàssica (13) del flux d'entropia i algunes generalitzacions de segon ordre proposades per Muller⁽⁵⁾ i Lebon⁽⁸⁾, inspirades ambdues en la teoria cinètica dels gasos. En aquest punt, la teoria és més general que l'extensió de la termodinàmica irreversible construïda per Gyarmati⁽¹⁰⁾ inspirant-se en idees anteriors d'Onsager i Machlup⁽¹⁵⁾, i que la termodinàmica racional de Coleman-Truesdell-Noll⁽⁴⁾, que conserva la forma clàssica (13) del flux d'entropia, malgrat que suposa que aquesta depèn de variables no clàssiques que s'anul·len en estat d'equilibri.

D'altra banda, en la seva extensió de la termodinàmica racional, Muller⁽¹⁶⁾ proposa que el flux d'entropia sigui considerat com a donat per una equació constitutiva que haurà d'ésser determinada mitjançant la mateixa teoria. La nostra hipòtesi és més limitada, ja que no inclou una possible dependència de \underline{J}_G amb els gradients de u i v , sinó que més aviat pren (28) com a definició de \underline{J}_G .

3.3. Les equacions d'evolució dels fluxos dissipatius.

La majoria dels termes de (24), (25) i (28) són impossibles de mesurar en la pràctica, fora de situacions molt extremes i amb instruments molt precisos. Per tant, convindrà de reduir les fórmules anteriors a expressions més simples i més a l'abast de les possibilitats experimentals actuals. Amb aquest propòsit, introduïm el concepte d'ordre respecte a una situació d'equilibri, i suposem que \underline{q} , \underline{p}^V i les derivades espacials de u , v i \underline{v} mesuren desviacions de primer ordre respecte a l'equilibri, ja que totes elles són quantitats que s'anul·len en estat d'equilibri. Suposem, també, que en augmentar l'ordre de les derivades augmenta l'ordre de les quantitats corresponents, de manera que les primeres derivades espacials de \underline{q} i \underline{p}^V i les derivades espacials segones de u , v i \underline{v} són quantitats de segon ordre, i així successivament, mentre que les derivades temporals de totes aquestes quantitats s'obtenen de les equacions d'evolució que determinen llur ordre respectiu. Ací limitarem les nostres expressions fins a segon ordre, és a dir, conservarem en les fórmules anteriors els termes en \underline{q} , \underline{p}^V , \underline{p}^V i llurs derivades primeres, i les derivades primeres i segones de u , v i \underline{v} .

En aplicar aquest criteri a les equacions d'estat, ens limitarem a expressions fins a primer ordre, ja que les magnituds corresponents estan multiplicades a l'equació de Gibbs per termes de primer ordre. Aleshores, (19)-(23) esdevenen

$$\bar{T}^{-1} = \bar{T}_{eq}^{-1}(u, v) + (\delta \bar{T}^{-1} / \delta p^V) \rho^V + O(2) \quad (29)$$

$$\bar{T}^{-1} p = \bar{T}_{eq}^{-1} p_{eq}(u, v) + (\delta \bar{T}^{-1} / \delta p^V) \rho^V + O(2) \quad (30)$$

$$\bar{T}^{-1} v \alpha_1 = \bar{T}_{eq}^{-1} v \alpha_{10} + O(2) \quad (31)$$

$$\bar{T}^{-1} v \alpha_0 = \bar{T}_{eq}^{-1} v \alpha_{00} \rho^V + O(2) \quad (32)$$

$$\bar{T}^{-1} v \alpha_2^0 = \bar{T}_{eq}^{-1} v \alpha_{20}^{\rho^V} + O(2) \quad (33)$$

on el subíndex 0 significa que les quantitats corresponents són avaluades en l'estat d'equilibri local, és a dir quan $\underline{q} \equiv \underline{0}$, $\rho^V = 0$ i $\underline{p}^V \equiv 0$. Les magnituds T_{eq} i P_{eq} , que signifiquen la temperatura absoluta i la pressió en l'estat d'equilibri local, són funcions, i també els coeficients α_{10} , de u i v . Si hom la suposa positiva la temperatura absoluta (19), en analogia amb el cas clàssic, i si hom té en compte que ρ^V tant pot ésser positiu com negatiu, comprova que $(\partial T^{-1} / \partial \rho^V)_0$ ha de restar anul·lat en (29). Si no, com que no depèn de ρ^V , T podria ésser negatiu imposant valors avinents de ρ^V . En conseqüència, i fins a segon ordre, la temperatura absoluta T es redueix a la temperatura absoluta de l'equilibri local. Com que d'ara endavant no hi haurà confusions, suprimirem de T_{eq} i de P_{eq} els subíndexs eq.

Introduint aquestes equacions d'estat en (18), obtenim per a l'equació de Gibbs la forma simplificada

$$ds = T^{-1} du + T^{-1} p dv + T^{-1} v \alpha_{10} \underline{q} \cdot d\underline{q} + T^{-1} v \alpha_{00} \rho^V d\rho^V + T^{-1} v \alpha_{20} \underline{p}^V : d\underline{p}^V \quad (34)$$

mentre que el flux d'entropia (28) resta reduït a

$$\underline{j}_s = \beta_{00} \underline{q} + \beta_{01} \rho^V \underline{q} + \beta_{10} \underline{p}^V \cdot \underline{q} \quad (35)$$

on ara els β_{ij} depenen només de u i v . La comparació de (35) amb la forma clàssica (13) del flux d'entropia ens permet d'identificar $\beta_{00} \equiv T^{-1}$.

Ara podem obtenir el terme de producció d'entropia a partir de la forma general (12) del balanç d'entropia, i arribem al resultat

$$\begin{aligned} \sigma = & \underline{q} \cdot \{ \nabla T^{-1} + \beta_{10} \nabla \cdot \underline{p}^V + \beta_{01} \nabla \rho^V + (1/2) \rho^V \nabla \beta_{01} + T^{-1} \alpha_{10} \underline{\dot{q}} + \\ & + (1/2) \underline{\dot{p}}^V \cdot \nabla \beta_{10} \} + \\ & + \rho^V \{ T^{-1} \nabla \cdot \underline{v} + T^{-1} \alpha_{00} \dot{\rho}^V + (1/2) \underline{q} \cdot \nabla \beta_{01} + \beta_{01} \nabla \cdot \underline{q} \} + \\ & + \underline{\dot{p}}^V : \{ -T^{-1} \underline{\dot{v}} + T^{-1} \alpha_{20} (\underline{\dot{p}}^V) \cdot + \beta_{10} (\nabla \underline{q})^S + (1/2) (\nabla \beta_{10} \underline{q})^S \} \quad (36) \end{aligned}$$

on hem fet ressaltar l'estructura de forma bilineal que la producció d'entropia presenta en la termodinàmica irreversible clàssica. En aquesta formulació volem obtenir $\dot{\underline{q}}$, $\dot{\rho}^V$ i $(\dot{\underline{P}}^V)^*$ en funció de u , v , \underline{v} , \underline{q} , ρ^V , \underline{P}^V i de llurs derivades espacials, i per tant no ens cal fer una distinció entre fluxos i forces, com és costum, sinó simplement ens cal distinguir entre $\dot{\underline{q}}$, $\dot{\rho}^V$ i $(\dot{\underline{P}}^V)^*$, d'una part, i totes les altres magnituds, de l'altra.

En general, hom exigeix que les equacions constitutives siguin objectives, és a dir, invariants respecte a les transformacions del grup d'Eulclides (principi d'objectivitat)^(14, p.44): Les úniques magnituds no objectives que apareixen a (36) són les derivades temporals substancials del vector \underline{q} i del tensor \underline{P}^V . Per a aconseguir que les equacions constitutives siguin objectives, cal substituir aquestes derivades per derivades temporals objectives, com és ara la convectiva o la corrotacional. Entre les diverses derivades objectives possibles escollim la corrotacional, definida per

$$\underline{q}^* = \dot{\underline{q}} + \underline{W} \cdot \underline{q} \quad (37)$$

$$\underline{P}^{V*} = (\dot{\underline{P}}^V)^* + \underline{W} \cdot \underline{P}^V - \underline{P}^V \cdot \underline{W} \quad (38)$$

on \underline{W} és la part antisimètrica del gradient de velocitats, les components de la qual en coordenades cartesianes són

$$W_{ij} = (1/2) (\partial v_j / \partial x_i - \partial v_i / \partial x_j) \quad (39)$$

Efectivament, aquesta derivada té els avantatges de mantenir invariant la forma de (36), d'ésser una derivada objectiva minimal (en el sentit que no més depèn de \underline{W} i no de \underline{V} ni de cap funció de \underline{V}) i de tenir un sentit físic directe (que és la variació temporal d'una quantitat en un sistema de referència que es desplaça i gira amb el fluid). Substituint $\dot{\underline{q}}$ i $(\dot{\underline{P}}^V)^*$ per \underline{q}^* i \underline{P}^{V*} , podem expressar la producció d'entropia (36) en la forma

$$\sigma = \underline{X}_1 \cdot \underline{q} + \chi_0 \rho^V + \underline{X}_2 : \underline{P}^{V*} \quad (40)$$

on les \underline{X}_i poden ésser identificades directament comparant (40) amb (36) i canviant les derivades temporals substancials per les corrotacionals. Les \underline{X}_i contenen \underline{q}^* , $\dot{\rho}^V$ ($=\rho^{V*}$) i \underline{P}^{V*} i per tant cal expressar-les en funció de $u, v, \underline{q}, \rho^V$ i \underline{P}^V . En un sistema isòtrop, tindrem fins a segon ordre

$$\begin{aligned}
 \underline{X}_1 &= \mu_{10} \underline{q} + \mu_{11} \rho^V \underline{q} + \mu_{12} \overset{\circ}{P}^V \cdot \underline{q} \\
 \underline{X}_0 &= \mu_{00} + \mu_{01} \rho^V + \mu_{02} \rho^{V2} + \mu_{03} q^2 + \mu_{04} \overset{\circ}{P}^V : \overset{\circ}{P}^V \\
 \underline{X}_2 &= \mu_{20} \underline{U} + \mu_{21} \overset{\circ}{P}^V + \mu_{22} \overset{\circ}{P}^{V2} + \mu_{23} \underline{q} \underline{q}
 \end{aligned} \tag{41}$$

amb els coeficients fenomenològics μ_{ij} funcions de u i v . Introduint (41) en (40) i en virtut de la segona llei de la termodinàmica obtenim les següents restriccions sobre els coeficients fenomenològics:

$$\begin{aligned}
 \mu_{10} > 0, \quad \mu_{21} > 0, \quad \mu_{01} > 0 \\
 \mu_{22} = \mu_{04} = \mu_{00} = \mu_{02} = 0 \\
 \mu_{11} = -\mu_{03}, \quad \mu_{12} = -\mu_{23}
 \end{aligned} \tag{42}$$

les quals, un cop tingudes en compte en (41), ens porten a les següents equacions d'evolució per a \underline{q} , ρ^V i $\overset{\circ}{P}^V$:

$$\begin{aligned}
 \underline{q}^* &= T \alpha_{10}^{-1} \{ \mu_{10} \underline{q} + \mu_{11} \rho^V \underline{q} + \mu_{12} \overset{\circ}{P}^V \cdot \underline{q} - \nabla T^{-1} - \beta_{10} \nabla \cdot \overset{\circ}{P}^V - \\
 &\quad - \mu_{01} \nabla \rho^V - (1/2) \rho^V \nabla \beta_{01} - (1/2) \overset{\circ}{P}^V \cdot \nabla \beta_{10} \}
 \end{aligned} \tag{43}$$

$$\rho^V = T \alpha_{00}^{-1} \{ \mu_{01} \rho^V - \mu_{21} q^2 - (1/2) q \cdot \nabla \beta_{01} - \beta_{01} \nabla \cdot q - T^{-1} \nabla \cdot v \} \tag{44}$$

$$\begin{aligned}
 \overset{\circ}{P}^{V*} &= T \alpha_{20}^{-1} \{ \mu_{20} \underline{U} + \mu_{21} \overset{\circ}{P}^V - \mu_{12} \underline{q} \underline{q} + T^{-1} \overset{\circ}{V} - (1/2) (\nabla \beta_{10} \underline{q})^S - \\
 &\quad - \beta_{10} (\nabla \underline{q})^S \}
 \end{aligned} \tag{45}$$

Aquestes equacions d'evolució dels fluxos dissipatius són, com hem dit, l'objectiu de la nostra teoria, de la mateixa manera que les equacions constitutives clàssiques són un dels objectius de la termodinàmica de processos irreversibles clàssica.

4. COMPARACIÓ AMB LA TERMODINÀMICA DE PROCESSOS IRREVERSIBLES CLÀSSICA I AMB LA TERMODINÀMICA RACIONAL.

Com hem comentat al principi, una de les motivacions d'aquestes noves teories és precisament la paradoxa de velocitats infinites de propagació que es presenta en la termodinàmica irreversible clàssica i en la termodinàmica racional. Dedicuem aquesta secció a la comprovació que les equacions

(43)-(45) permeten d'evitar aquesta paradoxa. Per no allargar-nos excessivament, ens limitarem a considerar el cas de la propagació d'una pertorbació tèrmica en un fluid simple, incompressible, en repòs. En aquest cas, l'equació (43) es redueix a

$$\dot{q} = T\alpha_{10}^{-1} (\mu_{10}q - VT^{-1}) \quad (46)$$

Una equació d'aquest tipus fou proposada ja per Maxwell⁽¹⁷⁾ i posteriorment per Cattaneo⁽¹⁸⁾ i d'altres diversos autors per evitar la paradoxa de la velocitat de propagació infinita. L'equació (46) pot ésser escrita en la forma

$$\dot{q} = -(1/\tau) (q + \lambda \nabla T) \quad (47)$$

on λ és la conductivitat tèrmica, $\lambda = (\mu_{10}T^2)^{-1}$, i τ és un temps de relaxació dels efectes tèrmics definit així $\tau = -\lambda\alpha T$. Aquesta expressió ens permet de donar un significat físic directe a α , en relacionar-lo amb magnituds físiques significatives.

Suposem que en l'interval de temperatures considerades en el problema, λ i τ són aproximadament constants. Aleshores, en introduir (47) en l'equació de balanç d'energia $\rho c \dot{T} = -\nabla \cdot q$, hom obté

$$-\tau(\partial^2 T / \partial t^2) + (\lambda / \rho c) \partial^2 T / \partial x^2 = \partial T / \partial t \quad (48)$$

equació hiperbòlica que dona per a la propagació de pertorbacions tèrmiques la velocitat

$$v = (\lambda / \rho c \tau)^{1/2} = (-1 / \rho c \alpha T)^{1/2} \quad (49)$$

i permet així una mesura experimental del coeficient α .

Obviament, una qüestió bàsica perquè la teoria tingui sentit és que $\alpha < 0$, ja que tant T com ρ com c (la calor específica a volum constant) són quantitats positives. Aquesta condició pot ésser obtinguda de la mateixa teoria termodinàmica per arguments d'estabilitat, com podem comprovar en integrar l'equació de Gibbs (34) respecte al flux de calor, suposant nul·les les tensions viscoses. Arribem així a

$$s = s_{eq} + (v\alpha_{10}/2T)q^2 \quad (50)$$

equació que mostra que, perquè l'estat d'equilibri local sigui estable, és a dir, tingui la màxima entropia, s'ha d'acomplir que $\alpha_{10} < 0$, on la desigualtat és estricta si l'equilibri no és indiferent.

Es interessant de comparar, en aquest punt, la teoria que formulem amb altres diverses teories. La termodinàmica irreversible clàssica, en partir de la hipòtesi d'equilibri local, suposa que $\alpha = 0$ i implica, com podem veure en (49), una velocitat de propagació infinita. D'altra banda, la termodinàmica racional de Coleman-Truesdell-Noll porta a una equació semblant a (48) però que, per arguments d'estabilitat, és el·líptica en lloc d'hiperbòlica i implica doncs una velocitat de propagació infinita⁽¹⁶⁾.

Müller, en la seva extensió de la termodinàmica racional⁽¹⁶⁾, suposa per al flux d'entropia una equació constitutiva que cal determinar per mitjà de la teoria. Aquesta hipòtesi el porta a la introducció d'una nova magnitud Λ , denominada fredor del sistema, que és funció de la seva temperatura empírica i de la derivada temporal d'aquesta. En aquesta teoria, hom arriba per a la conducció de calor a una equació semblant a (48), amb el signe de τ sense precisar. Aleshores, hom introdueix la hipòtesi que la velocitat de propagació ha d'ésser finita, és a dir, que $\tau > 0$, i això implica sobre Λ la restricció $\partial \Lambda_{eq} / \partial \theta < 0$, essent Λ_{eq} la fredor del sistema en equilibri local, i θ la temperatura empírica. L'avantatge de la formulació que proposem sobre teoria de Müller és, a més de la major simplicitat, que la velocitat finita de propagació hi és obtinguda únicament per arguments termodinàmics, mentre que en la teoria de Müller és una nova hipòtesi que implica restriccions extratermodinàmiques, és a dir, no basades en cap de les tres lleis de la termodinàmica.

Fem notar, finalment, que la termodinàmica racional parteix, com no saltres, de l'existència d'una entropia fora de l'equilibri, però que, per contra, evita la formulació a priori d'una equació de Gibbs. Aquesta equació es dedueix de la desigualtat de Clausius-Duhem, suposant que les derivades temporals de les magnituds bàsiques són arbitràries en qualsevol punt del sistema. En la nostra formulació, aquestes derivades temporals (les de q i p^v) són precisament l'objectiu de la teoria, i cal obtenir-les en funció de les variables bàsiques. El sentit físic d'aquesta dife-

rència és, precisament, el temps finit de propagació de les pertorbacions, que no ens permet de canviar arbitràriament els valors de les variables bàsiques en qualsevol punt del sistema i en qualsevol instant, sinó que només ens permet de tenir un control instantani de les condicions als límits, però no de les condicions a l'interior del sistema.

5. COMPARACIÓ AMB LA TEORIA CINÈTICA.

El desenvolupament que hem formulat és purament macroscòpic, i per tant és vàlid per a qualsevol mena de fluid simple, sense restricció a cap model microscòpic. Tanmateix, el valor de la teoria macroscòpica augmentarà si podem justificar-ne les hipòtesis per arguments de teoria cinètica, restringits, aquests darrers, a gasos moderadament diluïts. En aquesta secció comparem la formulació macroscòpica amb el desenvolupament de tretze moments de Grad⁽¹⁹⁾ de la teoria cinètica.

Una forma d'obtenir solucions de l'equació de Boltzman és suposar que la funció de distribució $f(\underline{g}, x)$ és una funció de les cinc variables hidrodinàmiques $\underline{v}(x)$, $\rho(x)$ i $u(x)$ o $T(x)$. Les solucions que obtenim d'aquesta forma són denominades solucions normals i poden ésser obtingudes pel mètode de Hilbert o pel de Chapman-Enskog. En aquests procediments, el flux de calor i el tensor de pressions viscoses poden ésser expressats directament en funció de gradients d'ordres creixents succesius de ρ , \underline{v} i T . En introduir aquestes expressions en les equacions de balanç macroscòpiques (1)-(3) hom obté una seqüència d'equacions autoconsistentes. Com a successives aproximacions hom obté les equacions d'Euler, les de Navier-Stokes i les de Burnett. El paràmetre del desenvolupament és relacionat amb el quocient del temps de col·lisió dividit per un temps macroscòpic de recuperació. En tots els graus d'aproximació, l'estat del fluid resta determinat per ρ , \underline{v} i T i llurs derivades espacials, és a dir, en funció de les variables hidrodinàmiques clàssiques de què hem parlat a la Secció 2.

D'altra banda, és possible de desenvolupar la funció de distribució en la variable \underline{g} (velocitat d'una partícula) en les proximitats d'una distribució maxwelliana local. Aquesta expansió es basa en un desenvolupament en polinomis d'Hermite, els coeficients dels quals seran funcions de \underline{x} i de t i poden ésser considerats variables d'estat. La descripció resultant és una interpolació entre una descripció macroscòpica, determinada per un petit nombre de coeficients dels polinomis d'Hermite, i una descripció microscòpica, en el qual cas hom prendria molts termes del desenvolupament

esmentat. La funció de distribució $f(\underline{x}, x, t)$, i $a^{(n)}(x, t)$, on les noves variables són encara per especificar. Quan aquest desenvolupament és introduït en l'equació de Boltzman i iguaem els respectius coeficients, obtenim una seqüència infinita d'equacions que donen $\delta\rho/\delta t$, $\delta v/\delta t$, $\delta T/\delta t$ i $\delta a^{(n)}/\delta t$. Aquestes equacions estan acoblades i, així, $\delta a^{(n)}/\delta t$ és funció de tots els $a^{(m)}$. Per tal de tenir una aproximació fins a un ordre determinat n , hom suposa que $a^{(m)} = 0$ per a $m > n$. Fins a segon ordre, i en l'aproximació de tretze moments, f té la forma⁽¹⁹⁾.

$$f = f^{(0)} \{1 + P_{ij} c_i c_j (2pRT)^{-1} - q_i c_i (pRT)^{-1} |1 - (c^2/5RT)|\} \quad (51)$$

on $f^{(0)}$ és la distribució localment maxwelliana donada per

$$f^{(0)} = \rho (2\pi RT)^{-3/2} \exp\{-c^2(2RT)^{-1}\} \quad (52)$$

amb $\underline{c} = \underline{x} - \underline{v}$ la velocitat d'una molècula respecte a la velocitat mitjana \underline{v} . Com que el sistema resta completament descrit per f , hom comprova en (51) que el seu estat macroscòpic resta determinat, en aquest ordre d'aproximació, per ρ , \underline{v} , T , q_i i P_{ij} (components de \underline{P}^v), tal com havíem suposat en la formulació macroscòpica. Veiem, per tant, que la teoria macroscòpica és més a prop del desenvolupament de Grad en l'aproximació de tretze moments, que no pas del desenvolupament de Chapman-Enskog en l'aproximació de Burnett.

Si prenem la definició microscòpica habitual de l'entropia

$$\rho_s = -R \int_{\underline{x}} f \ln f \, d\underline{x} \quad (53)$$

i hi introduïm (51), obtenim

$$\rho_s^{(2)} = \rho_s^{(0)} - (2pT)^{-1} P_{ij} P_{ij} - 2(5pRT^2)^{-1} q_i q_i \quad (54)$$

que presta suport a la hipòtesi de l'equació de Gibbs (34) si identifiquem $s^{(0)}$ amb l'entropia de l'equilibri local i $\alpha_{10} = -4\rho(5pRT)^{-1}$ i $\alpha_{20} = -\rho p^{-1}$. D'altra banda, a partir de l'expressió microscòpica del flux d'entropia

$$\underline{J}_{s, \text{tot}} = -R \int_{\underline{x}} \underline{x} f \ln f \, d\underline{x} \quad (55)$$

i del desenvolupament (51) hom obté per a la part purament conductiva del flux d'entropia l'expressió

$$\underline{\sigma}_{s,i}^{(2)} = T^{-1} q_i - 4(5pT)^{-1} p_{ij} q_j \quad (56)$$

que està d'acord amb la hipòtesi macroscòpica (35), identificant $\beta_{00} = T^{-1}$ i $\beta_{10} = -4(5pT)^{-1}$. En cap d'aquestes expressions no apareix la pressió viscosa, ja que ens limitem a gasos monoatòmics⁽²⁰⁾.

Un dels objectius de la teoria de tretze moments és, tal com en la nostra, l'obtenció de les equacions d'evolució de \underline{q} i de \underline{P}^V , que hom aconsegueix introduint (51) en l'equació de Boltzmann i igualant els coeficients de $c_i c_j$ i de c_i , respectivament, als dos membres de l'equació resultant.

Les equacions que s'obtenen són semblants a les equacions macroscòpiques (45)-(43), però no són equivalents ja que les microscòpiques no són objectives i, per contra, les macroscòpiques hem imposat que ho fossin. Per ara, el problema de la comparació entre expressions microscòpiques no objectives i expressions macroscòpiques objectives és una qüestió oberta de gran interès^(21, 22), que es refereix a la validesa d'un principi tan general com el d'objectivitat. Per tant, no farem una comparació detallada de les equacions d'evolució respectives, i remetrem qui hi tingui interès a l'article de Lebon⁽⁸⁾. Ací hem preferit de limitar-nos a la justificació cinètica de les hipòtesis macroscòpiques.

6. COMPARACIÓ AMB ALTRES EXTENSIONS DE LA TERMODINÀMICA DE PROCESSOS IRRVERSIBLES.

Pel que sabem, la primera extensió de la termodinàmica de processos irreversibles fou formulada per Muller⁽⁵⁾, qui proposà una equació de Gibbs del tipus (34) i un flux d'entropia (35). A partir d'un terme de producció d'entropia equivalent a (36) (sense els gradients de β_{ij}), i que en una forma abreujada pot ésser escrit.

$$\sigma = \underline{q} \cdot \underline{Y}_1 + p^V Y_0 + \underline{P}^V : \underline{Y}_2 \quad (57)$$

obtingué les equacions constitutives lineals per a \underline{q} , p^V i \underline{P}^V

$$\underline{q} = \xi_1 \underline{Y}_1 \quad ; \quad p^V = \xi_0 Y_0 \quad ; \quad \underline{P}^V = \xi_2 \underline{Y}_2 \quad (58)$$

amb les restriccions òbvies que les ξ_i siguin positives o nul·les.

Lebon i Lambermont^(6,7) estudiaren el problema de la propagació de perturbacions tèrmiques en un sòlid rígid isotrop, partint d'una equació de Gibbs generalitzada que incloïa una dependència de l'entropia respecte al flux de calor. Posteriorment, Lebon⁽⁸⁾ estengué la teoria a un fluid viscos conductor de la calor, amb una equació de Gibbs⁽³⁴⁾ i un flux d'entropia⁽³⁵⁾. Una acurada comparació de les equacions constitutives macroscòpiques amb les equacions de Burnett de la teoria cinètica féu que Lebon considerés les formes objectives de⁽⁵⁸⁾. Emprant les derivades temporals convectives, pogué obtenir en les equacions macroscòpiques alguns termes que mancaven en la comparació amb les expressions microscòpiques, i també diversos termes no lineals, exclosos de la formulació de Muller.

Gyarmati proposa⁽¹⁰⁾, inspirant-se en idees d'Onsager i Machlup⁽¹⁵⁾, allò que ell denomina aproximació ondulatòria a la termodinàmica de processos irreversibles. Tot i considerar una equació de Gibbs generalitzada⁽³⁴⁾, conserva per al flux d'entropia la forma clàssica⁽¹³⁾ i les seves lleis lineals són encara més restringides que les de Muller. A més, pel que veiem a la teoria cinètica, la utilització d'una equació de Gibbs⁽³⁴⁾ sembla implicar la necessitat de considerar un flux d'entropia⁽³⁵⁾ més que no pas la seva forma clàssica.

La teoria que hem presentat difereix en diversos aspectes de les que acabem d'esmentar. La interpretació de les equacions constitutives generalitzades com a equacions d'evolució dels fluxos sembla més consistent que no pas d'intentar obtenir equacions per als mateixos fluxos, que se suposen, d'altra banda, variables bàsiques de la teoria. En la nostra formulació, \underline{q} i \underline{P}^V estan en un mateix nivell que u , v i \underline{v} , amb la diferència bàsica, tanmateix, que les equacions d'evolució d'aquestes darreres magnituds corresponen a simetries bàsiques de les lleis fonamentals respecte a trasllacions temporals i espacials⁽²³⁾, mentre que les equacions d'evolució per als fluxos són, al contrari, específiques del sistema que hom considera.

Des d'un punt de vista més formal, la nostra formulació resulta més general i unificada, en emprar teoremes de representació per a l'obtenció de les equacions d'estat, del flux d'entropia i de les equacions d'evolució dels fluxos dissipatius. Això permet de tenir en totes aquestes equacions termes no lineals generals fins a l'ordre d'aproximació previst, és a dir, fins a segon ordre, mentre que la teoria de Muller inclou termes no lineals

en el flux d'entropia, però no en les equacions constitutives generalitzades. La teoria de Lebon, més general que la de Muller, presenta en el flux d'entropia termes no lineals generals, però en les equacions constitutives generalitzades només conté els termes no lineals que provenen de la forma concreta de la derivada convectiva i és, per tant, més limitada que la nostra.

7. CONCLUSIONS.

Hem presentat una extensió fins a segon ordre de la termodinàmica de processos irreversibles clàssica, que permet de resoldre d'una manera senzilla i natural la paradoxa de velocitats infinites que apareix en estudiar la propagació de perturbacions tèrmiques i viscoses en la teoria clàssica i en la termodinàmica racional.

Les hipòtesis d'aquesta formulació macroscòpica es veuen recolzades per resultats de la teoria cinètica dels gasos, en el desenvolupament de tretze moments de Grad, que és bastant semblant en filosofia a la nostra teoria, però que es restringeix a l'estudi de gasos moderadament dil·luïts.

La comparació de la nostra teoria amb altres extensions prèvies de la termodinàmica de processos irreversibles sembla favorable, ja que aclareix el paper de les funcions constitutives generalitzades com a equacions d'evolució dels fluxos dissipatius, i simplifica i generalitza les versions anteriors emprant sistemàticament teoremes de representació de funcions tensorials isotropes.

Finalment, cal fer constar que el camp d'aplicació de la teoria abasta aquells casos en què el temps de relaxació del sistema és apreciable, bé perquè, en sistemes clàssics, la precisió de les mesures augmenti fins a fer-se comparable amb el temps de relaxació, o bé perquè les característiques del sistema facin que aquest temps sigui particularment llarg. Així, les equacions constitutives generalitzades inclouen diversos tipus de fluids no newtonians, que avui dia són estudiats amb tant d'interès, i poden ésser aplicades a dominis experimentals avançats com és ara la propagació d'ones acústiques en gasos a baixes pressions.

- (1) DE GROOT, S.R. i MAZUR, P., Non-Equilibrium Thermodynamics, North Holland, Amsterdam, 1962.
- (2) GYARMATI, I., Non-Equilibrium Thermodynamics, Springer-Verlag, Berlin, 1970.
- (3) GLANSDORFF, P. and PRIGOGINE, I. Thermodynamic Theory of Structure, Stability and Fluctuations, Wiley, Nova York, 1971.
- (4) TRUESDELL, C., Rational Thermodynamics, McGraw-Hill, Nova York, 1969.
- (5) MULLER, I. "Zum Paradoxen der Wärmeleitungstheorie", Zeit. für Phys., 198 (1967), 329.
- (6) LAMBERMONT, J. and G. LEBON, "On a generalization of the Gibbs equation for heat conduction", Phys. Lett, 42A (1973), 499.
- (7) LEBON, G. and LAMBERMONT, J. "A consistent thermodynamic formulation of the field equations for elastic bodies removing the paradox of infinite speed of propagation of thermal signals", J. Méc. 15 (1979), 579.
- (8) LEBON, G. "Derivation of generalized Fourier and Stokes-Newton equations based on the thermodynamics of irreversible processes", en premsa.
- (9) LEBON, G. JOU, D. i CASAS-VAZQUEZ, J. "An extension of the local equilibrium hypothesis", per publicar.
- (10) GYARMATI, I, "On the wave approach of thermodynamics and some problems of non-linear theories", J. Non-Equilib. Thermodyn. 2 (1977), 233.
- (11) ISRAEL, W. "Nonstationary irreversible thermodynamics: a causal relativistic theory". Ann. Phys. N.Y. 100 (1976), 310.
- (12) KRANYS, M. "Kinetic derivation of nonstationary general relativistic thermodynamics", Nuov. Cim. 8B (1972), 417.
- (13) JOU, D. Tesi doctoral, Universitat Autònoma de Barcelona, 1978.
- (14) TRUESDELL, C. and NOLL, W. The Non-Linear Field Theories of Mechanics, Handbuch der Physik, III/3, Flugge ed., Springer-Verlag, Berlin, 1965.
- (15) ONSAGER, L. and MACHLUP, S. "Fluctuations and irreversible processes", Phys. Rev. 91 (1953), (15) 5; 91 (1953), 417.

- (16) HUTTER, K. "The Foundations of Thermodynamics, its basic postulates and implications. A review of modern thermodynamics", Acta Mech. 27 (1977), 1.
- (17) MAXWELL, J.C. "On the dynamical theory of gases", Phil. Trans. Roy. Soc. 157A (1867), 49.
- (18) CATTANEO, C. "Sur une forme de l'équation de la chaleur éliminant la paradoxe d'une propagation instantanée", C.R. Acad. Sci., Paris, 247 (1958).
- (19) GRAD, H. Principles of the Kinetic Theory of Gases, Handbuch der Physik, XII, Flugge ed., Springer-Verlag, Berlin, 1958.
- (20) FERZIGER, J.H. and KAPER, H.G. Mathematical Theory of Transport Processes in Gases, North-Holland, Amsterdam, 1972, p. 319.
- (21) MULLER, I. "On the frame dependence of stress and heat flux", Arch. Rat. Mech. Anal. 45 (1972), 241.
- (22) WANG, C.C. "On the concept of frame-indifference in continuum mechanics and in the kinetic theory of gases", Arch. Rat. Mech. Anal. 58 (1975), 381.
- (23) CALLEN, H. "Thermodynamics as a Science of Symmetry", Found. of Phys., 4 (1974), 423.

AGRAIMENT

Em plau d'agrair, des d'aquestes pàgines, al Prof. J. Casas-Vázquez, la seva valuosa ajuda.