

INSTITUT D'ESTUDIS CATALANS

ARXIU DE LA SECCIÓ DE CIÈNCIES, LXXVI

DAVID JOU I MIRABENT

De la Societat Catalana de Ciències Físiques, Químiques i Matemàtiques

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

PREMI EDUARD FONTSERÈ, 1982

BARCELONA

1984

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

INSTITUT D'ESTUDIS CATALANS

ARXIU DE LA SECCIÓ DE CIÈNCIES, LXXVI

DAVID JOU I MIRABENT

De la Societat Catalana de Ciències Físiques, Químiques i Matemàtiques

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

PREMI EDUARD FONTSERÈ, 1982

BARCELONA

1984

**L'EXCMA. DIPUTACIÓ PROVINCIAL DE BARCELONA
HA CONTRIBUÏT GENEROSAMENT
A L'EDICIÓ D'AQUEST VOLUM**

ISBN: 84-7283-062-4

Dipòsit legal: B. 42.412-1984

© David Jou i Mirabent, Barcelona

La present edició és propietat de l'INSTITUT D'ESTUDIS CATALANS

A proposta d'una ponència formada pels senyors Eduard Bonet i Guinó i Josep Vaquer i Timoner, agregats d'Estadística i Geometria diferencial, respectivament, a la Secció de Ciències de l'INSTITUT, i Josep M. Tura i Soteras, de la Societat Catalana de Ciències Físiques, Químiques i Matemàtiques, l'INSTITUT D'ESTUDIS CATALANS, en sessió plenària tinguda el dia 2 de juliol de 1982, acordà per unanimitat de concedir el III premi Eduard Fontserè al senyor David Jou i Mirabent pel seu treball *Equacions de Gibbs generalitzades i extensió de la termodinàmica dels processos irreversibles*.

En sessió plenària del 21 de gener de 1983, l'INSTITUT prengué l'acord de publicar la dita obra, la qual és editada a cura del senyor Enric Casassas i Simó.

This One



EYTP-Y38-AQ6R

INTRODUCCIÓ

Un sistema de N partícules té $6N$ graus de llibertat, corresponents a la posició i a l'impuls de cada partícula. Des del punt de vista de la mecànica, és a dir, de la teoria microscòpica, el sistema és descrit per aquestes $6N$ variables i llurs equacions d'evolució respectives. Una informació d'aquesta mena no té, però, cap utilitat en sistemes macroscòpics, ja que el nombre N de partícules, enorme en aquests casos, en la pràctica fa impossible determinar totes les $6N$ variables i resoldre el sistema de $6N$ equacions d'evolució. Cal doncs reduir la informació a moltes menys variables, i això s'aconsegueix mitjançant la mecànica estadística. En la teoria habitual, després d'aquest procés de reducció només resten les variables conservades, com la velocitat baricèntrica, l'energia interna i la densitat, en un sistema fluid simple. Des de fa temps, hi ha un gran interès a obtenir descripcions de sistemes termodinàmics més detallades que no pas la macroscòpica habitual i no tan exhaustives com la descripció mecànica microscòpica. Denominarem teories mesoscòpiques aquest tipus de descripcions intermèdies.

Les teories mesoscòpiques poden ésser obtingudes de dues maneres. Hom pot partir d'una base microscòpica i, mitjançant mètodes estadístics, arribar a una descripció que suposi més variables que no pas les variables termodinàmiques habituals. O bé, d'altra banda, hom pot partir de postulats macroscòpics i estendre de forma fenomenològica la teoria macroscòpica clàssica. D'aquests dos mètodes, el primer és evidentment el més ric i fonamental, i pot proporcionar valors numèrics per als coeficients de la teoria mesoscòpica, a partir de l'hamiltonià del sistema. En canvi, el segon mètode té l'avantatge d'una simplicitat i una economia lògica molt més grans.

En la actualitat, però, el desenvolupament estadístic vers una teoria de segon ordre ha arribat a seriosos problemes fonamentals, tant pels mètodes de la teoria cinètica com pels de les funcions de correlació. Efectivament, en calcular els coeficients dels termes de segon ordre, aquests resulten infinits. Un gran nombre d'autors es dediquen des de fa deu anys a aquest problema, sense que hom en conegui per ara una solució totalment satisfactòria. Aquest punt dóna un interès especial a les vies macroscòpiques vers una descripció de segon ordre. Sembla clar que cal establir una fenomenologia de segon ordre que es pugui contrastar amb els experiments i que ens informi amb detall sobre aquests coeficients. Perquè aquests assaigs fenomenològics no resultin dispersos i incoherents, és necessària una estructura teòrica lògica que interrelacioni fins on sigui possible els diversos coeficients, tal com la termodinàmica clàssica ho ha fet amb la fenomenologia de primer ordre.

Així com hi ha hagut una literatura molt abundosa sobre teories estadístiques

de segon ordre, en canvi la via macroscòpica ha estat molt menys elaborada. El nostre propòsit és de presentar un model fenomenològic de descripció mesoscòpica, que pren com a variables d'un fluid simple no tan sols les clàssiques sinó també els fluxos dissipatius (calor, pressió viscosa escalar, tensor de pressions viscoses). Aquesta teoria va més enllà de la hipòtesi clàssica d'equilibri local i es basa en el postulat d'una entropia fenomenològica que és localment màxima en equilibri i tal que la seva producció en un procés qualsevol és, localment, definida positiva.

Així formulem una nova teoria termodinàmica de processos irreversibles que és diferent tant de la termodinàmica clàssica de processos irreversibles, com de la termodinàmica racional, com de les teories termodinàmiques sense entropia. Tal com les esmentades teories, que destaquen, cadascuna d'elles, en l'estudi d'una determinada col·lecció de fenòmens, la nostra també té un àmbit d'aplicació preferent i que la distingeix de les altres teories, que no poden arribar en aquests punts als nostres resultats. En canvi, com que partim d'una base més general, nosaltres recuperem com a cas límit la teoria clàssica de processos irreversibles i alguns dels resultats de la termodinàmica racional.

L'estructura d'aquest treball, basat en una sèrie d'articles ja publicats o en curs de publicació, és la següent. Al primer capítol hom repassa els fonaments de la teoria clàssica de processos irreversibles per a un fluid simple, que és el sistema que estudiem. En el segon capítol presentem la nostra teoria i obtenim, a partir de la hipòtesi que la producció d'entropia generalitzada ha d'ésser positiva, les equacions d'evolució dels fluxos dissipatius. Aquestes equacions, junt amb les de balanç de massa, moment lineal i energia, ens permeten determinar l'evolució del sistema. Als capítols 3, 4 i 5 estudiem algunes de les aplicacions de la teoria, que ens permet identificar i donar un sentit físic concret als paràmetres introduïts en la formulació general. Quan hom l'aplica a conductors rígids, la teoria pot descriure la propagació de pulsacions de calor i d'ones tèrmiques o segon so; quan considera la propagació d'ones acústiques en gasos monoatòmics, la nova teoria s'ajusta molt millor que no pas la teoria clàssica als experiments de freqüència moderadament elevada; quan s'estudien els efectes no lineals en fluids, hom obté l'equació constitutiva dels fluids de segon ordre. Cadascun d'aquests exemples té una sèrie d'aplicacions pràctiques, tal com comentem a cada capítol. En el capítol 6 comprovem, partint de la hipòtesi de Boltzmann, que la nostra entropia ens dona la probabilitat de les fluctuacions dels fluxos dissipatius, i obtenim d'aquesta forma el teorema de fluctuació-dissipació i les expressions d'un soroll estocàstic no markovià per a les equacions hidrodinàmiques. Els dos punts tocats en aquest capítol també han estat l'objecte de molts estudis teòrics recents, molt diferents del nostre. Finalment, en el capítol 7 hem comparat la nostra teoria macroscòpica amb un dels desenvolupaments de la teoria cinètica que li és més afí en filosofia general i en la tria de variables. Em refereixo al model de tretze moments, tant per a gasos moderadament diluïts (model de Grad) com per gasos densos (model d'Eu). Com a conseqüència d'aquesta comparació comprovem que les expressions microscòpiques per a l'entropia i el flux d'entropia corroboren en línies generals les nostres hipòtesis de partida i que les equacions d'evolució dels fluxos dissipatius són formalment similars a les nostres.

Finalment, vull fer constar el meu agraïment per converses, crítiques, suggeri-

ments i comentaris als meus companys del Departament de Termologia de la Universitat Autònoma de Barcelona, especialment al Prof. J. Casas-Vázquez, al Dr. J.M. Rubí, al Dr. C. Pérez-García, al Dr. J. E. Llebot i al Dr. D. Pavón. Al Prof. G. Lebon, de la Universitat de Lieja, pel seu acolliment en aquella Universitat, on foren iniciats aquests treballs, l'any 1977, i per nombrosos suggeriments. Als Profs. A. Morro i F. Bampi de la Universitat de Gènova i T. Nonnenmacher de la Universitat d'Ulm, per llur invitació en aquestes Universitats, on vaig poder exposar la teoria en una sèrie de conferències. Finalment, als Profs. L. S. García Colín, de la Universitat Autònoma Metropolitana de Mèxic, I. Müller, de la Universitat Tècnica de Berlín, i B.C. Eu, de la Universitat de Montreal, per llur correspondència i comentaris referents a alguns dels temes estudiats en aquest treball.

I

TEORIA CLÀSSICA DE LA TERMODINÀMICA DE PROCESSOS IRREVERSIBLES

I.1. INTRODUCCIÓ

La hidrodinàmica és una combinació de mecànica i termodinàmica. Per a descriure un sistema hidrodinàmic hom el suposa dividit en petits elements—macroscòpicament petits, en comparació amb les dimensions del sistema total, i microscòpicament grans, de forma que continguin un gran nombre de partícules i tingui sentit parlar de propietats estadístiques. Des d'un punt de vista mecànic, la descripció d'un qualsevol d'aquests punts serà completa si en coneixem la posició i la velocitat inicials i les forces que actuen sobre ell al llarg del període de temps que ens interessa. Com que aquests elements de fluid, en lloc d'ésser punts matemàtics, tenen una certa extensió, cal considerar també altres propietats mecàniques, com per exemple les de rotació. D'altra banda, els elements de fluid són petits sistemes termodinàmics. La descripció completa d'un sistema termodinàmic en equilibri es resumeix en l'equació termodinàmica fonamental com, per exemple, l'entropia en funció de l'energia interna, del volum i del nombre de mols de les diferents substàncies components del sistema. En síntesi, doncs, un fluid simple i unicompONENT estarà totalment descrit si coneixem, en un moment determinat, la posició i la velocitat de cada element i dues variables termodinàmiques independents, a més de la seva equació termodinàmica fonamental en funció d'aquestes variables. Cal observar que en la descripció clàssica l'equació fonamental —és a dir, el conjunt de relacions termodinàmiques del sistema en equilibri— és vàlida per a cada petit element del sistema fluid, encara que globalment aquest estigui fora d'equilibri.

Com acabem de veure, en la descripció clàssica l'estat del fluid és determinat per cinc variables donades a cada punt del sistema: les tres components de la velocitat v , i dues variables termodinàmiques, com l'energia interna per unitat de massa, u , i el volum específic v , o inversa de la densitat de massa, ρ . Perquè aquesta descripció sigui completa, hem de poder determinar l'evolució del sistema, és a dir, hem de conèixer les equacions que descriuen la variació d'aquestes cinc variables en funció d'elles mateixes, de llurs gradients de diversos ordres i de les interaccions exteriors.

I.2. EQUACIONS DE BALANÇ DE MASSA, MOMENT I ENERGIA

L'evolució d'aquestes variables bàsiques pot ésser obtinguda a partir de les

equacions de balanç de massa, moment i energia. Aquestes equacions es poden deduir des de diferents punts de vista i, com que són ben conegudes, no en donarem ací la deducció, sinó directament llurs formes respectives, que són les següents [1-4]:

balanç de massa

$$\rho \dot{v} = \nabla \cdot v \quad (1.1)$$

balanç de moment

$$\rho \dot{v} = -\nabla \cdot P + \rho F \quad (1.2)$$

balanç d'energia interna

$$\rho \dot{u} = -\nabla \cdot q - P : V + \rho r \quad (1.3)$$

En aquestes expressions, P és el tensor de pressions, q el flux de calor, V la part simètrica del gradient de velocitat, F la força sobre la unitat de massa del fluid deguda a camps exteriors, i r el subministrament exterior d'energia per unitat de massa. Els dos punts entre tensors indiquen llur doble contracció. En les hipòtesis de fluid simple, el tensor de pressions P és simètric, és a dir, suposem que el fluid no té cap microestructura i que el moment angular dels elements de fluid es conserva. El tensor P pot ésser descompost en una part escalar hidrostàtica, donada per la pressió d'equilibri p , i en una part viscosa o de no equilibri, P^v , de la forma

$$P = pU + P^v \quad (1.4)$$

on U és el tensor unitat. El tensor de pressió viscosa P^v també pot ésser descompost en una part escalar — la pressió viscosa escalar p^v , definida com un terç de la traça de P^v — i el tensor corresponent de traça nul·la $\hat{P}^v$, és a dir

$$P^v = p^v U + \hat{P}^v \quad (1.5)$$

Anàlogament, el tensor V , les components del qual són, en coordenades cartesianes,

$$V_{ij} = (1/2) (\partial v_i / \partial x_j + \partial v_j / \partial x_i), \quad (1.6)$$

pot ésser descompost de forma anàloga a (1.5) com

$$V = (1/3) (\nabla \cdot v) U + \dot{V} \quad (1.7)$$

ja que $\nabla \cdot v$, la divergència de la velocitat, és la traça de V , i $\dot{V}$ és el corresponent tensor de traça nul·la.

Suposarem que F i r , que indiquen la interacció a distància amb el món exterior, són coneguts a cada instant i, en particular, com que tractem d'un fluid simple,

considerarem que $r = 0$. La descripció del sistema encara no és completa, ja que, en les equacions (1.1)-(1.3) que en descriuen l'evolució, hi apareixen les magnituds q i P , que cal determinar. Com que suposem que és possible descriure completament el sistema en funció de v , u i v , cal expressar q i P en funció d'aquestes variables i de llurs gradients, a través d'equacions constitutives. Per determinar aquestes equacions seguirem el procediment de la teoria clàssica de processos irreversibles [2-4].

1.3. EQUACIÓ DE BALANÇ D'ENTROPIA

La hipòtesi d'equilibri local [2-4] estableix la validesa per a cada petit element del fluid de l'equació de Gibbs clàssica, que expressa l'equació termodinàmica fonamental $s = s(u, v)$ en la següent forma diferencial:

$$ds = T^{-1} du + T^{-1} p dv . \quad (1.8)$$

Ací, s és l'entropia específica, T la temperatura absoluta i p la pressió termodinàmica, que vénen donades per les equacions d'estat corresponents

$$T^{-1}(u, v) = (\partial s / \partial u)_v , \quad (1.9)$$

$$T^{-1} p(u, v) = (\partial s / \partial v)_u . \quad (1.10)$$

A partir de l'equació (1.8), la derivada temporal de l'entropia és

$$\dot{s} = T^{-1} \dot{u} + T^{-1} p \dot{v} . \quad (1.11)$$

Com que $\dot{u}$ i $\dot{v}$ estan donades per (1.3) i (1.1), respectivament, (1.11) es pot escriure de la forma

$$\rho \dot{s} = -T^{-1} \nabla \cdot \mathbf{q} - T^{-1} \mathbf{P}^v : \mathbf{V} \quad (1.12)$$

que, si hom té en compte les descomposicions (1.5) i (1.7), i algunes identitats matemàtiques senzilles, es pot escriure de la forma

$$\rho \dot{s} + \nabla \cdot (T^{-1} \mathbf{q}) = \mathbf{q} \cdot \nabla T^{-1} - T^{-1} p^v \nabla \cdot \mathbf{v} - T^{-1} \dot{\mathbf{P}}^v : \dot{\mathbf{V}} . \quad (1.13)$$

Aquesta equació es pot comparar amb la forma habitual d'una equació de balanç

$$\rho \dot{s} + \nabla \cdot \mathbf{J}_s = \sigma , \quad (1.14)$$

on $\mathbf{J}_s$ és el flux d'entropia i σ la producció d'entropia. D'aquesta comparació hom dedueix que

$$\mathbf{J}_s = T^{-1} \mathbf{q} \quad (1.15)$$

$$\sigma = \mathbf{q} \cdot \nabla T^{-1} - T^{-1} \mathbf{p}^v \cdot \nabla \cdot \mathbf{v} - T^{-1} \dot{\mathbf{P}}^v : \dot{\mathbf{V}}. \quad (1.16)$$

La identificació (1.15), a més d'ésser suggerida per l'estructura formal d' (1.13) i (1.14), està d'acord amb la relació clàssica $ds = dq/T$, que relaciona la variació d'entropia del sistema amb l'intercanvi d'una quantitat de calor dq amb el món exterior.

La segona llei de la termodinàmica estableix que l'entropia total d'un sistema aïllat només pot augmentar, és a dir, que la producció d'entropia és positiva. Encara que aquesta llei es refereix al sistema global, suposarem que també es compleix localment (per a una discussió d'aquesta hipòtesi de localitat vegeu, per exemple, les referències [5] i [6]). Suposarem també que el caràcter definit positiu de l'entropia per a qualsevol procés possible és una restricció sobre les possibles equacions constitutives del sistema [7]. Aquesta hipòtesi també ha estat discutida per alguns autors [8] que proposen d'interpretar el caràcter definit positiu de σ com un criteri d'estabilitat dels processos, més que com un criteri d'admissibilitat. En el nostre cas, considerarem que efectivament és localment definida positiva, i aquesta serà tota la informació de què disposem referent a les equacions constitutives que volem trobar. Orientant-nos en les restriccions de la segona llei, caldrà trobar les equacions constitutives més generals possibles.

I.4. EQUACIONS CONSTITUTIVES

Hom pot observar que (1.16) té estructura de forma bilineal, és a dir, és constituïda per una suma de productes de fluxos dissipatius ($\mathbf{q}$, $\mathbf{p}^v$, $\dot{\mathbf{P}}^v$) per forces termodinàmiques (∇T^{-1} , $T^{-1} \nabla \cdot \mathbf{v}$, $T^{-1} \dot{\mathbf{V}}$). Com que volem obtenir els fluxos dissipatius en funció de les variables u , v , $\mathbf{v}$ i de llurs derivades, suposarem que

$$\begin{aligned} \mathbf{q} &= \mathbf{q}(\nabla T^{-1}, T^{-1} \nabla \cdot \mathbf{v}, T^{-1} \dot{\mathbf{V}}), \\ \mathbf{p}^v &= \mathbf{p}^v(\text{---}), \\ \dot{\mathbf{P}}^v &= \dot{\mathbf{P}}^v(\text{---}). \end{aligned} \quad (1.17)$$

Aquestes relacions poden simplificar-se si suposem que el sistema no està gaire lluny de l'equilibri i ens restringim per tant a equacions de primer ordre. En aquest cas, queda

$$\mathbf{q} = k \nabla T^{-1}, \quad (1.18)$$

$$\mathbf{p}^v = -\eta_v T^{-1} \nabla \cdot \mathbf{v}, \quad (1.19)$$

$$\dot{\mathbf{P}}^v = -\eta T^{-1} \dot{\mathbf{V}}, \quad (1.20)$$

on k , η_v i η poden dependre en principi d' u i v (o de T i p). Si hom introdueix aquestes relacions en (1.16), la segona llei imposa

$$\sigma = k(\nabla T^{-1})^2 + \eta_v T^{-2}(\nabla \cdot \mathbf{v})^2 + \eta T^{-2} \dot{\mathbf{V}} : \dot{\mathbf{V}} \geq 0. \quad (1.21)$$

Com que $(\nabla T^{-1})^2$, $(\nabla \cdot \mathbf{v})^2$ i $\dot{\mathbf{V}} : \dot{\mathbf{V}}$ són positius, independents i arbitraris, (1.21) imposa les següents restriccions sobre els coeficients fenomenològics:

$$k \geq 0, \quad \eta_v \geq 0, \quad \eta \geq 0. \quad (1.22)$$

Aquesta és tota la informació que la termodinàmica pot donar sobre aquests coeficients. Les equacions (1.18)-(1.20) poden ésser identificades amb les lleis fenomenològiques clàssiques de Fourier per a la conducció de calor i de Newton-Navier-Stokes per a la viscositat, que són, respectivament,

$$\mathbf{q} = -\lambda \nabla T, \quad (1.23)$$

$$\mathbf{p}^v = -\zeta \nabla \cdot \mathbf{v}, \quad (1.24)$$

$$\dot{\mathbf{P}}^v = -2\mu \dot{\mathbf{V}}. \quad (1.25)$$

Comparant (1.18)-(1.20) amb (1.23)-(1.25) veiem que els coeficients fenomenològics k , η_v i η es relacionen amb la conductivitat tèrmica λ , amb la viscositat de volum ζ i amb la viscositat tangencial μ , respectivament, a través de les igualtats següents: $k = \lambda T^2$, $\eta_v = \zeta T$ i $\eta = 2\mu T$. Per tant, les relacions (1.22) impliquen el caràcter positiu de λ , ζ i μ , d'acord amb l'experiència quotidiana del fet que la calor va dels punts calents als freds i que la viscositat s'oposa al moviment.

Les relacions fenomenològiques (1.18)-(1.20), les equacions d'estat (1.9) i (1.10) i les equacions de balanç (1.1)-(1.3) constitueixen un sistema de setze equacions per a les següents setze variables independents: u , v , T , p , $\mathbf{p}^v$, les tres components de $\mathbf{v}$, les tres de $\mathbf{q}$ i les cinc de $\dot{\mathbf{P}}^v$, i per tant determinen completament el sistema quan hom coneix F a cada instant i quan hom té condicions inicials i als límits.

1.5. LIMITACIONS DE LA TEORIA CLÀSSICA

La teoria que hem exposat és certament operativa i ha estat molt fructífera en el desenvolupament d'una sèrie de problemes [2-4]. Tal com l'hem enunciat, ens proporciona un esquema coherent. Malgrat això, presenta certes limitacions que justifiquen una anàlisi més aprofundida del problema. Entre aquestes limitacions esmentarem les següents:

1) La hipòtesi d'equilibri local no té cap prova rigorosa i és, de fet, una simple conveniència simplificadora, o una primera aproximació en un desenvolupament més complet. En conseqüència, podem preguntar-nos per una teoria que parteixi d'una base diferent.

2) Les equacions constitutives d'aquesta teoria, limitades per la hipòtesi d'equilibri local a estats propers a l'equilibri, són lleis lineals en els gradients de velocitat i temperatura. Tanmateix, per a certs fluids i en determinades circumstàncies, aquestes lleis lineals no es compleixen. Cal, per tant, un esquema que consideri efectes no lineals.

3) Quan les equacions constitutives clàssiques s'introdueixen en les equacions de balanç, en resulten equacions diferencials parabòliques, que impliquen una velocitat de propagació infinita per a les pertorbacions tèrmiques i viscoses. Per bé que, en principi, això no estigui en desacord amb els fonaments de la teoria clàssica (no relativista), seria tanmateix més satisfactori disposar d'equacions que portessin a una velocitat finita per a aquestes pertorbacions.

4) Les generalitzacions a segon ordre de les lleis fenomenològiques clàssiques s'han estudiat en general a partir de teories microscòpiques, com per exemple la teoria cinètica dels gasos. Aquestes teories han conegut un gran desenvolupament però cal, en molts casos, desenvolupar una teoria fenomenològica més senzilla que les expressions microscòpiques, complexes i difícils. L'aproximació més simple i directa a aquesta fenomenologia necessària és, evidentment, la que segueix una via macroscòpica basada en la termodinàmica.

II

EXTENSIÓ DE LA TERMODINÀMICA DE PROCESSOS IRREVERSIBLES

II.1. INTRODUCCIÓ

En vista de les limitacions de la teoria clàssica que hem esmentat a la fi del capítol anterior, establim en aquest capítol un esquema teòric que no està basat en la hipòtesi clàssica d'equilibri local. Començarem per qüestionar la descripció clàssica de l'estat d'un fluid. En el capítol precedent, l'estat es determinava per la velocitat $\mathbf{v}(\mathbf{x})$, l'energia interna específica $u(\mathbf{x})$ i el volum específic $v(\mathbf{x})$. En les equacions d'evolució d'aquestes variables, (1.1), (1.3), hi apareixen, com hem vist, unes noves variables, el flux de calor $\mathbf{q}$ i les pressions viscoses escalar p^v i tensorial $\mathbf{P}^v$. En la teoria clàssica, aquestes noves variables s'expressen en funció dels gradients de $\mathbf{v}$, u i v (o T i p). Ací, en canvi, considerarem els fluxos dissipatius $\mathbf{q}$, p^v i $\mathbf{P}^v$ com a noves variables independents, i el nostre propòsit serà determinar llurs equacions d'evolució [9, 10]. Físicament, aquest punt de vista queda justificat quan considerem que en un petit element de fluid hi ha N partícules (on N és un nombre molt gran) i, per tant, $6N$ variables independents. La informació més detallada possible seria la descripció a partir d'aquestes $6N$ variables. Com que això no és factible, convé reduir el nombre de variables. En la teoria clàssica, la reducció és màxima i només subsisteixen les variables $\mathbf{v}$, u i v , relacionades amb magnituds conservades. En l'esquema que formulem ací, les variables són $\mathbf{v}$, u , v , p^v , $\mathbf{q}$ i $\mathbf{P}^v$. El nombre de variables independents passa doncs de cinc a catorze i la descripció resulta més detallada que la clàssica i alhora molt menys complexa que la descripció microscòpica.

II.2. EQUACIÓ DE GIBBS GENERALITZADA

Per obtenir les equacions d'evolució dels fluxos dissipatius procedirem en una línia similar a la de la teoria clàssica, és a dir, intentarem trobar les lleis més generals possibles compatibles amb les restriccions del segon principi de la termodinàmica. Ens cal, per tant, analitzar més a fons l'entropia fora de l'equilibri.

Hi ha, respecte a aquesta qüestió, tres línies principals. La teoria clàssica, vista en el capítol anterior, postula que existeix una entropia fora d'equilibri, si més no en estats no gaire allunyats de l'equilibri, i que és donada localment per la mateixa expressió que l'entropia clàssica de la termostàtica [2-4]. Una altra línia, denomina-

da termodinàmica racional, de Coleman, Truesdell i Noll principalment [7], postula l'existència de l'entropia en situacions tan allunyades com es vulgui de l'equilibri; aquesta entropia no és, en principi, una versió local de l'entropia clàssica, sinó que pot dependre de magnituds de no equilibri, com els gradients de les variables clàssiques, per exemple. Finalment, altres autors com Meixner [11] i Day [12] afirmen que no és possible parlar d'entropia fora de l'equilibri, si més no de forma unívoca. Entre aquests tres punts de vista, el nostre és més pròxim al segon que no pas als altres dos. En els capítols posteriors analitzarem amb més profunditat les analogies i diferències de la nostra teoria amb la termodinàmica racional. De moment, suposem que efectivament existeix una entropia fora d'equilibri i que és funció no tan sols de les variables clàssiques u i v , sinó també de les noves variables independents q , p^v i $\dot{P}^v$. Suposem, a més, que aquesta entropia de no equilibri és suficientment diferenciable, de forma que podem escriure

$$ds = (\partial s / \partial u) du + (\partial s / \partial v) dv + (\partial s / \partial q) \cdot dq + (\partial s / \partial p^v) dp^v + (\partial s / \partial \dot{P}^v) : d\dot{P}^v. \quad (2.1)$$

En analogia amb la teoria clàssica, definim la temperatura absoluta T i la pressió termodinàmica p mitjançant les equacions d'estat corresponents

$$T^{-1}(u, v, q, p^v, \dot{P}^v) \equiv (\partial s / \partial u) \quad (2.2)$$

i

$$T^{-1}p(u, v, q, p^v, \dot{P}^v) \equiv (\partial s / \partial v). \quad (2.3)$$

Hem d'observar que T i p no coincideixen exactament amb llurs definicions clàssiques respectives, sinó que contenen algunes correccions en funció dels fluxos dissipatius. Cal fer constar, a més, que fins i tot els autors més adversos a l'existència d'una entropia fora d'equilibri han hagut d'acceptar l'existència d'una o altra mena de temperatura de no equilibri, problema aquest darrer que encara no està resolt.

Escriurem les restants equacions d'estat de (2.1) amb la forma

$$(\partial s / \partial q) = T^{-1} \nu \alpha_1(u, v, q, p^v, P^v), \quad (2.4)$$

$$(\partial s / \partial p^v) = T^{-1} \nu \alpha_0(u, v, q, p^v, P^v), \quad (2.5)$$

$$(\partial s / \partial \dot{P}^v) = T^{-1} \nu \alpha_2(u, v, q, p^v, P^v). \quad (2.6)$$

Les variables escalars T , p i α_0 són funcions d' u , v , p^v i dels invariants algebres de q i de P^v , és a dir, $I_2 = \text{Tr} P^{v2}$, $I_3 = \text{Tr} P^{v3}$, $I_4 = q \cdot q$, $I_5 = q \cdot P^v \cdot q$, $I_6 = q \cdot P^{v2} \cdot q$. D'altra banda, en vista de teoremes de representació de funcions vectorials i tensorials en sistemes isòtrops [13], el vector α_1 i el tensor α_2 poden expressar-se com

$$\alpha_1 = \alpha_{10} q + \alpha_{11} \dot{P}^v \cdot q + \alpha_{12} \dot{P}^{v2} \cdot q, \quad (2.7)$$

$$\dot{\alpha}_2 = \alpha_{21} \dot{P}^v + \alpha_{22} \dot{P}^{v^2} + \alpha_{23} (\dot{q}q) + \alpha_{24} (q \dot{P}^v \cdot q)^s + \alpha_{25} (q \dot{P}^{v^2} \cdot q)^s, \quad (2.8)$$

on el superíndex s indica la part simètrica del tensor corresponent, i el signe $\circ$ sobre un tensor indica la seva part sense traça. Els coeficients de (2.7) i (2.8) són funcions escalars d' u , v , p^v i dels invariants algebriques. Les equacions d'estat (2.2)-(2.8) estan sotmeses a les restriccions imposades per les relacions de Maxwell generalitzades (igualtat de les derivades segones mixtes de l'entropia) i per arguments d'estabilitat.

La derivada temporal de l'entropia pot obtenir-se a partir de (2.1) en la forma

$$\rho \dot{s} = T^{-1} \rho \dot{u} + T^{-1} p \rho \dot{v} + T^{-1} \alpha_1 \cdot \dot{q} + T^{-1} \alpha_0 \dot{p}^v + T^{-1} \dot{\alpha}_2 : (\dot{P}^v), \quad (2.9)$$

on hem tingut en compte les definicions (2.2)-(2.8). Quan hom hi introdueix les equacions de balanç de massa (1.1) i d'energia (1.3), l'equació (2.9) es converteix en

$$\rho \dot{s} + \nabla \cdot (T^{-1} q) = q \cdot \nabla T^{-1} - T^{-1} p^v \nabla \cdot v - T^{-1} \dot{P}^v : \dot{V} + T^{-1} \alpha_1 \cdot \dot{q} + T^{-1} \alpha_0 \dot{p}^v + T^{-1} \dot{\alpha}_2 : (\dot{P}^v). \quad (2.10)$$

Abans de comparar aquesta equació amb la forma habitual (1.14) per a obtenir la forma de la producció d'entropia, analitzarem més a fons l'expressió del flux d'entropia, que pot ésser més general que no la seva expressió clàssica.

II.3. FLUX D'ENTROPIA GENERALITZAT

Com que l'entropia fora d'equilibri depèn, en el nostre esquema, de tots els fluxos dissipatius, és lògic imaginar que, en principi, el flux generalitzat d'entropia depèn també de tots els fluxos. Per a un sistema isòtrop, els teoremes de representació prèviament esmentats ens porten a la següent forma general del flux d'entropia:

$$J_s = \beta_0 q + \beta_1 \dot{P}^v \cdot q + \beta_2 \dot{P}^{v^2} \cdot q \quad (2.11)$$

on els coeficients β_i són funcions d' u , v , p^v i dels invariants algebriques I_j .

Aquesta expressió conté com a casos particulars la forma clàssica (1.15) del flux d'entropia i algunes generalitzacions de segon ordre proposades per Müller [14], Lebon [15] i Waldman i Vestener [16], inspirades en la teoria cinètica dels gasos. L'expressió (2.11) és més general que la de les formulacions de Gyarmati [17] i de Coleman-Truesdell-Noll [7], que mantenen la forma clàssica (1.15) malgrat suposar que l'entropia també depèn de variables no clàssiques.

Una formulació encara més general que (2.11) fou proposada per Müller [18] en una teoria en què l'expressió del flux d'entropia es deixa indeterminada, com una nova equació constitutiva. Müller suposa que J_s depèn d'un cert conjunt de variables i de llurs derivades temporals. Ací, en canvi, suposem que J_s depèn del mateix conjunt de variables que s i considerem (2.11) com una definició del flux d'entropia. En el capítol següent generalitzarem lleugerament aquest punt de vista.

II.4. PRODUCCIÓ D'ENTROPIA

Per donar a la nostra teoria una expressió definida tan senzilla com sigui possible, i per evitar una formulació massa prolixa, limitarem a partir d'ara les nostres anàlisis a segon ordre en els fluxos dissipatius. Les equacions d'estat (2.2)-(2.6) es poden desenvolupar al voltant de l'equilibri local. Fins a segon ordre en els fluxos dissipatius tenim

$$T^{-1} = T_{eq}^{-1}(u, v) + (\partial T^{-1} / \partial p^v)_{eq} p^v + (1/2) (\partial^2 T^{-1} / \partial q^2) q^2 + (1/2) (\partial^2 T^{-1} / \partial p^{v^2}) p^{v^2} + (1/2) (\partial^2 T^{-1} / \partial \dot{p}^v \partial \dot{p}^v) :: \dot{p}^v \dot{p}^v, \quad (2.12)$$

$$T^{-1} p = T_{eq}^{-1} p_{eq}(u, v) + (\partial T^{-1} p / \partial p^v) p^v + (1/2) (\partial^2 T^{-1} p / \partial p^{v^2}) (p^{v^2}) + (1/2) (\partial^2 T^{-1} p / \partial q^2) q^2 + (1/2) (\partial^2 T^{-1} p / \partial \dot{p}^v \partial \dot{p}^v) :: \dot{p}^v \dot{p}^v; \quad (2.13)$$

$$T^{-1} v \alpha_1 = T_{eq}^{-1} v \alpha_{10} q + O(2), \quad (2.14)$$

$$T^{-1} v \alpha_0 = T_{eq}^{-1} v \alpha_{00} p^v + O(2), \quad (2.15)$$

$$T^{-1} v \dot{\alpha}_2 = T_{eq}^{-1} v \alpha_{21} \dot{p}^v + O(2), \quad (2.16)$$

on el subíndex eq significa que les corresponents magnituds estan avaluades a l'equilibri local. Els coeficients α_{i0} són ara funcions d' u i v (o de T i p). La igualtat de les derivades mixtes de segon ordre indica que

$$(\partial T^{-1} / \partial p^v)_{eq} = (\partial T^{-1} v \alpha_0 / \partial u)_{eq} = 0 \quad (2.17)$$

i

$$(\partial T^{-1} p / \partial p^v)_{eq} = (\partial T^{-1} v \alpha_0 / \partial v)_{eq} = 0, \quad (2.18)$$

ja que les derivades d' α_0 respecte a u i v , com que són proporcionals a p^v , s'anul·len en $p^v = 0$. Per evitar complicacions i simplificar al màxim, ens limitarem d'ara endavant a considerar que tant T com p es redueixen simplement a la temperatura absoluta i la pressió d'equilibri local i negligirem per ara les correccions de segon ordre en (2.12) i (2.13).

En introduir les equacions d'estat (2.12)-(2.16) en (2.1), s'obté la següent equació de Gibbs generalitzada:

$$ds = T^{-1} du + T^{-1} p dv + T^{-1} v \alpha_{10} q \cdot dq + T^{-1} v \alpha_{00} p^v dp^v + T^{-1} v \alpha_{21} \dot{p}^v \cdot d\dot{p}^v. \quad (2.19)$$

Una equació de Gibbs d'aquesta mena fou indicada en forma abstracta per Machlup i Onsager [19] el 1953. Posteriorment, fou desenvolupada més explícitament i amb més extensió i de forma indirecta per Müller [14, 20], Lebon i Lambermont [15, 21, 22], Gyarmati [17] i Kranys [23]. En un context relativista, ha estat emprada per Müller [24], Kranys [25] i Israel [26, 27].

D'altra banda, el flux d'entropia (2.11) es redueix en aquesta aproximació de segon ordre a

$$J_s = \beta_{00} q + \beta_{01} p^v q + \beta_{10} \dot{P}^v \cdot q, \quad (2.20)$$

on els coeficients β_{ij} depenen només d' u i v (o T i p). La comparació de (2.20) amb l'expressió clàssica porta a la identificació $\beta_{00} = T^{-1}$.

Podem ara expressar el terme de producció d'entropia a partir d'(1.14). En la nostra formulació, la producció d'entropia és

$$\begin{aligned} \sigma = q \cdot (\nabla T^{-1} + T^{-1} \alpha_{10} \dot{q} + \beta_{10} \nabla \cdot \dot{P}^v + \beta_{01} \nabla p^v + \epsilon_1 p^v \nabla \beta_{01} + \epsilon_2 \dot{P}^v \cdot \nabla \beta_{10}) + \\ + p^v (-T^{-1} \nabla \cdot v + T^{-1} \alpha_{00} \dot{p}^v + (1 - \epsilon_1) q \cdot \nabla \beta_{01} + \beta_{01} \nabla \cdot q) + \\ + \dot{P}^v : (-T^{-1} \dot{V} + T^{-1} \alpha_{21} (\dot{P}^v)' + \beta_{10} (\nabla q)^s + (1 - \epsilon_2) (\nabla \beta_{10} q)^s) \geq 0, \end{aligned} \quad (2.21)$$

on ϵ_1 i ϵ_2 són coeficients entre 0 i 1.

Hom observa que, tal com a la teoria clàssica, la producció d'entropia té l'estructura de forma bilineal

$$\sigma = q \cdot X'_1 + p^v X'_0 + \dot{P}^v : \dot{X}'_2 \quad (2.22)$$

on les expressions d' X'_1 , X'_0 i $\dot{X}'_2$ s'obtenen fàcilment per comparació amb (2.21). La nostra tasca és, ara, la formulació d'equacions per a $\dot{q}$, p^v i $(\dot{P}^v)'$.

Com que tota la informació termodinàmica de què disposem és el caràcter definit positiu de la producció d'entropia (2.21), que imposa diverses restriccions sobre les formes possibles de les equacions constitutives, cal que analitzem curosament l'expressió de la producció d'entropia per a poder treballar amb un màxim de generalitat. Podem observar, així, l'existència d'un grup de transformacions de $\dot{q}$ i de $(\dot{P}^v)'$ que deixen invariant la producció d'entropia però que tenen, en canvi, conseqüències físiques sobre les equacions d'evolució dels fluxos dissipatius. Aquestes transformacions estan definides per [9]

$$q_{a,A}^* = \dot{q} + a A \cdot q, \quad (2.23)$$

$$(\dot{P}^v)_{b,B}^* = (\dot{P}^v)' + b(B \cdot \dot{P}^v - \dot{P}^v \cdot B), \quad (2.24)$$

on a i b són nombres reals i A i B tensors antisimètrics. Efectivament, en introduir (2.23) i (2.24) en (2.21), tenim

$$q \cdot \dot{q} = q \cdot (q_{a,A}^* - a A \cdot q) = q \cdot q_{a,A}^* \quad (2.25)$$

i

$$\dot{P}^v : (\dot{P}^v)' = \dot{P}^v : [(\dot{P}^v)_{b,B}^* - b(B \cdot \dot{P}^v - \dot{P}^v \cdot B)] = \dot{P}^v : (\dot{P}^v)_{b,B}^* \quad (2.26)$$

de forma que (2.21) és invariant per aquestes transformacions.

En el nostre cas, el tensor antisimètric de què disposem és W , la part antisimètrica del gradient de velocitat, les components cartesianes del qual són

$$W_{ij} = (1/2) (\partial v_j / \partial x_i - \partial v_i / \partial x_j) \quad (2.27)$$

i, per tant, suposarem que $A = B = W$.

Respecte als valors físics d' a i de b , és obvi que no se'n pot obtenir cap informació a partir de la termodinàmica, ja que no apareixen en la producció d'entropia ni en l'equació de Gibbs. Tanmateix, es poden determinar amb altres procediments:

1) A partir de principis generals, com el principi d'objectivitat o d'indiferència material [13, p.44]. Aquest principi estableix que les equacions constitutives dels medis continus han d'ésser invariants sota l'acció de les transformacions euclidianes. Això imposa que $a=b=1$, i amb aquests valors d' a , b , A i B , les transformacions (2.23) i (2.24) coincideixen amb la derivada temporal corrotacional [28, p.451].

2) A partir d'un model microscòpic, tal com la teoria cinètica dels gasos. Així, una comparació de les expressions macroscòpiques amb les del desenvolupament de Chapman-Enskog [29] porta a $a = b = -1$ [15, 30].

3) A partir d'experiments, tal com el que discutirem en els capítols següents, on aclarirem algunes conseqüències físiques d' a i b .

La discrepància entre els valors d' a i b obtinguts pel mètode 1 i pel mètode 2 es relaciona amb el fet que les equacions constitutives de la teoria cinètica no són objectives. Per tant, alguns autors han manifestat llur escepticisme sobre la validesa del principi d'objectivitat [30-33]. Tot i això, d'altres autors [34, 35] han replicat contra aquest argument, desaconsellant una comparació massa detallada entre les equacions fenomenològiques macroscòpiques i les equacions cinètiques microscòpiques, ja que aquestes darreres han estat obtingudes només com un desenvolupament parcial d'equacions més generals, i parteixen de bases físiques molt diferents. La qüestió de la validesa del principi d'objectivitat continua essent un problema en debat, que ací ens limitem a mencionar.

II.5. EQUACIONS D'EVOLUCIÓ DELS FLUXOS DISSIPATIU

Si tenim en compte les transformacions (2.23) i (2.23), podem escriure (2.21) en la forma (2.22), on ara els $\dot{q}$ i $(\dot{P}^v)'$ que apareixen en X'_1 , $\dot{X}'_2$, respectivament, s'han substituït per les expressions més generals q_a^* , $(\dot{P}^v)_b^*$. Com que el nostre propòsit és obtenir equacions d'evolució per als fluxos dissipatius, i com que les derivades temporals d'aquests fluxos estan contingudes en les "forces termodinàmiques" X'_1 , X'_0 , $\dot{X}'_2$, suposarem que

$$\begin{aligned} X'_1 &= X'_1(q, p^v, \dot{P}^v), \\ X'_0 &= X'_0(q, p^v, \dot{P}^v), \\ \dot{X}'_2 &= \dot{X}'_2(q, p^v, \dot{P}^v), \end{aligned} \quad (2.28)$$

en analogia amb les equacions (1.18) de la teoria clàssica. Tanmateix, ara no ens limitarem a un desenvolupament lineal de (2.28) sinó que, tal com a la nova equació de Gibbs i al nou flux d'entropia, ens interessem en un desenvolupament de segon ordre. Per a un sistema isòtrop, els teoremes de representació de funcions vectorials i tensorials donen les següents expressions per a (2.28) en segon ordre:

$$\begin{aligned} X_1 &= \mu_{10}q + \mu_{11}p^v q + \mu_{12}\dot{P}^v \cdot q, \\ X_0 &= \mu_{00} + \mu_{01}p^v + \mu_{02}p^{v^2} + \mu_{03}q^2 + \mu_{04}(\dot{P}^v) : (\dot{P}^v), \\ \dot{X}_2 &= \mu_{21}\dot{P}^v + \mu_{22}(\dot{P}^{v^2}) + \mu_{23}(q\dot{q})^s, \end{aligned} \quad (2.29)$$

on els μ_{ij} són coeficients fenomenològics que depenen d' u i v (o T i p) i, en alguns casos, dels invariants algebriques. En els capítols posteriors estudiarem algunes expressions encara més generals que les (2.29), en certs aspectes.

En introduir (2.29) en (2.22), obtenim

$$\begin{aligned} \mu_{10}q^2 + (\mu_{11} + \mu_{03})p^v q^2 + (\mu_{12} + \mu_{23})q \cdot \dot{P}^v \cdot q + \mu_{01}p^{v^2} + \mu_{21}\dot{P}^v : \dot{P}^v + \\ + (\mu_{00} + \mu_{02}p^{v^2} + \mu_{04}\dot{P}^v : \dot{P}^v)p^v + \mu_{22}\dot{P}^v : (\dot{P}^v)^2 \geq 0. \end{aligned} \quad (2.30)$$

Com que aquesta desigualtat s'ha de complir per a qualsevol q , p^v i $\dot{P}^v$, els coeficients fenomenològics han de satisfer les restriccions següents:

$$\begin{aligned} \mu_{10} \geq 0, \quad \mu_{21} \geq 0, \quad \mu_{01} \geq 0, \\ \mu_{22} = \mu_{04} = \mu_{00} = \mu_{02} = 0, \\ \mu_{11} = -\mu_{03}, \quad \mu_{12} = -\mu_{23}. \end{aligned} \quad (2.31)$$

Si fem servir ara les expressions explícites d' X'_0 , X'_1 i $\dot{X}'_2$ obtingudes a partir de (2.22), i tenint en compte (2.29) i (2.31), s'obtenen les següents equacions per a l'evolució de q , p^v i $\dot{P}^v$:

$$\begin{aligned} \dot{q} = T\alpha_{10}^{-1}(\mu_{10}q - \nabla T^{-1} + \mu_{11}p^v q + \mu_{12}\dot{P}^v \cdot q - \beta_{10} \nabla \cdot \dot{P}^v - \beta_{01} \nabla p^v - \\ - \epsilon_1 p^v \nabla \beta_{01} - \epsilon_2 \dot{P}^v \cdot \nabla \beta_{10}) - aW \cdot q, \end{aligned} \quad (2.32)$$

$$\begin{aligned} \dot{p}^v = T\alpha_{00}^{-1}(\mu_{01}p^v + T^{-1} \nabla \cdot v - \mu_{11}q^2 - (1-\epsilon_1)q \cdot \nabla \beta_{01} - \beta_{01} \nabla \cdot q). \end{aligned} \quad (2.33)$$

$$\begin{aligned} (\dot{P}^v)' = T\alpha_{21}^{-1}(\mu_{21}\dot{P}^v + T^{-1}\dot{V} - \mu_{12}(q\dot{q})^s - (1-\epsilon_2)(q \cdot \nabla \beta_{10})^s - \beta_{10}(\nabla \cdot q)^s) - \\ - b(W \cdot \dot{P}^v - \dot{P}^v \cdot W). \end{aligned} \quad (2.34)$$

Les equacions (2.32)-(2.34), junt amb les equacions de balanç (1.1)-(1.3) i les equacions d'estat (2.12)-(2.16), descriuen l'evolució del sistema per a condicions

inicials i als límits determinades. El problema de quines són aquestes condicions necessàries per a especificar totalment l'evolució del sistema s'ha d'analitzar encara en profunditat.

II.6. CONCLUSIONS

En la teoria clàssica, un fluid simple unicomponent està caracteritzat per 5 modes normals independents [36] d'acord amb els seus 5 graus de llibertat. En la descripció present, el fluid té 14 modes normals independents, tal com correspon a les 14 variables independents (les clàssiques més els fluxos dissipatius). Una anàlisi detallada dels modes normals corresponents ha estat desenvolupada per Kranys [23] per a medis elàstics dissipatius, en l'esquema de la teoria de Müller [14].

Aquesta formulació de la termodinàmica de processos irreversibles no està restringida a fluids simples unicomponents. Lebon, Jou i Casas-Vázquez [10] han donat una versió abstracta i general que es pot aplicar a diversos sistemes termodinàmics, i l'han aplicada com a exemple a la difusió en una barreja fluida binària [37] i a la part antisimètrica del tensor de pressions en un fluid micropolar [38]. D'altra banda, Lebon i Lambermont [22] han aplicat llur teoria [21] a medis elàstics, tal com ho ha fet Kranys [23] amb la teoria de Müller [14]. Kranys també l'ha aplicat a l'estudi de fluids dissipatius polaritzables i magnetitzables [39].

El propòsit dels tres capítols següents és donar una significació física concreta a alguns dels coeficients introduïts en aquest desenvolupament general i explorar algunes conseqüències físiques de la nostra extensió de la termodinàmica de processos irreversibles.

III

CONDUCCIÓ DE LA CALOR

III.1. INTRODUCCIÓ

L'aplicació més simple de la nostra teoria és el problema de conducció de la calor en un fluid immòbil o en un conductor sòlid rígid. En aquestes situacions, les úniques variables significatives són u i q , i, per tant, les equacions del capítol anterior se simplifiquen considerablement. Això ens permetrà deduir el significat físic d'alguns paràmetres dels desenvolupaments anteriors, precisar els dominis experimentals de possible aplicació de la teoria i, finalment, obtenir en alguns casos expressions microscòpiques per als paràmetres d'interès.

III.2. CONDUCCIÓ HIPERBÒLICA DE LA CALOR

Per a un màxim de simplicitat, ens limitarem al problema lineal de conducció de la calor i suposarem, per tant, que els coeficients fenomenològics de la teoria són aproximadament constants i que l'equació d'evolució de la calor i de l'energia interna poden linealitzar-se quan ens convingui. L'equació de Gibbs generalitzada (2.19) es redueix en aquest cas a

$$ds = T^{-1} du + T^{-1} v \alpha q \cdot dq . \quad (3.1)$$

El flux d'entropia (2.20) pren la seva forma clàssica:

$$J_s = T^{-1} q . \quad (3.2)$$

L'equació de balanç de l'energia interna (1.3) se simplifica a

$$\rho \dot{u} = - \nabla \cdot q \quad (3.3)$$

i l'equació d'evolució del flux de calor (2.32) pren la forma senzilla

$$\dot{q} = T \alpha^{-1} (\mu q - \nabla T^{-1}) - a W \cdot q . \quad (3.4)$$

Suposem ara que el fluid (o el sòlid rígid) està immòbil, de forma que $v = 0$ i $W = 0$, i en estat estacionari. En aquestes circumstàncies, (3.4) es redueix a

$$\mathbf{q} = \mu^{-1} \nabla T^{-1} . \quad (3.5)$$

Aquesta expressió pot ésser comparada amb la llei clàssica de Fourier

$$\mathbf{q} = -\lambda \nabla T \quad (1.23)$$

de forma que el coeficient μ pot identificar-se en funció de la temperatura i de la conductivitat tèrmica així:

$$\mu = (\lambda T^2)^{-1} \quad (3.6)$$

Suposem ara que, sobtadament, varia el gradient estacionari de temperatura. El flux de calor no arribarà immediatament al seu valor clàssic (1.23), sinó que la seva aproximació a aquest valor està descrita per

$$\dot{\mathbf{q}} = T(\alpha \lambda T^2)^{-1} (\mathbf{q} + \lambda \nabla T) , \quad (3.7)$$

que és l'equació (3.4) amb $W = 0$ i havent tingut en compte la identificació (3.6). A partir de (3.7) hom pot observar que $T(\alpha \lambda T^2)^{-1}$ té dimensions d'invers de temps, i podem escriure per tant

$$\dot{\mathbf{q}} = -\tau^{-1} (\mathbf{q} + \lambda \nabla T) . \quad (3.8)$$

Hem escrit el signe menys per a obtenir l'aproximació de $\mathbf{q}$ a (1.23), en lloc d'obtenir-ne una separació, que no estaria d'acord amb l'experiència. Aquest signe, a més, pot justificar-se per arguments termodinàmics d'estabilitat, tal com veurem d'ací poc. El temps τ és el temps de relaxació del flux de calor, i el coeficient α pot identificar-se com

$$\alpha = -\tau(\lambda T)^{-1} . \quad (3.9)$$

L'equació (3.8) fou proposada per primera vegada l'any 1867 per Maxwell [40], que negligí a continuació el terme no estacionari degut a la petitesa de τ . Aquesta equació no fou redescoberta fins el 1948 per Cattaneo [41]. Deu anys després, Vernotte [42] i Cattaneo [43] reexaminaren el problema. Des d'aleshores, molts autors [44-71] han explorat les conseqüències d'aquesta equació des de diferents punts de vista. Avui, l'equació (3.8), denominada de Maxwell-Cattaneo, ja està ben establerta i és considerada una extensió clàssica de la llei de Fourier (1.23).

Tenint en compte la identificació (3.9), l'equació de Gibbs generalitzada (3.1) pren la forma

$$ds = T^{-1} du - \tau v(\lambda T^2)^{-1} \mathbf{q} \cdot d\mathbf{q} . \quad (3.10)$$

Respecte a aquesta expressió hom pot fer els següents comentaris:

- 1) S'observa que si hom té en compte el valor finit, bé que petit, del temps

de relaxació τ en les equacions constitutives del flux de calor, també cal modificar l'equació de Gibbs clàssica, que prendrà ara la forma (3.10). La gran majoria dels estudis esmentats [44-71] estudien exclusivament les conseqüències de l'equació constitutiva (3.8) sense tenir en compte les seves implicacions en l'entropia. Una anàlisi considerant aquest punt ha estat l'objecte d'una sèrie d'articles ja esmentats [9, 10, 14, 15, 20-27].

2) Tots els paràmetres de l'equació (3.10) tenen un sentit físic determinat i són, en principi, mesurables, tal com veurem. En conseqüència, per integració de l'equació (3.10) hom pot obtenir el valor numèric de l'entropia per a un estat donat del sistema.

3) Si hom té en compte la igualtat de les derivades creuades mixtes de l'entropia (3.10) es poden obtenir les correccions de l'equació d'estat per a la temperatura, que hem insinuat a (2.12). Ací, tenim

$$\partial T^{-1}/\partial q = -[\partial(\tau v/\lambda T^2)/\partial u]q \quad (3.11)$$

i, per tant, la correcció respecte a la temperatura d'equilibri local serà

$$T^{-1}(u, q) = T_{eq}^{-1}(u) - [\partial(\tau v/\lambda T^2)/\partial u]q^2. \quad (3.12)$$

En molts casos, aquesta correcció a la temperatura és totalment negligible [72].

4) Partint de la hipòtesi que l'entropia ha d'ésser màxima a l'estat d'equilibri, el criteri d'estabilitat de l'equilibri serà el caràcter definit negatiu de la diferencial segona de l'entropia. En el nostre cas, i partint de (3.10), s'arriba als resultats

$$c \geq 0, \quad \tau v(\lambda T^2) \geq 0. \quad (3.13)$$

El primer resultat és ben conegut de la teoria clàssica, ja que c és la calor específica; el segon resultat, com que v , λ i T^2 són positius, ens diu que $\tau \geq 0$ i per tant justifica el signe menys de l'equació (3.8) i garanteix que el flux de calor convergirà vers el seu valor clàssic (1.23). És satisfactori poder obtenir aquest resultat directament de la informació termodinàmica, ja que si τ fos negatiu, la teoria no tindria sentit. Altres autors que han tractat el tema, com Müller [62], han hagut de postular en canvi que $\tau \geq 0$ com una hipòtesi exterior de la teoria, ja que no poden deduir aquest resultat de la pròpia coherència interna de llur formulació termodinàmica.

Examinem a continuació les conseqüències més rellevants de l'equació (3.8). Quan hom la introdueix a l'equació de balanç de l'energia (3.3), i suposant una equació calòrica d'estat de la forma habitual,

$$du = cdT, \quad (3.14)$$

on c és la calor específica, hom obté la següent equació per a la propagació de la calor:

$$\rho c \partial T / \partial t = \nabla \cdot (\lambda \nabla T) - \tau \rho c \partial^2 T / \partial t^2 - [d(\tau c \rho) / dT] (\partial T / \partial t)^2. \quad (3.15)$$

En el cas simple que τ , c i λ siguin constants, aquesta equació es redueix a

$$\partial^2 T / \partial t^2 + \tau^{-1} \partial T / \partial t - \lambda(\tau \rho c)^{-1} \nabla^2 T = 0, \quad (3.16)$$

que és el tipus de l'equació denominada "del telegrafista", hiperbòlica en lloc d'ésser parabòlica com l'equació de difusió clàssica ($\tau = 0$). Aquesta darrera implica una velocitat infinita per a la propagació de les pertorbacions tèrmiques, mentre que l'equació (3.16) dona la següent velocitat màxima de propagació:

$$v^2 = \lambda(\tau \rho c)^{-1}. \quad (3.17)$$

Respecte a l'equació (3.16) cal fer les observacions següents:

1) També pot obtenir-se velocitat de propagació finita amb equacions parabòliques no lineals, és a dir, quan λ depèn de la temperatura de certa forma. Tanmateix, sembla que aquestes aproximacions no lineals que comentem de passada no són totalment satisfactòries [45, 46] i que cal una extensió hiperbòlica com la nostra.

2) També cal subratllar que per a poder observar ones tèrmiques (és a dir, segon so) cal que les variacions de la temperatura amb el temps siguin prou ràpides, de forma que la variació de T donada per $f = (2\pi T)^{-1} (\partial T / \partial t)$ ha d'ésser més elevada que una certa freqüència crítica donada per $f_c = (2\pi \tau)^{-1}$, per sota de la qual predomina la propagació per difusió més que no pas la propagació ondulatòria [71]. Efectivament, hi ha evidències experimentals del segon so en sòlids [73-75], d'acord amb la teoria que acabem d'exposar.

3) L'equació (3.17) ens proporciona un mètode per a determinar experimentalment el coeficient τ , ja que ξ i c són ben conegudes i llurs valors han estat molt estudiats per a un gran nombre de materials. Veiem, a més, que quan τ tendeix a zero la velocitat de propagació tendeix a infinit. Per bé que des del punt de vista clàssic això no és una dificultat fonamental, sí que ho és en la teoria de la relativitat. D'altra banda, fins i tot des d'un punt de vista clàssic, és més satisfactori que la calor es propagui a velocitat finita (de l'ordre de la velocitat mitjana de les molècules del gas, per exemple) que no pas a velocitat infinita. Finalment, l'evidència experimental indica que, efectivament, el temps de relaxació no és nul.

III.3. ALGUNS MODELS SEMIEMPÍRICS I TEÒRICS PER AL TEMPS DE RELAXACIÓ

Degut a la seva petitesa, els experiments referents al temps de relaxació són difícils de dur a terme. Encara no en tenim prou informació perquè puguem donar-ne dades rigoroses en diverses condicions, bé que aquestes mesures cada dia tenen més interès, quan més es va aprofundint en llur significació física i en les conseqüències corresponents. Ací ens limitem a presentar dos models per al temps de relaxació.

a) Model semiempíric per a τ en metalls

La conductivitat tèrmica λ i la conductivitat elèctrica σ_e dels metalls a temperatures intermèdies (300-400K) estan relacionades per la llei de Wiedemann-Franz [78], que estableix que

$$\lambda(\sigma_e T)^{-1} = \text{constant.} \quad (3.16)$$

El valor d'aquesta constant és bastant insensible al tipus d'estadística que hom faci servir per als electrons. Amb l'estadística de Boltzmann, la constant val

$$\lambda(\sigma_e T)^{-1} = 2k^2/e^2 \quad (3.17)$$

i, amb l'estadística de Fermi, es troba que

$$\lambda(\sigma_e T)^{-1} = (\pi^2/3)k^2/e^2, \quad (3.18)$$

on k és la constant de Boltzmann i e la càrrega elèctrica de l'electró. Aquesta llei és vàlida quan el transport per fonons és negligible. El seu interès radica en el fet que permet obtenir informació sobre la conductivitat tèrmica a partir del coneixement de la conductivitat elèctrica, sobre la qual hi ha molta més informació. Efectivament, a partir d'un model microscòpic senzill hom pot obtenir per a la conductivitat elèctrica l'expressió

$$\sigma_e = (n_e e^2 / m_e) \tau^*, \quad (3.19)$$

on n_e és la densitat d'electrons i m_e la massa de l'electró; τ^* és el temps de relaxació del moment lineal dels electrons. Si suposem que el temps de relaxació del flux de calor és el mateix que τ^* , ja que tant la conducció elèctrica com la conducció tèrmica són en aquest cas fenòmens de transport deguts al moviment dels electrons, obtenim per a $\tau(T)$ [70]

$$\tau(T) = (3m_e / \pi^2 k^2 n_e) \lambda(T) / T. \quad (3.20)$$

b) Model teòric per a τ en dielèctrics

Una avaluació de τ en diferents circumstàncies, quan tot el transport de calor és degut a fonons i l'aportació dels electrons és negligible, ha estat proposada per Chester [73]. La seva avaluació de τ es basa en la hipòtesi que diu que el quadrat de la velocitat de les ones tèrmiques v^2 ha d'ésser un terç del quadrat de la velocitat dels fonons s^2 en el medi. Efectivament, l'ona tèrmica constitueix una propagació coherent de pertorbacions de densitat en el gas de fonons. En un medi elàstic no dispersiu idealitzat, els fonons poden considerar-se com un gas de partícules totes les quals es mouen a la mateixa velocitat s . Com que els fonons es mouen en direccions aleatòries, la velocitat quadràtica mitjana d'un grup de fonons en qualsevol direcció determinada és

$$v = s/\sqrt{3} \quad (3.21)$$

En conseqüència, quan hom compara (3.21) amb (3.17) obté

$$\tau = 3\lambda(\rho c s^2)^{-1}, \quad (3.22)$$

que ens dóna el temps de relaxació en funció de paràmetres coneguts.

III. 4. PROPAGACIÓ DE LA CALOR EN UN CILINDRE GIRATORI

Ens queda encara per determinar el paràmetre a de l'equació d'evolució del flux de calor (3.4). Suposem, per a la seva identificació, el problema especial d'un cilindre rígid que gira al voltant del seu eix, el qual és mantingut a una temperatura constant T_1 més elevada que la temperatura exterior T_2 . Si suposem l'equació calòrica d'estat (3.14), la distribució de temperatures en el cilindre estarà descrita per (3.2) i (3.4). En aquest cas de rotació a velocitat angular constant ω , l'únic tensor antisimètric de què disposem és la part asimètrica del gradient de velocitat W , de forma que suposarem que en (3.4) $A = W$. En situació estacionària, (3.4) ens dóna

$$q_r = \Delta^{-1} [-\mu(\partial T/\partial r) + \alpha\omega(1-a)(rT)^{-1}(\partial T/\partial \theta)], \quad (3.23)$$

$$q_\theta = \Delta^{-1} [-\mu_r^{-1}(\partial T/\partial \theta) - \alpha\omega(1-a)T^{-1}(\partial T/\partial r)], \quad (3.24)$$

on $\Delta = T^2\mu^2 + \alpha^2\omega^2(1-a)^2$. Ací, q_r i q_θ són respectivament les components radial i tangencial del flux de calor. A partir d'aquestes equacions hom observa que, si no és que $a = 1$, el flux de calor no serà colineal amb el gradient de temperatura, que és purament radial, i que dependrà, a més, de la velocitat angular. En conseqüència, el principi d'objectivitat o d'indiferència material [13], que estableix que les equacions constitutives han d'ésser invariants respecte a les transformacions rígides, com per exemple la rotació rígida que estem considerant, implica que $a = 1$. Tanmateix, com que la validesa d'aquest principi és objecte de controvèrsies [30-35], és millor considerar a com una constant que cal determinar experimentalment.

Una manera possible de determinar a seria la situació que estem considerant i que per tant analitzem una mica més a fons. Per consideracions de simetria, la distribució de temperatura no depèn de θ i l'equació de balanç d'energia (3.2) es redueix en el cas estacionari a $\nabla \cdot q = 0$. Quan aquesta condició s'aplica a (3.23) i (3.24) i si suposem, per simplicitat, que $\mu = (\lambda T^2)^{-1}$ és una constant, tal com s'observa en metalls a temperatures intermèdies [70], obtenim la següent equació per a la temperatura [79]:

$$\begin{aligned} -r^{-1}(\partial T/\partial r) - \partial^2 T/\partial r^2 + (2\mu^2 T \Delta^{-1})(\partial T/\partial r)^2 + \\ + (2(1-a)^2 \omega^2 \alpha \Delta^{-1})(\partial T/\partial r)(\partial \alpha/\partial r) = 0. \end{aligned} \quad (3.25)$$

Podem simplificar aquesta equació si considerem que el cilindre és metàl·lic i que

s'acompleix l'expressió (3.20) per a τ . En aquest cas, i com que $\alpha = -\tau(\lambda T)^{-1}$, tenim

$$-r^{-1}(\partial T/\partial r) - \partial^2 T/\partial r^2 + 2T^{-1}(\partial T/\partial r)^2 [1 - 2(1-a)^2 \omega^2 \tau^2][1 + (1-a)^2 \omega^2 \tau^2]^{-1} = 0. \quad (3.26)$$

Aquesta equació ens proporciona en principi una manera experimental d'obtenir un valor per a a . Si $a \neq 1$, la distribució de temperatura dependrà de la velocitat angular, en contra del principi d'objectivitat. Tanmateix, com que el temps de relaxació és de l'ordre de 10^{-10} s en metalls [70] i com que un valor raonable per a ω en les actuals ultracentrifugadores és de l'ordre de 10^4 s⁻¹, veiem que, per ara, la mesura dels termes no objectius està més enllà de les possibilitats experimentals i que el valor de a és irrellevant en la pràctica, encara que conflictiu en la teoria. Unes dificultats experimentals d'aquest ordre han estat assenyalades per Müller [31, 32] i per Calvini i Carrassi [80] en llurs consideracions sobre la verificació experimental del principi d'objectivitat.

III.5. TEORIA NO LOCAL DE LA CONDUCCIÓ DE LA CALOR

Recordem que el propòsit de la nostra teoria és l'obtenció d'equacions d'evolució per als fluxos dissipatius en funció dels propis fluxos i potser també de llurs gradients. En aquest punt, estudiarem les modificacions de la teoria anterior quan hom inclou el gradient del flux de calor en la seva equació constitutiva.

Partint de l'equació de Gibbs generalitzada (3.1) i de l'equació de balanç d'energia (3.2), la derivada temporal de l'entropia de no equilibri és

$$\rho \dot{s} = -\nabla \cdot (T^{-1} \mathbf{q}) + \mathbf{q} \cdot (\nabla T^{-1} + T^{-1} \alpha \dot{\mathbf{q}}). \quad (3.27)$$

L'expressió per a la producció d'entropia σ s'obté de la relació general (1.14) en termes de $\dot{s}$ i de la divergència del flux d'entropia $\mathbf{J}_s$, i està donada per [81, 82]:

$$\sigma = -\nabla \cdot (T^{-1} \mathbf{q} - \mathbf{J}_s) + \mathbf{q} \cdot (\nabla T^{-1} + T^{-1} \alpha \dot{\mathbf{q}}) \geq 0. \quad (3.28)$$

Cal fer notar que per ara no hem fet cap hipòtesi respecte a l'expressió particular del flux d'entropia sinó que pretenem obtenir el propi $\mathbf{J}_s$ de la mateixa teoria, com una equació constitutiva més. Adoptem en aquest punt les consideracions de Müller sobre el flux d'entropia [18]. Volem, ara, una equació que ens doni $\mathbf{q}$ en funció de $\mathbf{u}$, $\mathbf{q}$ i de llurs derivades respecte a l'espai. Tenint en compte la forma de (3.28), proposem [81]:

$$\nabla T^{-1} + T^{-1} \alpha \dot{\mathbf{q}} = \mu_0 \mathbf{q} + \mu_1 \nabla^2 \mathbf{q} + \mu_2 \nabla (\nabla \cdot \mathbf{q}), \quad (3.29)$$

on les μ són coeficients fenomenològics constants, o dependents d' $\mathbf{u}$ (o T). D'acord amb les restriccions de la segona llei de la termodinàmica, expressada per la desigual-

tat (3.28), introduïm (3.29) en (3.28); aleshores, suposant μ_1 i μ_2 constants i integrant per parts, tenim

$$\sigma = -\nabla \cdot (T^{-1} \mathbf{q} - 2\mu_1 (\dot{\nabla} \mathbf{q})^s \cdot \mathbf{q} - (\mu_2 - \mu_1) (\nabla \cdot \mathbf{q}) \mathbf{q} - \mathbf{J}_s) + \mu_0 \mathbf{q}^2 - 2\mu_1 (\dot{\nabla} \mathbf{q})^s : (\dot{\nabla} \mathbf{q})^s - (\mu_2 - (1/3)\mu_1) (\nabla \cdot \mathbf{q})^2 \geq 0. \quad (3.30)$$

Aquesta expressió és positiva per a tots els processos imaginables, és a dir, per a tots els possibles camps de $\mathbf{q}$, si i només si

$$\mathbf{J}_s = T^{-1} \mathbf{q} - 2\mu_1 (\dot{\nabla} \mathbf{q})^s \cdot \mathbf{q} - (\mu_2 - \mu_1) (\nabla \cdot \mathbf{q}) \mathbf{q} \quad (3.31)$$

i

$$\mu_0 \geq 0, \quad \mu_1 \leq 0, \quad \mu_1 - 3\mu_2 \geq 0. \quad (3.32)$$

A través de la condició (3.31), la pròpia teoria determina la forma del flux d'entropia, que és diferent ara de la forma habitual (3.2) en conductors rígids isòtrops [83].

La corresponent equació constitutiva per al flux de calor (3.29) es pot escriure, tenint en compte les identifications prèvies $\mu_0 = (\lambda T^2)^{-1}$ i $\alpha = -\tau(\lambda T)^{-1}$ i les definicions dimensionals

$$\mu_1 = -r_0^2 (\lambda T^2)^{-1}, \quad \mu_2 = -r_1^2 (\lambda T^2)^{-1}, \quad (3.33)$$

en la forma

$$\mathbf{q} = -\lambda \nabla T - \tau \dot{\mathbf{q}} + r_0^2 \nabla^2 \mathbf{q} + r_1^2 \nabla (\nabla \cdot \mathbf{q}). \quad (3.34)$$

En aquesta equació, r_0 i r_1 tenen el significat d'unes longituds de correlació de les pertorbacions transversals i longitudinals del flux de calor, respectivament. D'altra banda, els signes menys de (3.33) són deguts a les restriccions (3.32). Quan aquestes longituds de correlació són nul·les, l'equació (3.34) es redueix a l'equació de Maxwell-Cattaneo (3.8). Finalment, en termes de transformades de Fourier, podem dir que l'equació (3.34) ens proporciona una conductivitat tèrmica que depèn de la freqüència i de la longitud d'ona de les pertorbacions del sistema. El límit macroscòpic clàssic és el de freqüència nul·la i longitud d'ona infinita.

Per obtenir més dades sobre l'equació (3.34), per examinar-ne la significació i les possibilitats experimentals, i per obtenir expressions microscòpiques per als quatre coeficients implicats, estudiem a continuació la termometria d'alta freqüència.

III.6. APLICACIÓ DE LA TEORIA NO LOCAL: TERMOMETRIA D'ALTA FREQUÈNCIA

La tecnologia de termòmetres de resposta ràpida ha arribat al domini de temps

de resposta de l'ordre de submicrosegons amb bolòmetres de films superconductors [84,85]. Aquestes possibilitats tecnològiques permeten l'experimentació de termometria d'alta freqüència. Mentre les mesures habituals de paràmetres d'estats estacionaris, com la capacitat calorífica i la conductivitat tèrmica, en funció de la temperatura, impliquen el temps de relaxació mitjà dels diversos processos que s'esdevenen en el gas de fonons dels sòlids dielèctrics, hom pot obtenir informació nova sobre aquests processos a partir de mesures dependents del temps [86, 87, 75-77]. Les dades experimentals sobre els nous paràmetres que apareixen a les equacions constitutives generalitzades del flux de calor donen una informació més completa i detallada dels processos de col·lisió entre fonons. En particular, la tècnica de propagació de pulsacions de calor ha rebut un impuls important en l'espectroscòpia de fonons d'alta freqüència [88], amb aplicacions tan diverses com l'estudi de la formació de possibles modes de propagació no lineal, detecció de dislocacions en cristalls, propagació del so i del segon so, interacció electró-forat amb el vent de fonons, luminiscència induïda per fonons, i d'altres.

Aquestes possibilitats experimentals han dut a una anàlisi teòrica detallada de la termometria d'alta freqüència. Expressions anàlogues a la nostra equació constitutiva (3.34) poden trobar-se, per exemple, en algunes referències sobre aquest tema [86,87]. En particular, i per a obtenir expressions microscòpiques per als quatre paràmetres de (3.34), compararem les nostres expressions amb les deduïdes per Chester [87] a partir d'una teoria microscòpica.

En vista de l'equació de balanç d'energia (3.2), i conservant només termes de primer ordre, ens permet escriure (3.34) en la forma

$$\mathbf{q} = -\lambda \nabla T - \tau \dot{\mathbf{q}} + r_0^2 \nabla^2 \mathbf{q} - \rho c r_1^2 \nabla \dot{T}. \quad (3.35)$$

Fent ara la divergència d'aquesta expressió hom obté

$$\begin{aligned} \nabla^2 T + r_0^2 \nabla^4 T + r_1^2 \rho c \lambda^{-1} \nabla^2 \dot{T} - \rho c \lambda^{-1} \dot{T} - \tau \rho c \lambda^{-1} \ddot{T} + \\ + r_0^2 \tau \rho c \lambda^{-1} \nabla^2 \ddot{T} - r_0^4 \rho c \lambda^{-1} \nabla^4 \dot{T} - r_0^2 r_1^2 \rho c \lambda^{-1} \nabla^4 \dot{T} = 0. \end{aligned} \quad (3.36)$$

Si considerem que r_0^2 , r_1^2 i τ són coeficients petits que corregeixen la teoria habitual, és raonable negligir els termes de segon ordre en aquests coeficients. Amb aquesta aproximació, (3.36) es redueix a

$$\nabla^2 T + r_0^2 \nabla^4 T + r_1^2 \rho c \lambda^{-1} \nabla^2 \dot{T} - \rho c \lambda^{-1} \dot{T} - \tau \rho c \lambda^{-1} \ddot{T} = 0. \quad (3.37)$$

Aquesta és precisament l'equació deduïda per Chester [87] a partir d'un model microscòpic per al gas de fonons descrit per una equació cinètica del tipus de relaxació. En conseqüència, comparant amb els seus resultats, arribem a les següents expressions per als coeficients de (3.37):

$$\lambda(\rho c)^{-1} = (1/3)[\langle R^2 \rangle \langle S^{-2} \rangle_{av} \langle R \tau_u^{-1} \rangle^{-1}] + (1/3) \langle S^2 \rangle_{av} \langle R \tau_n \rangle; \quad (3.38)$$

$$\tau = \langle R^2 \rangle \langle R \tau_u^{-1} \rangle^{-1}; \quad (3.39)$$

$$r_1^2 = [\langle S^{-2} \rangle_{av} \langle R \tau_u^{-1} \rangle]^{-1} [(1/3) \langle S^2 \rangle_{av} \langle S^{-2} \rangle_{av} \langle R \tau_n \rangle \langle R^2 \rangle + (3/5) \langle R^3 \tau_n \rangle - (2/3) \langle R \rangle \langle R^2 \tau_n \rangle]; \quad (3.40)$$

$$r_0^2 = (1/5) \langle S^2 \rangle_{av} \lambda (\rho c)^{-1} [\langle S^{-2} \rangle_{av} \langle R \tau_u^{-1} \rangle]^{-1} [\langle R \rangle \langle R^3 \tau_n^2 \rangle - \langle R^3 \tau_n \rangle \langle R \tau_n \rangle]; \quad (3.41)$$

on $\tau_n(\epsilon)$ i $\tau_u(\epsilon)$ són els temps de relaxació (funcions de l'energia) corresponents als processos normals i als processos *umklapp*, respectivament, mentre que

$$R = \tau_u(\epsilon) [\tau_u(\epsilon) + \tau_n(\epsilon)]^{-1} \quad (3.42)$$

i

$$\langle S^m \rangle_{av} = (2S_t^{m-3} + S_R^{m-3}) (2S_t^{-3} + S_R^{-3})^{-1}, \quad (3.43)$$

on S_t i S_R són les velocitats transversal i longitudinal. A més, els parèntesis angulars $\langle A \rangle$ per a les diferents funcions $A(\epsilon)$ signifiquen la mitjana definida per

$$\langle A \rangle = (\int C(\epsilon) A(\epsilon) dk) (\int C(\epsilon) dk)^{-1}, \quad (3.44)$$

on k és el vector d'ona dels fonons i $C(\epsilon)$ és la capacitat calorífica per al mode de fonons d'energia ϵ .

En conseqüència, veiem que les prediccions teòriques per a la capacitat calorífica $C(\epsilon)$ i els temps de relaxació $\tau_u(\epsilon)$ i $\tau_n(\epsilon)$ porten a valors determinats de $\lambda(\rho c)^{-1}$, τ , r_1^2 i r_0^2 que poden ésser comparats amb els valors experimentals obtinguts a través de l'anàlisi de pertorbacions tèrmiques amb l'equació (3.37). En particular, hom pot observar a (3.39) que el temps de relaxació τ és relacionat amb el domini dels processos normals o dels processos *umklapp*. Si predominen els processos normals, τ pot tenir valors positius grans i el terme corresponent pot ésser el predominant de (3.37). Si, al contrari, predominen els processos *umklapp*, τ tendeix a zero ($R \rightarrow 0$) i aleshores (3.37) esdevé altament difusiva.

L'equació (3.37), deduïda per Chester a partir de l'anàlisi microscòpica de la propagació de fonons i obtinguda per nosaltres per un mètode macroscòpic, presenta la paradoxa de velocitat infinita per a la propagació de pertorbacions tèrmiques. Per evitar aquesta deficiència, considerem l'esquema termodinàmic general del capítol precedent. Les equacions d'evolució (2.32) i (2.34) es poden escriure, en l'aproximació lineal, com

$$\dot{q} = -\tau_1^{-1} (q + \lambda \nabla T - L T^2 \xi^{-1} \nabla p^v - M T^2 (2\mu)^{-1} \nabla \cdot \dot{P}^v), \quad (3.45)$$

$$\dot{p}^v = -\tau_0^{-1} (p^v + \xi \nabla \cdot v - L T \lambda^{-1} \nabla \cdot q), \quad (3.46)$$

$$(\dot{P}^v)' = -\tau_2^{-1} (\dot{P}^v + 2\mu \dot{V} - M T \lambda^{-1} (\nabla q)^s) \quad (3.47)$$

i el flux d'entropia (2.20) pren la forma

$$J_s = T^{-1} \mathbf{q} + L \mathbf{p}^v \mathbf{q} + M \dot{\mathbf{p}}^v \cdot \mathbf{q} . \quad (3.48)$$

En aquest esquema és possible estudiar la conducció de la calor en sòlids rígids imposant que $\nabla \cdot \mathbf{v} = 0$ i $\mathbf{V} = 0$. La teoria resultant és hiperbòlica [89] i per tant permet la propagació d'ones amb velocitat finita. A més, si seguint Chester suposem les condicions

$$(\mathbf{p}^v)^{-1} \tau_0 \dot{\mathbf{p}}^v \ll 1 \quad \text{i} \quad (\dot{\mathbf{p}}^v : \dot{\mathbf{p}}^v)^{-1} \tau_2 (\dot{\mathbf{p}}^v) : (\dot{\mathbf{p}}^v)' \ll 1 , \quad (3.49)$$

les equacions (3.46) i (3.47) i la hipòtesi de moviment rígid ens donen

$$\mathbf{p}^v = L T \lambda^{-1} \nabla \cdot \mathbf{q} , \quad (3.50)$$

$$\dot{\mathbf{p}}^v = M T \lambda^{-1} (\nabla \mathbf{q})^s . \quad (3.51)$$

Substituint aquests resultats en (3.45) i linealitzant, hom obté

$$\begin{aligned} \mathbf{q} = & -\lambda \nabla T - \tau_1 \dot{\mathbf{q}} + [L^2 T_0^3 (\xi \lambda)^{-1} + (1/6) M^2 T_0^3 (2\mu \lambda)^{-1}] \nabla (\nabla \cdot \mathbf{q}) + \\ & + (1/2) M^2 T_0^3 (2\mu \lambda)^{-1} \nabla^2 \mathbf{q} , \end{aligned} \quad (3.52)$$

on T_0 és la temperatura de referència. Aquesta equació està d'acord amb l'equació constitutiva (3.34). Això ens permet veure que el desenvolupament d'aquest capítol és un cas particular del formalisme de l'anterior i que, en tenir en compte tots els temps de relaxació, hom obtindria un sistema hiperbòlic compatible amb la propagació de pertorbacions amb velocitat finita.

IV

PROPAGACIÓ DEL SO EN GASOS MONOATÒMICS I EN METALLS

IV.1. INTRODUCCIÓ

En aquest capítol estudiem les equacions constitutives lineals del flux de calor i del tensor de pressions, i llurs conseqüències físiques en la propagació del so en gasos monoatòmics rarificats [90, 91]. Com que els temps de relaxació del flux de calor i de la pressió viscosa són molt petits, les corresponents fases transitòries són difícils de mesurar. Tanmateix, llurs conseqüències poden esdevenir rellevants quan la fase transitòria es repeteix en el temps amb un període de l'ordre dels temps de relaxació o menor. En conseqüència, l'anàlisi de la propagació d'ones acústiques d'alta freqüència en gasos és una situació experimental a partir de la qual hom pot obtenir informació sobre la significació física d'alguns dels termes de les nostres equacions constitutives sense corresponent clàssic. D'altra banda, els experiments d'ultrasons en gasos són de gran importància en l'estudi de les solucions de l'equació de Boltzmann de la teoria cinètica, obtingudes amb diversos mètodes i aproximacions, i és per tant un camp on hom pot comparar experimentalment la teoria fenomenològica macroscòpica amb les equacions dels diversos models microscòpics.

IV.2. TEORIA CLÀSSICA DE LES ONES ACÚSTIQUES

El punt de partida de la teoria de les ones acústiques és el conjunt d'equacions de balanç de massa, moment i energia (1.1)-(1.3). Aquestes equacions es complementen amb les equacions habituals d'estat en equilibri local,

$$\rho = \rho(T, p), \quad u = u(T, p), \quad (4.1)$$

i amb les equacions constitutives clàssiques

$$\mathbf{q} = -\lambda \nabla T, \quad (4.2)$$

$$\mathbf{P}^v = -2\mu \mathbf{V} - (\eta - 2\mu/3) (\nabla \cdot \mathbf{v}) \mathbf{U}. \quad (4.3)$$

En aquesta última equació, hem substituït el coeficient de viscositat de volum ζ de l'equació (1.24) per la relació $\zeta = \eta - 2\mu/3$. Ací, η s'anomena segon coeficient de

viscositat i és d'ús més freqüent que no pas el mateix ξ en la teoria d'ones acústiques. Si prenem, també per conveniència experimental, p i T com a variables independents, és més adequat emprar l'entalpia específica $h = u + p/\rho$ en lloc de l'energia interna u , i tenir aleshores en compte la relació

$$\rho \dot{u} = \rho \dot{h} - \dot{p} - p(\nabla \cdot \mathbf{v}). \quad (4.4)$$

En introduir (4.2)-(4.4) a les equacions de balanç (1.1)-(1.3), hom obté

$$\partial \rho / \partial t + \nabla \cdot \mathbf{v} = 0, \quad (4.5)$$

$$\rho \dot{\mathbf{v}} = -\nabla p + \mu \nabla^2 \mathbf{v} + (\eta + \mu/3) \nabla (\nabla \cdot \mathbf{v}), \quad (4.6)$$

$$\rho \dot{h} = \dot{p} + \phi + \lambda \nabla^2 T, \quad (4.7)$$

$$\rho = \rho(p, T), \quad h = h(p, T), \quad (4.8)$$

on ϕ és la calor produïda per fricció per unitat de temps i de volum, donada per $\phi = -\mathbf{P} \cdot \mathbf{V}$.

Com que estudiarem petites pertorbacions al voltant de l'estat d'equilibri, linealitzem les equacions hidrodinàmiques reemplaçant cadascuna d'aquestes magnituds pel seu valor d'equilibri més una petita fluctuació:

$$p(\mathbf{r}, t) = p_0 + p'(\mathbf{r}, t), \quad T(\mathbf{r}, t) = T_0 + T'(\mathbf{r}, t), \quad (4.9)$$

i suposem per simplicitat que la velocitat d'equilibri és nul·la, de forma que $\mathbf{v}$ serà considerada com una petita pertorbació.

Emprant (2.8), hom pot escriure per a les equacions d'estat (4.8) les següents expressions linealitzades:

$$\begin{aligned} \rho &= \rho_0 + (\partial \rho / \partial T)_p T' + (\partial \rho / \partial p)_T p', \\ h &= h_0 + (\partial h / \partial T)_p T' + (\partial h / \partial p)_T p'. \end{aligned} \quad (4.10)$$

Recordant les definicions de compressibilitat isotèrmica i del coeficient d'expansió tèrmica

$$k_T = \rho^{-1} (\partial \rho / \partial p)_T \quad \text{i} \quad \beta = -\rho^{-1} (\partial \rho / \partial T)_p \quad (4.11)$$

i fent servir les relacions termodinàmiques

$$(\partial h / \partial p)_T = \rho^{-1} + T \rho^{-2} (\partial \rho / \partial T)_p, \quad C_p - C_v = T \beta^2 (\rho k_T)^{-1}, \quad (4.12)$$

hom pot escriure (4.10) en termes dels coeficients tèrmics del fluid. Introduint (4.10) en (4.5)-(4.7), obtenim el sistema linealitzat:

$$\partial \rho' / \partial t + \rho_0 \nabla \cdot \mathbf{v} = 0, \quad (4.13)$$

$$\rho_0 \partial \mathbf{v} / \partial t = -\nabla p' + \mu \nabla^2 \mathbf{v} + (\eta + \mu/3) \nabla (\nabla \cdot \mathbf{v}), \quad (4.14)$$

$$\rho_0 C_p [\partial T' / \partial t - (\gamma - 1) (\alpha \gamma)^{-1} \partial p' / \partial t] = \lambda \nabla^2 T', \quad (4.15)$$

$$\rho' = \gamma c^{-2} (p' - \alpha T'), \quad (4.16)$$

on $\gamma = C_p / C_v$, $\alpha = \beta / k_T$ i

$$c^2 = (\partial p / \partial \rho)_s = (\rho_0 k_p)^{-1} \quad (4.17)$$

és la velocitat de Laplace del so en un fluid ideal, en termes de la compressibilitat adiabàtica k_s .

A partir d'ara ens limitarem a estudiar la part longitudinal de la velocitat en el cas unidimensional [90]. La part transversal, com és sabut, decau ràpidament i és més difícil d'observar. Eliminant ρ' del sistema (4.13)-(4.16), obtenim

$$\partial^2 p' / \partial x^2 = \gamma c^{-2} [\partial^2 (p' - \alpha T') / \partial t^2 - \ell_v c \partial^3 (p' - \alpha T') / \partial x^2 \partial t], \quad (4.18)$$

$$\partial^2 T' / \partial x^2 = (c \ell_q)^{-1} \partial (T' - (\gamma - 1) (\alpha \gamma)^{-1} p') / \partial t, \quad (4.19)$$

$$\rho_0 \partial \mathbf{v} / \partial t = -\partial [p' + \gamma \ell_v c^{-1} \partial (p' - \alpha T') / \partial t] / \partial x, \quad (4.20)$$

on ℓ_v i ℓ_q són dues longituds característiques definides per

$$\ell_v = (\eta + 4\mu/3) (\rho_0 c^2)^{-1} \quad \text{i} \quad \ell_q = (\rho_0 c^2 C_p)^{-1} \lambda. \quad (4.21)$$

Tant des del punt de vista matemàtic com experimental, resulta convenient passar a l'espai de Fourier de les pertorbacions de pressió i temperatura. Així,

$$\begin{aligned} p'(x, t) &\rightarrow \hat{p}(k, \omega) \exp[i(kx - \omega t)] \\ T'(x, t) &\rightarrow \hat{T}(k, \omega) \exp[i(kx - \omega t)] \end{aligned} \quad (4.22)$$

on considerem ω real i k complex. Obtenim així, a partir de (4.18)-(4.20):

$$\begin{aligned} k^2 \hat{p} &= \gamma c^{-2} [\omega^2 (\hat{p} - \alpha \hat{T}) + i \omega \ell_v c k^2 (\hat{p} - \alpha \hat{T})], \\ k^2 \hat{T} &= i \omega (c \ell_q)^{-1} [\hat{T} - (\gamma - 1) (\alpha \gamma)^{-1} \hat{p}]. \end{aligned} \quad (4.23)$$

Aquestes dues equacions algèbriques en $\hat{p}$ i $\hat{T}$ només permeten una solució no nul·la si el determinant dels coeficients s'anul·la. Aquesta condició dona la següent relació de dispersió entre k i ω ,

$$\ell_q(\gamma\ell_v + i\omega c^{-1})k^4 + [1 - i\omega c^{-1}(\ell_v + \gamma\ell_q)]k^2 - \omega^2 c^{-2} = 0. \quad (4.24)$$

Aquesta equació es denomina equació de Kirchhoff. Es pot resoldre exactament i es pot obtenir la part real i la part imaginària de k en funció de ω . Cal observar, però, que en el cas de freqüències elevades, la velocitat de fase de les corresponents ones elementals és [90]

$$v_p = \omega / \text{Re}(k) = 2(\gamma\ell_v\ell_q)^{1/2} [\ell_v + \gamma\ell_q \pm (\ell_v - \gamma\ell_q)]^{-1/2} \omega^{1/2}, \quad (4.25)$$

on $\text{Re}(k)$ és la part real de k . Aquesta velocitat creix amb la freqüència i no té límit superior. Això ens indica que, a freqüències elevades, l'equació de Kirchhoff no és adequada, tal com és de suposar, i que cal per tant cercar extensions plausibles de la teoria per a freqüències relativament elevades.

IV.3. TEORIA DE LES ONES ACÚSTIQUES AMB LES EQUACIONS CONSTITUTIVES GENERALITZADES

Analitzem en aquesta secció la teoria de les ones acústiques corresponent a les equacions constitutives (2.32)-(2.34). En l'aproximació lineal, aquestes equacions es redueixen a

$$\dot{\mathbf{q}} = T\alpha_{10}^{-1}(\mu_{10}\mathbf{q} - \nabla T^{-1}), \quad (4.26)$$

$$\dot{p}^v = T\alpha_{00}^{-1}(\mu_{01}p^v + T^{-1}\nabla \cdot \mathbf{v}), \quad (4.27)$$

$$(\dot{p}^v)' = T\alpha_{21}^{-1}(\mu_{21}\dot{p}^v + T^{-1}\dot{\mathbf{V}}). \quad (4.28)$$

Tal com en el capítol anterior, els coeficients d'aquestes equacions poden identificar-se per comparació amb les equacions clàssiques i amb les corresponents extensions del tipus Maxwell-Cattaneo. En el límit estacionari, (4.26)-(4.28) es redueixen a

$$\mathbf{q} = \mu_{10}^{-1}\nabla T^{-1}, \quad (4.29)$$

$$p^v = -(\mu_{01}T)^{-1}\nabla \cdot \mathbf{v}, \quad (4.30)$$

$$\dot{p}^v = -(\mu_{21}T)^{-1}\dot{\mathbf{V}}, \quad (4.31)$$

i en comparar-les amb les equacions clàssiques (1.23)-(1.25) de Fourier i de Newton-Navier-Stokes, hom obté la següent identificació dels coeficients μ_{ij} en termes de la conductivitat tèrmica λ , i de les viscositats tangencial μ i de volum ζ :

$$\mu_{10} = (\lambda T^2)^{-1}, \quad \mu_{01} = (\zeta T)^{-1}, \quad \mu_{21} = (2T\mu)^{-1}. \quad (4.32)$$

A partir d'aquestes identifikacions, les equacions (4.26)-(4.29) es poden escriure en la forma

$$\dot{\mathbf{q}} = (\alpha_{10}\lambda T)^{-1}(\mathbf{q} + \lambda \nabla T), \quad (4.33)$$

$$\dot{\mathbf{p}}^v = (\alpha_{00}\zeta)^{-1}(\mathbf{p}^v + \zeta \nabla \cdot \mathbf{v}), \quad (4.34)$$

$$(\dot{\mathbf{p}}^v) = (2\alpha_{21}\mu)^{-1}(\dot{\mathbf{p}}^v + 2\mu \dot{\mathbf{V}}). \quad (4.35)$$

Aquestes equacions poden ésser comparades amb les del tipus Maxwell-Cattaneo [90]:

$$\dot{\mathbf{q}} = -\tau_1^{-1}(\mathbf{q} + \lambda \nabla T), \quad (4.36)$$

$$\dot{\mathbf{p}}^v = -\tau_0^{-1}(\mathbf{p}^v + \zeta \nabla \cdot \mathbf{v}), \quad (4.37)$$

$$(\dot{\mathbf{p}}^v) = -\tau_2^{-1}(\dot{\mathbf{p}}^v + 2\mu \dot{\mathbf{V}}), \quad (4.38)$$

de forma que podem identificar els coeficients α_{ij} en funció dels temps de relaxació dels corresponents fluxos dissipatius

$$\alpha_{10} = -\tau_1(\lambda T)^{-1}, \quad \alpha_{00} = -\tau_0\zeta^{-1}, \quad \alpha_{21} = -\tau_2(2\mu)^{-1}. \quad (4.39)$$

Tenint en compte aquestes identifikacions, l'equació de Gibbs generalitzada (2.19) es pot escriure com

$$ds = T^{-1} du + T^{-1} pdv - \tau_1 v(\lambda T^2)^{-1} \mathbf{q} \cdot d\mathbf{q} - \tau_0 v(\zeta T)^{-1} \mathbf{p}^v d\mathbf{p}^v - \tau_2 v(2\mu T)^{-1} \dot{\mathbf{p}}^v : d\dot{\mathbf{p}}^v \quad (4.40)$$

on ara tots els paràmetres tenen un significat físic definit i són, en principi, mesurables. Tal com en el cas de la conducció de calor, veiem que quan els temps de relaxació en les equacions (4.36)-(4.38) no són nuls, l'equació de Gibbs s'ha de modificar. En la literatura habitual, per contra, només es parla de les equacions constitutives sense fer cap referència a l'entropia, o bé conservant l'entropia clàssica.

Estudiem ara les conseqüències de les equacions fenomenològiques (4.36) i (4.38) en la propagació del so en gasos. Suposarem per simplicitat que $\tau_0 = \tau_2$, de forma que podrem escriure (4.37) i (4.38) en una sola expressió

$$\mathbf{P}^v = -2\mu \mathbf{V} - (\eta - 2\mu/3)(\nabla \cdot \mathbf{v})\mathbf{U} - \tau_2 \partial \mathbf{P}^v / \partial t \quad (4.41)$$

en analogia amb (4.3). Quan les equacions constitutives (4.36) i (4.38) s'introdueixen en les equacions de balanç de moment lineal i d'energia (1.2) i (1.3), hom obté, en l'aproximació lineal [90],

$$\rho_0 \partial \mathbf{v} / \partial t = -\nabla p' + \mu \nabla^2 \mathbf{v} + (\eta + \mu/3) \nabla (\nabla \cdot \mathbf{v}) - \tau \partial (\rho_0 \partial \mathbf{v} / \partial t + \nabla p) / \partial t, \quad (4.42)$$

$$\rho_0 C_p \partial [T' - (\gamma - 1) (\alpha \gamma)^{-1} p'] / \partial t = \lambda \nabla^2 T' - \tau_1 \rho_0 C_p \partial^2 [T' - (\gamma - 1) (\alpha \gamma)^{-1} p'] / \partial t^2, \quad (4.43)$$

en lloc de les equacions anteriors corresponents, (4.14) i (4.15).

Limitant-nos novament a l'estudi de la velocitat longitudinal en una dimensió, arribem a la següent relació de dispersió generalitzada:

$$\ell_q [\gamma \ell_v + i \omega c^{-1} (1 - i \omega \tau_2)] k^4 + \{ (1 - i \omega \tau_1) (1 - i \omega \tau_2) - i \omega c^{-1} [(1 - i \omega \tau_1) \ell_v + (1 - i \omega \tau_2) \gamma \ell_q] \} k^2 - \omega^2 c^{-2} (1 - i \omega \tau_1) (1 - i \omega \tau_2) = 0, \quad (4.44)$$

en lloc de l'equació de Kirchhoff (4.24). Pot demostrar-se [90] que aquesta equació no porta a la dificultat anterior respecte a la velocitat de fase, que creixia amb la freqüència sense límit superior, sinó que en aquest cas es troba que la velocitat de fase $v_p = \omega^* \text{Re}(k)$ s'acosta per a grans freqüències a un valor constant independent de ω .

IV.4. COMPARACIÓ AMB MESURES EXPERIMENTALS

Les conseqüències de (4.44) es poden comparar amb les mesures experimentals de propagació d'ones acústiques, tant en medis densos com en gasos rarificats. Aquest tipus d'experiments és de gran interès com a prova de validesa dels diferents models en la teoria cinètica dels gasos, i han estat analitzats des d'aquest punt de vista per diversos autors [92]. Els experiments més detallats i extensos sobre propagació del so en gasos monoatòmics diluïts són els de Greenspan [93] i els de Meyer i Sessler [94] en argó.

Per facilitar la comparació amb els experiments, suposarem que $\tau = \tau_1 = \tau_2$, tal com pot ésser justificat, d'altra banda, a partir d'arguments elementals sobre propietats de transport en teoria cinètica. Tant τ_1 com τ_2 són de l'ordre de $\Lambda/\bar{v}$ on Λ és el recorregut lliure mitjà i $\bar{v}$ és la velocitat mitjana de les molècules. Com que ℓ_v i ℓ_q , definits en (4.21), estan fixats per les propietats d'equilibri del gas, només queda un paràmetre lliure, τ , en l'equació de dispersió (4.44) i, en conseqüència, la comparació amb les dades experimentals pot donar un valor explícit per a τ , que ha d'ésser consistent amb l'avaluació d'ordre de magnitud $\tau \cong \Lambda/\bar{v}$. La comparació amb els experiments s'acostuma a fer per mitjà de l'anàlisi de la velocitat de fase v_p en funció de la freqüència ω . Mentre la teoria clàssica porta per a freqüències elevades a un quocient c/v_p nul, els experiments de Greenspan i de Meyer i Sessler mostren que el quocient c/v_p tendeix a un valor quasi constant no nul quan ω augmenta.

Per a facilitar la comparació al màxim, recordem que en un gas monoatòmic rarificat, la velocitat adiabàtica del so és

$$c = (\gamma k T / m)^{1/2}, \quad (4.45)$$

on $\gamma = C_p/C_v = 5/3$, k és la constant de Boltzmann i m és la massa de les molècules.

A més, el recorregut lliure mitjà pot ésser identificat com

$$\Lambda = \mu(\rho_0 c)^{-1} \quad (4.46)$$

Finalment, recordant que el coeficient de viscositat volumètrica és zero i que el nombre adimensional

$$f = \lambda(\mu C_v)^{-1} \quad (4.47)$$

és constant per a tots els gasos monoatòmics, podem escriure l'equació de dispersió de Kirchhoff en funció de les variables adimensionals

$$\xi = c^{-1} \omega \Lambda, \quad \vartheta = \Lambda k. \quad (4.48)$$

Tenint en compte que, a partir de (4.46) i de les definicions (4.21),

$$\ell_v/\Lambda = 4/3, \quad \ell_q/\Lambda = 3f/5, \quad (4.49)$$

podem escriure l'equació de dispersió de Kirchhoff (4.24) en la forma

$$[4f/3 + i3f/5\xi]\vartheta^4 + [1 - i(3f + 4)\xi/3]\vartheta^2 - \xi^2 = 0 \quad (4.50)$$

i, anàlogament, l'equació de dispersió generalitzada (4.44) pren la forma [90]

$$[4f/3 + i3f(1 - i\xi\chi)/5\xi]\vartheta^4 + [(1 - i\xi\chi)^2 - \xi i(3f + 4)(1 - i\xi\chi)/3]\vartheta^2 - \xi^2(1 - i\xi\chi)^2 = 0, \quad (4.51)$$

on $\chi = c\tau/\Lambda$. A partir d'aquesta darrera equació, hom pot calcular el quocient ϑ/ξ en funció de ξ per a obtenir una comparació directa amb les dades experimentals, ja que de fet $c/v_p = \text{Re}(\vartheta/\xi)$ i $\xi = 2\pi\Lambda/\lambda_0$, on $\lambda_0 = 2\pi c/\omega$ és la longitud d'ona del so.

La comparació amb les dades experimentals demostra [90] que a baixes freqüències el comportament de c/v_p corresponent a l'equació de Kirchhoff concorda amb les dades experimentals, mentre que en canvi hi ha discrepàncies notables quan la longitud d'ona és curta en comparació amb el recorregut lliure mitjà. Per tant, en comparar (4.50) amb (4.51), veiem que per a $\Lambda/\lambda_0 \ll 10^{-1}$, el valor de la constant τ ha d'ésser tal que el producte $\xi\chi = \omega\tau$ sigui negligible en comparació amb la unitat, mentre que per a $\Lambda/\lambda_0 \simeq 1$, aquest producte pot ésser de l'ordre de la unitat. Hom pot obtenir així una avaluació de τ imposant la condició $\omega_0\tau = 1$, on ω_0 és la freqüència corresponent a $\Lambda/\lambda_0 = 1$. Aquesta condició porta a $\tau = (2\pi)^{-1}(\Lambda/c)$, de forma que τ és efectivament de l'ordre de magnitud del recíproc de la freqüència de la col·lisió, tal com havíem previst.

A partir del valor de τ podem calcular $\text{Re}(\vartheta/\xi) = c/v_p$ per a diferents valors de Λ/λ_0 . A partir de càlculs numèrics, Carrassi i Morro [90] han comprovat que el valor de τ que s'ajusta més a les dades experimentals és lleugerament menor que

$\tau = \Lambda/\pi c$, d'acord amb les previsions anteriors sobre l'ordre de magnitud corresponent. A la Taula I donem alguns valors de c/v_p per a $\tau = \Lambda/\pi c$, obtinguts per Carrassi i Morro [90], junt amb les dades experimentals corresponents i els respectius valors calculats a partir de l'equació de Kirchhoff.

Taula I

Valors numèrics de c/v_p deduïts de (4.50), (4.51) i de les dades experimentals corresponents per a diversos valors de Λ/λ_0 .

Λ/λ_0	0,25	0,50	1,00	2,00	4,00	7,00	
$(c/v_p)_{\text{Kir.}}$	0,40	0,26	0,19	0,13	0,10	0,07	
$(c/v_p)_{\text{gen.}}$	0,52	0,43	0,44	0,47	0,48	0,49	
$(c/v_p)_{\text{exp.}}$	0,51	0,46	0,50	0,46	0,46	0,46	$\pm 7\%$

Hom pot veure a partir d'aquests valors que el comportament de c/v_p segons l'equació de Kirchhoff s'aparta de les dades experimentals més i més a mesura que Λ/λ_0 augmenta, mentre que els valors de c/v_p deduïts de l'equació de dispersió generalitzada (4.51) resten més o menys constants i estan en bon acord amb les dades experimentals. Naturalment, per a una determinació més acurada de τ és necessària una anàlisi numèrica més detallada.

Carrassi i Morro [91] també han demostrat que la corba d'absorció $\text{Im}(\vartheta/\xi)$ en funció de ξ deduïda a partir de (4.51) està en un acord amb les dades experimentals millor que no pas la corba deduïda de l'equació de Kirchhoff (4.50). Tanmateix, aquesta corba és molt sensible al valor de τ triat per ajustar les dades de dispersió. En llur anàlisi de la corba d'absorció, aquests autors han escollit $\chi = 0,18$, imposant la condició $\chi\xi^* = \omega^*\tau = 1$ per al valor de la pressió corresponent a $\Lambda/\lambda_0 = 0,885$. Amb aquest valor han obtingut un bon acord amb els experiments en la regió de valors $\epsilon = 10^{-1}$ fins a $\epsilon = 1$, on $\epsilon = (16/5)(\gamma/2\pi)^{1/2}(\Lambda/\lambda_0)$. En aquesta darrera regió, en canvi, els resultats deduïts de les expressions de Burnett i super-Burnett de la teoria cinètica [29] són molt menys satisfactoris que no els deduïts de la teoria macroscòpica generalitzada.

Respecte al comportament asimptòtic de les corbes de dispersió i absorció, Carrassi i Morro han arribat a les conclusions següents:

a) Dispersió: hom pot definir la propagació d'ones exigint l'existència de superfícies característiques com a conseqüència de les equacions diferencials que descriuen els fenòmens físics. En aquest sentit, les equacions de Navier-Stokes no permeten una definició del front d'ona com a superfície característica, i el mateix s'esdevé amb les equacions de Burnett. En canvi, sí que es poden definir aquestes superfícies en el context de la present teoria i també en el mètode de moments de Grad de la teoria cinètica.

b) Absorció: El valor asimptòtic de la corba d'absorció no pot ésser constant per a freqüències altes, sinó que ha d'anul·lar-se almenys com ω^{-7} . Aquesta condició general és satisfeta per les corbes d'atenuació de totes les teories (Navier-Stokes, extensió de la termodinàmica de processos irreversibles, Burnett i Grad).

En aquest capítol hem vist com els experiments amb ultrasons en gasos es poden descriure molt millor amb les equacions constitutives generalitzades que no pas amb la teoria clàssica. D'altra banda, aquests experiments ens permeten d'obtenir valors per als temps de relaxació τ . Per manca de dades sobre propagació d'ultrasons en líquids, ens hem limitat al cas de propagació en gasos rarificats. De totes maneres, les nostres equacions fenomenològiques són més generals i menys complicades que les de la teoria cinètica i podrien aplicar-se doncs a la propagació d'ultrasons en medis densos.

IV.5. ATENUACIÓ D'ULTRASONS EN METALLS

La teoria no local exposada en la part sisena del capítol anterior es pot aplicar a l'estudi de l'atenuació d'ultrasons en metalls [153]. Hom ha dut a terme molts experiments i proposat moltes teories sobre aquest fenomen, perquè dona informació sobre la interacció dels electrons amb la xarxa, a partir de la qual hom pot obtenir la forma del pseudopotencial emprat habitualment per al càlcul d'espectres de fonons, de resistivitat, de massa efectiva i de temperatura de transició superconductora [154-155]. Des d'un punt de vista teòric, els resultats experimentals d'atenuació d'ultrasons en metalls foren explicats per Mason [156] a partir d'un model fenomenològic que atribueix l'atenuació a la viscositat del gas d'electrons. Aquesta teoria fou perfeccionada per Morse [157] i Hall [158], sempre en el règim hidrodinàmic en què el nombre d'ona k de la pertorbació multiplicat pel recorregut lliure mitjà ℓ dels electrons és molt menor que la unitat. Tanmateix, una bona part de l'activitat experimental s'ha dut a terme en el règim $k\ell \approx 1$ (ultrasons pròpiament dits), és a dir, fora del règim hidrodinàmic estricte. Com que la nostra teoria té un abast més ampli que no el de la teoria clàssica, és interessant estudiar amb ella aquest fenomen.

Les equacions constitutives adoptades per a la pressió viscosa dels electrons, $\mathbf{P}^v$, i per al flux de corrent elèctric, $\mathbf{J}$, que són els dos fluxos que intervenen en aquest problema, són [153]

$$\tau(\dot{\mathbf{P}}^v)' + 2\mu\dot{\mathbf{V}} = -\mathbf{P}^v + 2\mu\gamma T \nabla^2 \dot{\mathbf{P}}^v \quad (4.52)$$

per analogia amb (3.34) i

$$\tau'\mathbf{J}' - \sigma\mathbf{E} = -\mathbf{J}, \quad (4.53)$$

essent $\mathbf{E}$ el camp elèctric, μ la viscositat tangencial, σ la conductivitat elèctrica, τ i τ' els temps de relaxació respectius de $\mathbf{P}^v$ i de $\mathbf{J}$ i $2\mu\gamma T = \nu$ el quadrat de la longitud d'atenuació espacial de la pressió viscosa. Tal com al capítol anterior, la teoria

termodinàmica porta a les conclusions habituals $\mu \geq 0$, $\sigma \geq 0$, $\tau \geq 0$, $\tau' \geq 0$ i a la nova conclusió $\nu \geq 0$.

Quan aquestes equacions constitutives s'inclouen en les equacions de conservació de la massa, l'impuls i l'energia, hom pot estudiar la propagació d'ones en el metall. S'arriba així a les següents relacions per al temps d'atenuació α_t i per a la velocitat d'ona c' :

$$\alpha_t = (2/3) \frac{\mu' k^2}{1 + \nu k^2} \quad (4.54)$$

i

$$c' = c \left[1 - \frac{\alpha_t^2}{c^2 k^2} \right]^{1/2}, \quad (4.55)$$

on $\mu' = \mu/\rho$ i c és la velocitat del so. Quan $\nu k^2 \ll 1$, (4.54), s'esdevé

$$\alpha_t = (2/3) \mu' k^2 (1 - \nu k^2). \quad (4.56)$$

Aquests són els resultats de la teoria fenomenològica. Ens podríem demanar ara pel valor quantitatiu de ν , i per si realment aquest paràmetre és positiu, tal com preveu la teoria termodinàmica. Podem aconseguir aquests objectius si comparem (4.56) amb els resultats de les teories microscòpiques desenvolupades en estat sòlid [159-161]. Segons la teoria de Pippard [159-160], l'expressió general del factor d'atenuació α_t és

$$\alpha_t = (Nm/2\rho\tau) \left[\frac{1}{3} \frac{(k\ell)^2 \tan^{-1}(k\ell)}{k\ell - \tan^{-1}(k\ell)} - 1 \right], \quad (4.57)$$

on N és la densitat numèrica d'electrons i m la massa de l'electró. En el límit en què $k\ell \ll 1$, aquesta expressió es redueix a

$$\alpha_t = (2/3) \mu' k^2 [1 - (9/35) (k\ell)^2], \quad (4.58)$$

que és anàloga a (4.56) i que ens permet obtenir per a ν el valor $\nu = (9/35)\ell^2$. Aquest resultat, a més de donar un valor quantitatiu explícit per a ν , confirma la predicció termodinàmica $\nu \geq 0$.

En el cas dels metalls, el terme de relaxació espacial és més important que no pas el de relaxació temporal. En canvi, en el cas dels gasos monoatòmics s'esdevenia el contrari. L'explicació d'aquesta diferència és senzilla. Els termes de relaxació temporal són de l'ordre de $\omega\tau$, mentre que els termes no locals són de l'ordre $k^2\ell^2$. Com que $\ell \simeq \tau v$, essent v la velocitat mitjana de les partícules, i com que la velocitat del so és aproximadament $c = \omega/k$, veiem que el terme $\omega\tau$ es pot negligir en comparació amb $(k\ell)^2$ quan $k\ell \gg c/v$. Anàlogament, es pot negligir el terme en $(k\ell)^2$ en comparació amb $\omega\tau$ quan $k\ell \ll c/v$. En els metalls, v és la velocitat de

Fermi, de l'ordre de 10^6 m/s, mentre que la velocitat del so c és de l'ordre de 10^3 m/s. Així, durant un cert domini de valors de $k\lambda$ hom pot negligir la relaxació temporal en comparació amb els termes no locals, com ho hem fet en el cas dels metalls. En els gasos, en canvi, c i v són del mateix ordre i, per tant, en el problema que hem estudiat aquí, hom pot negligir els termes no locals en comparació amb els termes de relaxació, com ho hem fet en estudiar el cas dels gasos.

V

FLUIDS DE SEGON ORDRE

V.1. INTRODUCCIÓ

En les nostres expressions de l'equació de Gibbs, del flux d'entropia i de les equacions constitutives, hi apareixen diversos productes de les forces termodinàmiques i els fluxos dissipatius. Mentre en els dos capítols precedents ens hem dedicat a l'estudi de problemes lineals, en aquest capítol considerem alguns d'aquests termes no lineals [95]. En particular, estudiem els termes no lineals de l'equació constitutiva per a la pressió viscosa d'un fluid, i obtenim d'aquesta forma l'equació constitutiva dels fluids de segon ordre. Els efectes no lineals en aquests fluids, que són una bona descripció, per exemple, de moltes dissolucions de polímers, són fàcilment observables al laboratori i han estat recentment l'objecte de molts estudis pràctics i teòrics [96,97].

V.2. L'EQUACIÓ DE GIBBS GENERALITZADA I L'EQUACIÓ CONSTITUTIVA

Per a un màxim de simplicitat, considerem un fluid viscos i incompressible en absència de flux de calor. L'entropia específica s se suposa funció de l'energia interna específica u i del tensor de pressions viscoses $\dot{\mathbf{P}}^v$. En aquest cas, l'equació de Gibbs generalitzada (2.19) esdevé

$$ds = T^{-1} du + T^{-1} v \alpha_{21} \dot{\mathbf{P}}^v : d\dot{\mathbf{P}}^v \quad (5.1)$$

i la producció d'entropia (2.21) se simplifica a

$$\sigma = \dot{\mathbf{P}}^v : \dot{\mathbf{P}}^v + T^{-1} \alpha_{21} \dot{\mathbf{P}}^v : \dot{\mathbf{P}}^v \geq 0 \quad (5.2)$$

ja que en aquest cas el flux d'entropia (2.11) s'anul·la en absència del flux de calor.

Per a obtenir una equació per a $(\dot{\mathbf{P}}^v)$ al més general possible, tenim en compte la transformació (2.24), on ara suposem que $\mathbf{B} = \mathbf{W}$, la part antisimètrica del gradient de velocitats, de forma que

$$\dot{\mathbf{P}}^v_{\#} = (\dot{\mathbf{P}}^v)_{\#} + b(\mathbf{W} \cdot \dot{\mathbf{P}}^v - \dot{\mathbf{P}}^v \cdot \mathbf{W}). \quad (5.3)$$

Si hom té en compte el principi d'objectivitat, es troba que $b = 1$, i en aquest

cas (5.3) és la derivada temporal corrotacional [95, p.94], que és la derivada temporal observada en el sistema de coordenades que gira junt amb l'element de fluid considerat. Sembla que experimentalment es confirma que $b = 1$. Per això, i per a facilitar la comparació amb la bibliografia, ens limitarem a aquest cas.

Com que ens interessa obtenir una equació per a $(\dot{\mathbf{P}}^v)^*$, suposarem que en l'expressió bilineal (5.2), $-T^{-1}(\dot{\mathbf{V}} - \alpha_{21}\dot{\mathbf{P}}_1^*)$ és funció de $\dot{\mathbf{P}}^v$. La forma més general d'aquesta dependència en sistemes isòtrops és

$$-T^{-1}(\dot{\mathbf{V}} - \alpha_{21}\dot{\mathbf{P}}_1^*) = \mu_{20}\mathbf{U} + \mu_{21}\dot{\mathbf{P}}^v + \mu_{22}\dot{\mathbf{P}}^{v2}, \quad (5.4)$$

on els coeficients μ_{ij} són escalars que depenen d'u i dels invariants de $\dot{\mathbf{P}}^v$. Com que la traça del terme de l'esquerra és nul·la, tenim sobre μ_{20} la restricció $\mu_{20} = (2/3)\mu_{22}\text{II}$, on II és el segon invariant principal de $\dot{\mathbf{P}}^v$. Quan aquesta expressió és introduïda a (5.2) hom troba la següent restricció sobre els coeficients:

$$\sigma = \mu_{21}\dot{\mathbf{P}}^v:\dot{\mathbf{P}}^v + \mu_{22}\dot{\mathbf{P}}^{v2}:\dot{\mathbf{P}}^v \geq 0. \quad (5.5)$$

Aquesta desigualtat es pot escriure en la forma [95, p.52]

$$\sigma = -2\mu_{21}\text{II} + 3\mu_{22}\text{III} \geq 0, \quad (5.6)$$

on II i III són el segon i el tercer invariants principals de $\dot{\mathbf{P}}^v$ [96, p.18]. El segon invariant és una magnitud definida negativa ja que en el nostre cas $\text{II} = -(1/2)\dot{\mathbf{P}}^v:\dot{\mathbf{P}}^v$, però III pot tenir qualsevol signe. Per tant, la restricció (5.6) imposa que

$$-2\text{II}\mu_{21}(\text{II}, \text{III}) \geq -3\text{III}\mu_{22}(\text{II}, \text{III}). \quad (5.7)$$

En aquest punt hem estat més generals que en (2.31), ja que hem permès que els coeficients fenomenològics μ_{ij} depenguin dels invariants de $\dot{\mathbf{P}}^v$. Naturalment, si hom suposa que els coeficients no depenen dels invariants, i tenint en compte que III és independent de II i que pot tenir qualsevol signe, l'única possibilitat consistent amb (5.6) és que $\mu_{22} = 0$ i $\mu_{21} > 0$, d'acord amb (2.31).

Tenint presents aquestes restriccions, l'equació d'evolució del tensor de pressions és

$$\dot{\mathbf{P}}_1^* = T\alpha_{21}^{-1}[\mu_{21}\dot{\mathbf{P}}^v + T^{-1}\dot{\mathbf{V}} + \mu_{22}\dot{\mathbf{P}}^{v2} + (2/3)\mu_{22}\text{IIU}]. \quad (5.8)$$

Podem interpretar aquesta equació en el sentit clàssic com una equació constitutiva per a $\dot{\mathbf{P}}^v$,

$$\dot{\mathbf{P}}^v = -\mu_{21}^{-1}[T^{-1}\dot{\mathbf{V}} + \mu_{22}\dot{\mathbf{P}}^{v2} + (2/3)\mu_{22}\text{IIU} - T^{-1}\alpha_{21}\dot{\mathbf{P}}_1^*]. \quad (5.9)$$

Aquesta equació conté com a aproximació de primer ordre la llei lineal de Newton-Navier-Stokes

$$\dot{\mathbf{P}}^v(1) = -2\mu\dot{\mathbf{V}} \quad (5.10)$$

on μ és la viscositat tangencial i $\mu_{21} = (2T\mu)^{-1}$. En introduir aquesta primera aproximació en el membre de la dreta de (5.9) hom obté, per a la segona aproximació,

$$\dot{\mathbf{P}}^v(2) = -2\mu\dot{\mathbf{V}} - 4\mu^2\alpha_{21}\dot{\mathbf{V}}_1 + 4T\mu^2\mu_{22}\dot{\mathbf{V}}^2 + (4/3)T\mu\mu_{22}II'\mathbf{U}, \quad (5.11)$$

on II' ara és el segon invariant principal del gradient de velocitats. Aquesta equació és ben coneguda en la teoria de fluids no newtonians, com ho veurem a continuació.

V.3. L'EQUACIÓ CONSTITUTIVA DELS FLUIDS DE SEGON ORDRE

Partint de la hipòtesi que el tensor de pressions viscoses depèn del gradient de velocitats, Reiner i Rivlin obtingueren per a la corresponent equació constitutiva en fluids isòtrops la següent equació [13, 96]:

$$\dot{\mathbf{P}}^v = \gamma_0\mathbf{U} + \gamma_1\dot{\mathbf{V}} + \gamma_2\dot{\mathbf{V}}^2, \quad (5.12)$$

en la qual els coeficients γ_i són funció d' u i dels invariants de $\dot{\mathbf{V}}$. Bé que aquesta equació prediu efectes de tensió normal [97] que estan exclosos de la teoria clàssica de Navier-Stokes, porta a una igualtat per a les dues funcions viscomètriques de tensió normal, en contradicció amb experiments en alguns fluids com per exemple dissolucions de poliisobutilè [97]. Per evitar aquesta limitació, Rivlin i Ericksen [13] proposaren una equació constitutiva més general, del tipus

$$\mathbf{P}^v = \mathbf{P}^v(\mathbf{A}_1, \mathbf{A}_2, \dots, \mathbf{A}_n), \quad (5.13)$$

que defineix els fluids diferencials de Rivlin-Ericksen d'ordre n . Els $\mathbf{A}_m$ són els tensors objectius de Rivlin-Ericksen d'ordre m . En sistemes isòtrops, i fins a segon ordre, l'equació (5.3) es redueix a

$$\dot{\mathbf{P}}^v = \beta_0\mathbf{U} - \mu\mathbf{A}_1 + \beta_1\mathbf{A}_1^2 + \beta_2\mathbf{A}_2, \quad (5.14)$$

on $\mathbf{A}_1$ i $\mathbf{A}_2$ són respectivament

$$\mathbf{A}_1 = 2\mathbf{V}, \quad \mathbf{A}_2 = \dot{\mathbf{A}}_1 - (\nabla\mathbf{v})^T \cdot \mathbf{A}_1 - \mathbf{A}_1 \cdot (\nabla\mathbf{v}), \quad (5.15)$$

és a dir, $\mathbf{A}_2$ és la derivada convectiva d' $\mathbf{A}_1$. Aquesta equació constitutiva prediu valors diferents per a les funcions viscomètriques de tensió normal, i resulta adient per a la descripció de diversos fluids tals com dissolucions de polímers, amb la condició que els efectes de memòria siguin poc importants [97].

Comparant les equacions (5.11) i (5.14) observem que són equivalents, i podem identificar

$$\beta_1 - \beta_2 = T\mu^2\mu_{22} \ , \quad \beta_2 = -4\mu^2\alpha_{21} \ , \quad \beta_0 = (4/3)T\mu\mu_{22}II' \ . \quad (5.16)$$

Tal com hem comentat, quan μ i μ_{22} són independents dels invariants del tensor de pressions (o de velocitat), tenim $\mu_{22} = 0$ i $\mu > 0$. D'altra banda, com que l'entropia ha d'ésser màxima a l'equilibri, els criteris d'estabilitat respectius imposen que $\alpha_{21} < 0$. Aquests resultats han estat obtinguts també per Dunn i Fosdick [98], a partir d'una anàlisi termodinàmica dels fluids de segon ordre en l'esquema de la termodinàmica racional.

Veiem en conseqüència que la nostra teoria pot incloure de forma lògica i coherent algunes equacions constitutives no lineals de conseqüències pràctiques, com la dels fluids de segon ordre. Podem observar, a més, que la nostra teoria porta directament a les equacions de Rivlin-Ericksen i dóna de forma immediata el terme que manca a les equacions de Reiner-Rivlin.

Observem, també, que no sempre és possible desenvolupar P^v en funció de V , tal com ho hem fet a (5.9)-(5.11). En aquest cas, hom pot estudiar directament l'equació (5.8), que ens descriu un fluid viscoelàstic no lineal [97]. En els fluids viscoelàstics es presenta el fenomen de relaxació, és a dir, que P^v pot ésser diferent de zero per uns instants encara que V i les seves derivades siguin nul·les.

Finalment, ja que estem considerant els efectes no lineals, cal comentar que el terme no lineal qq de l'equació (2.34) del tensor de pressions viscoses també té un significat físic observable, que fou estudiat per primera vegada, i de forma bastant extensa, per Maxwell [99].

VI

COMPONENTS RAPIDS I LENTS DE LES FLUCTUACIONS HIDRODINÀMIQUES

VI.1. INTRODUCCIÓ

Fins ara, hem estudiat les equacions deterministes que descriuen l'evolució dels fluxos dissipatius. No obstant això, per raó de llur estructura microscòpica discreta, els sistemes macroscòpics sempre presenten fluctuacions inevitables. El propòsit d'aquest capítol és analitzar les fluctuacions de sistemes termodinàmics al voltant d'estats estacionaris d'equilibri i fora d'equilibri. Aquest problema ha suscitat darremament un gran interès en una àmplia varietat de sistemes, tals com hidrodinàmics, elèctrics, magnètics, químics i òptics, per exemple, i tant des d'un punt de vista microscòpic com macroscòpic [100-103].

A més de l'interès actual en aquestes qüestions, el tema tractat en aquest capítol té certes implicacions més fonamentals. En efecte, si una magnitud pretén ésser considerada com a entropia, ha de satisfer, si més no en equilibri, la coneguda relació de Boltzmann $S = k \ln W$, on W és el nombre de microstats corresponents a un macrostat donat o, en altres paraules, la probabilitat del macrostat. Per tant, cal provar si la nostra entropia satisfà la relació de Boltzmann.

D'altra banda, aquest capítol representa un canvi en el paper que hi juga l'entropia. Fins ara, l'entropia ha jugat només un paper restrictiu sobre les equacions d'evolució dels fluxos dissipatius. Com que hem obtingut una expressió explícita per al diferencial de l'entropia, és lògic que ens preguntem quina informació suplementària podem obtenir d'aquest coneixement explícit. En conseqüència, el paper de l'entropia en aquest capítol serà més informatiu que no pas merament restrictiu, com ho era en els capítols precedents.

VI.2. FLUCTUACIONS RÀPIDES EN EQUILIBRI. HIPÒTESI D'EINSTEIN

Hem trobat en el capítol 4 una expressió explícita (4.40) per a l'equació de Gibbs generalitzada, on els termes no clàssics han estat identificats en funció dels temps de relaxació dels fluxos dissipatius i dels corresponents coeficients de transport. Teníem

$$ds = T^{-1} du + T^{-1} pdv - (\tau_1 v / \lambda T^2) q \cdot dq - (\tau_0 v / \zeta T) p^v dp^v - (\tau_2 v / 2\mu T) \dot{p}^v : d\dot{p}^v. \quad (6.1)$$

Naturalment, en equilibri el valor mitjà de q , p^v i $\dot{P}^v$ és zero, i aquesta equació de Gibbs generalitzada es redueix a l'equació de Gibbs habitual. En canvi, el diferencial segon de l'entropia, obtingut per diferenciació de (6.1), no es redueix al diferencial segon de l'entropia clàssica, sinó que té alguns termes addicionals que provenen de la part no clàssica de (6.1). Tal com demostrarem, [104-106], aquests termes descriuen les fluctuacions de q , p^v i $\dot{P}^v$ al voltant de llurs valors nuls d'equilibri.

Partint de la relació de Boltzmann $S = k \ln W$, Einstein observà que la probabilitat d'una fluctuació al voltant d'un estat d'equilibri és donada per [4,107]

$$Pr \sim \exp(\Delta S/k) \quad (6.2)$$

on k és la constant de Boltzmann i ΔS la variació d'entropia deguda a la fluctuació corresponent. Pot fer-se el següent desenvolupament:

$$\Delta S = (\delta S)_{eq} + (1/2) (\delta^2 S)_{eq} + \dots \quad (6.3)$$

Com que en equilibri S és màxima, tenim $(\delta S)_{eq} = 0$ i $(\delta^2 S)_{eq} \leq 0$, i negligint termes d'ordre superior en (6.3) tenim la següent aproximació gaussiana per a la probabilitat de les fluctuacions [106]:

$$\begin{aligned} Pr(\delta u, \delta v, \delta q, \delta p^v, \delta \dot{P}^v) \sim \exp \left\{ (1/2k) [(\partial^2 s / \partial u^2) (\delta u)^2 + (\partial^2 s / \partial v^2) (\delta v)^2 + \right. \\ \left. + (\partial^2 s / \partial u \partial v) \delta u \delta v - (\tau_1 v / \lambda T^2) (\delta q) \cdot (\delta q) - (\tau_0 v / \zeta T) (\delta p^v)^2 - \right. \\ \left. - (\tau_2 v / 2\mu T) (\delta \dot{P}^v) : (\delta \dot{P}^v) \right\}. \end{aligned} \quad (6.4)$$

Evidentment, les fluctuacions dels fluxos no estan correlacionades amb les de les variables clàssiques, ja que els termes corresponents en (6.4), proporcionals als valors mitjans dels fluxos respectius, s'anul·len en equilibri. Abans de començar el nostre estudi, observarem que les fluctuacions de q , p^v i $\dot{P}^v$, en vista de les equacions constitutives (4.33)-(4.35), es poden escriure com

$$\delta q = -\lambda \nabla \delta T + \delta q', \quad (6.5)$$

$$\delta p^v = -\zeta \nabla \cdot \delta v + \delta p^{v'}, \quad (6.6)$$

$$\delta \dot{P}^v = -2\mu \delta \dot{V} + \delta \dot{P}^{v'}. \quad (6.7)$$

Les fluctuacions δT i δv són lentes en comparació amb $\delta q'$, $\delta p^{v'}$ i $\delta \dot{P}^{v'}$, ja que el temps de relaxació d'aquestes darreres és de l'ordre de τ_1 , τ_0 i τ_2 , respectivament, que tenen valors molt petits. En canvi, les fluctuacions de temperatura i de velocitat decauen segons els temps de relaxació hidrodinàmics, de l'ordre de $\tau(\delta T) \sim \rho c_p / \lambda k^2$ i $\tau(\delta v) \sim 1/\nu k^2$, on k és el mòdul del corresponent vector d'ona i, en l'aproximació hidrodinàmica de grans longituds d'ona, k tendeix a zero. Denominarem per tant fluctuacions lentes les associades amb δT i δv i fluctuacions ràpides les associades

amb $\delta q'$, δp^v i $\delta \dot{P}^v$. Iniciarem el nostre estudi amb la consideració de les fluctuacions ràpides.

La probabilitat de les fluctuacions ràpides en l'aproximació gaussiana (6.4) ens porta a les expressions següents per als segons moments de les fluctuacions:

$$\langle \delta q_i' \delta q_j' \rangle = k\lambda T^2 \tau_1^{-1} v^{-1} \delta_{ij}, \quad (6.8)$$

$$\langle \delta p^v' \delta p^v' \rangle = k\zeta T \tau_0^{-1} v^{-1}, \quad (6.9)$$

$$\langle \delta \dot{P}_{ik}^v' \delta \dot{P}_{lm}^v' \rangle = k\mu T \tau_2^{-1} v^{-1} \Delta_{iklm}, \quad (6.10)$$

on $\Delta_{iklm} = \delta_{ij}\delta_{km} + \delta_{im}\delta_{kl} - (2/3)\delta_{ik}\delta_{lm}$. Observem que aquestes expressions ens relacionen els coeficients dissipatius λ , ζ i μ , propietats de no equilibri, amb les fluctuacions en equilibri dels fluxos dissipatius. Aquest és precisament el teorema de fluctuació-dissipació [107, 108], que és un resultat bàsic de la moderna mecànica estadística fora d'equilibri, ja que permet calcular propietats de no equilibri a partir de fluctuacions en equilibri.

Una de les formes generals del teorema de fluctuació-dissipació més conegudes és la formulació de Green-Kubo [36] segons la qual

$$\lambda = (kT^2)^{-1} v \int_0^\infty dt \langle \delta q_1(t) \delta q_1(0) \rangle, \quad (6.11)$$

$$\mu = (kT)^{-1} v \int_0^\infty dt \langle \delta \dot{P}_{12}^v(t) \delta \dot{P}_{12}^v(0) \rangle, \quad (6.12)$$

$$\zeta = (kT)^{-1} v \int_0^\infty dt \langle \delta p^v(t) \delta p^v(0) \rangle, \quad (6.13)$$

en un sistema isòtrop, on els δq , δp^v i $\delta \dot{P}^v$ han estat calculats per unitat de volum. Aquestes expressions es poden deduir rigorosament en el cas que hom pugui associar un hamiltonià amb la pertorbació del sistema, i llur deducció s'ha de basar en algunes hipòtesis suplementàries quan la pertorbació no és associada a cap hamiltonià, sinó que és deguda a inhomogeneïtats en el sistema.

Veiem que per a establir una relació entre (6.11)-(6.13) i (6.8)-(6.10) ens cal l'evolució dels fluxos dissipatius. Amb aquesta intenció suposarem, com Onsager [109], que l'evolució de les fluctuacions és descrita per les mateixes equacions que regeixen la resposta del sistema a les pertorbacions externes. En el nostre cas, això vol dir que l'evolució de les fluctuacions ha de satisfer (4.33)-(4.35), és a dir,

$$(\delta q_i')' = -\tau_1^{-1} \delta q_i', \quad (6.14)$$

$$(\delta p^v)' = -\tau_0^{-1} \delta p^v, \quad (6.15)$$

$$(\delta \dot{P}_{ij}^v)' = -\tau_2^{-1} \delta \dot{P}_{ij}^v. \quad (6.16)$$

En conseqüència, la correlació temporal de les fluctuacions corresponents és descrita per [107]:

$$\langle \delta q_i(t) \delta q_j(t + t') \rangle = k\lambda T^2 \tau_1^{-1} v^{-1} \delta_{ij} \exp(-|t'| \tau_1^{-1}), \quad (6.17)$$

$$\langle \delta p^v(t) \delta p^v(t + t') \rangle = k\zeta T \tau_0^{-1} v^{-1} \exp(-|t'| \tau_0^{-1}), \quad (6.18)$$

$$\langle \delta \dot{P}_{ik}^v(t) \delta \dot{P}_{lm}^v(t + t') \rangle = k\mu T \tau_2^{-1} v^{-1} \Delta_{iklm} \exp(-|t'| \tau_2^{-1}). \quad (6.19)$$

Quan aquestes expressions s'introdueixen en les fórmules (6.11)-(6.13) hom obté precisament (6.8)-(6.10). Podem concloure per tant que les fórmules (6.8)-(6.10) són l'expressió particular del teorema de fluctuació-dissipació en el cas que la dinàmica de les fluctuacions dels fluxos sigui exponencial. És ben sabut que aquesta idea s'ha vist pertorbada per l'aparició de cues temporals llargues [36] en les funcions de correlació dels fluxos totals. Observem, en aquest punt, que ens hem limitat a considerar les fluctuacions ràpides de (6.5)-(6.7). La inclusió de les fluctuacions lentes ens portaria també a divergències de (6.11)-(6.13) degudes a cues temporals. Tanmateix, en equilibri estricte, els gradients de T i de v són nuls, i en aquest cas particular la correspondència de (6.8)-(6.10) amb (6.11)-(6.13) és rigorosa. Observem, finalment, que en el nostre formalisme hom obté el teorema de fluctuació-dissipació en un pla d'igualtat amb les expressions de les fluctuacions de les variables clàssiques, i que ambdós resultats es poden incloure en una sola fórmula, la (6.4).

Podem interpretar els nostres resultats per a les fluctuacions d'una forma lleugerament diferent. Observem que en el cas en què els temps de relaxació τ_1 , τ_0 i τ_2 tendeixin a zero, les fórmules (6.17)-(6.19) tendeixen a

$$\langle \delta q_i(t) \delta q_j(t + t') \rangle = 2k\lambda T^2 v^{-1} \delta_{ij} \delta(t'), \quad (6.20)$$

$$\langle \delta p^v(t) \delta p^v(t + t') \rangle = 2k\zeta T v^{-1} \delta(t'), \quad (6.21)$$

$$\langle \delta \dot{P}_{ik}^v(t) \delta \dot{P}_{lm}^v(t + t') \rangle = 2k\mu T v^{-1} \Delta_{iklm} \delta(t'). \quad (6.22)$$

Aquestes expressions coincideixen amb les obtingudes per primera vegada per Landau i Lifshitz [110] per al soroll estocàstic de les equacions hidrodinàmiques, i que han estat després estudiades i confirmades per diferents mètodes. Així, Fox i Uhlenbeck [111] les han obtingudes en l'esquema de la teoria general de processos gaussians-markovians estacionaris. Des de la teoria cinètica, han estat recuperades per Bixon i Zwanzig [112], Fox-Uhlenbeck [111] Logan i Kac [113], Tokuyama i Mori [114] i Malek-Mansour, Brenig i Horsthemke [115]. Keizer [116-118] ha proposat una forma diferent d'aconseguir-les partint d'una teoria de processos moleculars elementals que permeten considerar les equacions hidrodinàmiques com a equacions mestres. Cal fer notar que tots aquests autors han tractat el cas markovià (6.20)-(6.22) i que la nostra expressió (6.17)-(6.19) és en canvi no markoviana, sinó que correspon a un soroll estocàstic del tipus d'Ornstein-Uhlenbeck. Sorolls

d'aquesta mena han estat recentment l'objecte de nombroses recerques [119, 120] en diversos camps de la física. En la nostra formulació, s'obtenen de forma directa i immediata. La presència dels temps de relaxació τ no nuls permet evitar certes divergències que apareixen en la teoria markoviana [121] i, per tant, presenten respecte a la teoria clàssica un avantatge suplementari, a afegir al de la velocitat finita per a la propagació de perturbacions dissipatives.

Hem vist que les fluctuacions dels fluxos dissipatius, descrites per (6.17)-(6.19), es poden considerar com un soroll estocàstic en les equacions hidrodinàmiques generalitzades corresponents:

$$\tau \partial^2 T / \partial t^2 + \partial T / \partial t = (\lambda / \rho c_p) \nabla^2 T - (c_p \rho)^{-1} \nabla \cdot \delta \mathbf{q}', \quad (6.23)$$

$$\partial \mathbf{v} / \partial t + \tau \partial^2 \mathbf{v} / \partial t^2 = (\mu / \rho) \nabla^2 \mathbf{v} + (\zeta / \rho) \nabla (\nabla \cdot \mathbf{v}) - \tau^{-1} (\nabla \cdot \delta \dot{\mathbf{p}}^v + \nabla p^v). \quad (6.24)$$

Així, les fluctuacions ràpides són el soroll estocàstic de les equacions de les variables lentes. Ara bé, el nostre sistema té moltes més variables que no pas les catorze que hem triat (les clàssiques més els fluxos dissipatius). Hom pot suposar, anàlogament, que l'efecte de totes les altres 6N-14 variables restants, molt més ràpides que no pas les que hem escollit, actua com a soroll estocàstic en les equacions d'evolució de les fluctuacions $\delta \mathbf{q}'$, $\delta \mathbf{p}^v$ i $\delta \dot{\mathbf{p}}^v$. Tractarem a continuació d'obtenir un mínim d'informació sobre el soroll estocàstic degut a aquestes variables encara més ràpides. Tenint en compte aquest soroll estocàstic, les equacions (6.14)-(6.15) es poden escriure de la forma

$$(\delta \mathbf{q}_i')' = -\tau_1^{-1} \delta \mathbf{q}_i' + \mathbf{f}_{1i}, \quad (6.25)$$

$$(\delta \mathbf{p}^v)' = -\tau_0^{-1} \delta \mathbf{p}^v + \mathbf{f}_0, \quad (6.26)$$

$$(\delta \dot{\mathbf{p}}_{ij}^v)' = -\tau_2^{-1} \delta \dot{\mathbf{p}}_{ij}^v + \mathbf{f}_{2ij}. \quad (6.27)$$

Aquestes equacions tenen la forma de la cèlebre equació de Langevin [36, 107]

$$(\alpha_i)' = -G_{ij} \alpha_j + \mathbf{f}_i \quad (6.28)$$

on α_i és la fluctuació d'alguna magnitud respecte al seu valor d'equilibri n_i , G_{ij} és la matriu fenomenològica de coeficients de relaxació i $\mathbf{f}_i$ és un soroll estocàstic blanc (markovià). La matriu de covariància de les forces aleatòries $\mathbf{f}_i$ consistent amb la distribució de Boltzmann-Planck d'equilibri de les n_i és donada per una altra forma del teorema de fluctuació-dissipació segons la qual [36, 107, 111]:

$$\langle \mathbf{f}_i(t) \mathbf{f}_j(t + t') \rangle = (G_{ik} E_{kj}^{-1} + E_{ik}^{-1} G_{jk}) \delta(t') \quad (6.29)$$

on $E_{jk} = -k(\partial^2 s / \partial n_j \partial n_k)_{eq}$. Comparant (6.25)-(6.27) amb (6.28) i emprant (6.29) trobem per a la matriu de covariància de les forces més ràpides:

$$\langle f_{1i}(t)f_{1j}(t+t') \rangle = 2k\lambda T^2 \tau_1^{-2} v^{-1} \delta_{ij} \delta(t'), \quad (6.30)$$

$$\langle f_0(t)f_0(t+t') \rangle = 2k\xi T \tau_0^{-2} v^{-1} \delta(t'), \quad (6.31)$$

$$\langle f_{2ik}(t)f_{2lm}(t+t') \rangle = 2k\mu T \tau_2^{-2} v^{-1} \Delta_{iklm} \delta(t'), \quad (6.32)$$

on hem suposat que el temps de relaxació dels sorolls f és negligible comparat amb els temps de relaxació τ dels fluxos dissipatius. Obtenim així un esquema en què les variables excloses de la formulació fan de soroll estocàstic en les equacions dels fluxos dissipatius, i aquests fan de soroll estocàstic d'Ornstein-Uhlenbeck a les equacions hidrodinàmiques de les variables clàssiques.

VI.3. FLUCTUACIONS RÀPIDES EN EQUILIBRI. FORMULACIÓ D'ONSAGER-MACHLUP

La relació d'Einstein $\text{Pr} \sim \exp(\delta^2 s/2k)$ descriu la probabilitat de les fluctuacions, però no ens informa sobre la correlació temporal d'aquestes fluctuacions. Onsager i Machlup [122] estudiaren aquest darrer problema. El resultat principal de llur formulació és que la probabilitat d'un determinat camí (o tub de camins) des d'un estat $\{\alpha_0\}$ en un instant t_0 a un estat $\{\alpha_1\}$ en un instant t_1 per a un sistema que fluctua espontàniament és

$$\text{Pr} \sim \exp \left\{ -(1/2k) \int_{t_0}^{t_1} (\phi + \psi - \sigma) dt \right\}. \quad (6.33)$$

Els $\{\alpha_i\}$ indiquen el conjunt de variables que defineixen l'estat del sistema. ϕ i ψ són les funcions de dissipació, definides respectivament per

$$\begin{aligned} \phi(\dot{\alpha}, \dot{\alpha}) &= (1/2) \dot{\alpha}_i R_{ij} \dot{\alpha}_j, \\ \psi(\xi, \xi) &= (1/2) \xi_i R_{ij}^{-1} \xi_j, \end{aligned} \quad (6.34)$$

i σ és el terme de producció d'entropia, donat per

$$\sigma = \xi_i \dot{\alpha}_i. \quad (6.35)$$

En aquestes expressions, els $\dot{\alpha}$ indiquen els fluxos dissipatius, mentre que les forces termodinàmiques ξ són, en el cas en què els fluxos contribueixin apreciablement a l'entropia [19],

$$\xi_i = (\partial s / \partial \alpha_i) + (\partial s / \partial \dot{\alpha}_i). \quad (6.36)$$

R és la matriu dels coeficients de resistència, que relacionen les forces amb els fluxos a través de lleis fenomenològiques lineals,

$$R_{ij}\dot{\alpha}_j = \xi_i. \quad (6.37)$$

Si hom no té en compte les fluctuacions, l'evolució del sistema des de l'estat $\{\alpha_0\}$ en t_0 a l'estat $\{\alpha_1\}$ en t_1 és donada pel camí que maximitza la probabilitat (6.33) i que és precisament el que satisfà les equacions (6.37). En canvi, si considerem l'efecte de fluctuacions aleatòries, un conjunt de camins esdevé possible i aleshores l'equació (6.33) ens dona la probabilitat d'un determinat tub de camins subjectes a les restriccions $\{\alpha(t_0)\} = \{\alpha_0\}$ i $\{\alpha(t_1)\} = \{\alpha_1\}$.

Ací, ens formulem una pregunta concreta: ¿quina és la probabilitat relativa perquè en un moment donat es presenti en un punt donat una fluctuació $\delta q_0'$, $\delta p_0'$, $\delta \dot{p}_0'$ dels fluxos al voltant de llurs valors estacionaris respectius? Per obtenir una resposta concreta a partir de l'expressió (6.33) per a la probabilitat tindrem en compte que les funcions de dissipació ϕ i ψ i la producció d'entropia estan donades en el nostre cas per

$$\begin{aligned} \phi &= (2T^2\lambda)^{-1}q^2 + (2T\zeta)^{-1}p^{v2} + (4T\mu)^{-1}\dot{p}^v:\dot{p}^v, \\ \psi &= (\lambda/2T^2)\left\{\nabla T + (\tau_1/\lambda)\dot{q}\right\}^2 + (\zeta/2T)\left\{\nabla\cdot v + (\tau_0/\zeta)\dot{p}^v\right\}^2 + \\ &\quad + (\mu/T)\left\{\dot{v} + (\tau_2/2\mu)\dot{p}^v\right\}:\left\{\dot{v} + (\tau_2/2\mu)\dot{p}^v\right\}, \\ \sigma &= -T^{-2}q\cdot\left\{\nabla T + (\tau_1/\lambda)\dot{q}\right\} - T^{-1}p^v\left\{\nabla\cdot v + (\tau_0/\zeta)\dot{p}^v\right\} - \\ &\quad - T^{-1}\dot{p}^v:\left\{\dot{v} + (\tau_2/2\mu)\dot{p}^v\right\}. \end{aligned} \quad (6.38)$$

A més, ens especialitzem en la probabilitat relativa de camins que parteixin de l'estat estacionari en consideració a $t = -\infty$, que arribin en $t = 0$ al valor màxim de les fluctuacions dels fluxos, compreses entre $\delta q'_0$ i $\delta q'_0 + d\delta q'_0$, $\delta p'_0$ i $\delta p'_0 + d\delta p'_0$, $\delta \dot{p}'_0$ i $\delta \dot{p}'_0 + d\delta \dot{p}'_0$, i tornin a recuperar l'estat estacionari inicial quan $t = \infty$. Com veurem, aquesta tria de camins no és arbitrària, sinó que és imposada per les equacions d'evolució (6.14)-(6.16). Observem també que negligim les fluctuacions lentes, ja que llurs valors romanen pràcticament constants en els temps de relaxació de les fluctuacions ràpides. Com que les escales temporals són molt diferents, aquesta hipòtesi adiabàtica de desacoblament està ben justificada.

Introduint (6.38) a (6.33) obtenim que

$$\begin{aligned} \text{Pr} \sim \exp \left\{ -(1/4kT) \left[(T\lambda)^{-1} \int_{-\infty}^0 (\delta q' + \tau_1 \delta \dot{q}')^2 dt + \zeta^{-1} \int_{-\infty}^0 (\delta p^{v'} + \tau_0 \dot{p}^{v'})^2 dt + \right. \right. \\ \left. \left. + (2\mu)^{-1} \int_{-\infty}^0 (\delta \dot{p}^{v'} + \tau_2 \delta \dot{p}^{v'}) : (\delta \dot{p}^{v'} + \tau_2 \delta \dot{p}^{v'}) dt \right] \right\}. \end{aligned} \quad (6.39)$$

L'esmoreïment de $\delta q'$, $\delta p^{v'}$ i $\delta \dot{p}^{v'}$ és descrit per les equacions (6.14)-(6.16), les solucions de les quals són

$$\begin{aligned} \delta q'(t > 0) &= \delta q'_0 \exp(-t/\tau_1), \\ \delta p^{v'}(t > 0) &= \delta p'_0 \exp(-t/\tau_0), \\ \delta \dot{p}^{v'}(t > 0) &= \delta \dot{p}'_0 \exp(-t/\tau_2). \end{aligned} \quad (6.40)$$

No obstant això, tal com ha estat subratllat per Tisza i Manning [123], aquest formalisme és inadequat per a descriure les fluctuacions, ja que només explica l'esmoreïment, però no la formació de les fluctuacions. Per tant, estenem les solucions (6.40), que són vàlides per a temps positius, és a dir, per a l'esmoreïment, al procés de construcció en temps negatius, suposant els següents processos provinents de la simetria per inversió temporal:

$$\begin{aligned}\delta q'(t < 0) &= -\delta q_0' \exp(t/\tau_1), \\ \delta p^v(t < 0) &= \delta p_0^v \exp(t/\tau_0), \\ \delta \dot{P}^v(t < 0) &= \delta \dot{P}_0^v \exp(t/\tau_2),\end{aligned}\quad (6.41)$$

on el signe menys de $\delta q'$ és degut al fet que el flux microscòpic de calor és una variable de paritat negativa respecte a la inversió temporal.

Introduint (6.40) en (6.39) observem que la corresponent contribució al valor de la integral és nul·la. En canvi, quan hom hi introdueix (6.41) s'obté que

$$\begin{aligned}\Pr(\delta q_0', \delta p_0^v, \delta \dot{P}_0^v) \sim \exp \left\{ -(1/kT) \left[(T\lambda)^{-1} \int_{-\infty}^0 (\delta q_0')^2 \exp(2t/\tau_1) dt + \right. \right. \\ \left. \left. + \zeta^{-1} \int_{-\infty}^0 (\delta p_0^v)^2 \exp(2t/\tau_0) dt + (2\mu)^{-1} \int_{-\infty}^0 \delta \dot{P}_0^v : \delta \dot{P}_0^v \exp(2t/\tau_2) dt \right] \right\}.\end{aligned}\quad (6.42)$$

Observem, doncs, que encara que (6.40) i (6.41) presentin la corresponent simetria temporal necessària per a l'establiment de les fluctuacions, la branca no termodinàmica (6.41) té menor probabilitat que la branca termodinàmica (6.40), tal com observaren Tisza i Manning en un context semblant.

Les integrals (6.42) són trivials i ens porten a la següent expressió per a la distribució de probabilitat:

$$\begin{aligned}\Pr(\delta q_0', \delta p_0^v, \delta \dot{P}_0^v) \sim \exp \left\{ -(1/2kT) \left[(\tau_1/T\lambda) (\delta q_0')^2 + (\tau_0/\zeta) (\delta p_0^v)^2 + \right. \right. \\ \left. \left. + (\tau_2/2\mu) \delta \dot{P}_0^v : \delta \dot{P}_0^v \right] \right\},\end{aligned}\quad (6.43)$$

que és la mateixa distribució que l'obtinguda a partir de (6.4), basada en la hipòtesi d'Einstein.

El formalisme d'Onsager-Machlup ha estat darrerament molt estudiat [123-127] i, en opinió de diversos autors, pot resultar vàlid no tan sols per a estats d'equilibri, sinó també per a estats estacionaris fora d'equilibri. No obstant això, com que en l'esmentat formalisme hom suposa que la primera derivada de l'entropia s'anul·la i com que, d'altra banda, hem aplicat la simetria per inversió temporal, característiques ambdues certes en equilibri però no fora d'equilibri, mantenim en aquest punt un cert escepticisme, i preferim restringir-nos a la situació d'equilibri, on aquest formalisme confirma els resultats de l'anterior.

VI.4. FLUCTUACIONS RÀPIDES FORA D'EQUILIBRI

Estudiarem en aquest apartat algunes característiques de les fluctuacions fora d'equilibri [128]. Per a no allargar innecessàriament els càlculs ens restringirem a les fluctuacions ràpides del flux de calor en un sòlid rígid o en un fluid incompressible immòbil, en el qual hom ha imposat un gradient constant de temperatura $(\nabla T)_0$. En aquest cas, el valor mitjà del flux de calor és donat per la llei de Fourier

$$q = -\lambda(\nabla T)_0 . \quad (6.44)$$

Ens preguntem ara per la possibilitat d'estendre a aquest problema de no equilibri la nostra hipòtesi sobre la possibilitat de descriure les fluctuacions del flux de calor mitjançant

$$Pr \sim \exp(\delta^2 s / 2k) . \quad (6.45)$$

Glansdorff i Prigogine han emprat una hipòtesi d'aquesta mena [4] en l'aproximació d'equilibri local per a la descripció de les fluctuacions de les variables clàssiques en estats estacionaris no gaire allunyats de l'equilibri, i per a l'anàlisi de l'estabilitat d'aquests estats. La validesa d'aquesta hipòtesi ha estat discutida per alguns autors, com Fox i Keizer [129], per exemple, que han demostrat que la diferencial segona de l'entropia no és un potencial adequat per a la descripció de les fluctuacions fora d'equilibri. En lloc d'això, han proposat de partir de la relació (6.45) per a definir nous potencials termodinàmics a partir del coneixement de les fluctuacions, idea semblant a la d'altres autors [130, 131]. Nosaltres només ens proposem examinar les conseqüències de la hipòtesi (6.45) en les fluctuacions ràpides fora d'equilibri, sense pretendre ni de lluny la validesa general d'aquesta hipòtesi.

Suposem, per tant, que la diferencial segona de la nostra entropia de no equilibri es pot emprar per a la descripció de fluctuacions fora d'equilibri. Partint doncs de l'expressió de la nostra entropia per a un conductor rígid,

$$s(u, q) = s_{eq}(u) - (\tau v / 2\lambda T^2) q^2 , \quad (6.46)$$

obtenim per a la diferencial segona, denotant, per simplificar, $a \equiv \tau v / \lambda T^2$,

$$d^2 s = [(\partial^2 s_{eq} / \partial u^2) - q^2 \partial^2 a / \partial u^2] (du)^2 - a(dq)^2 - 2q(\partial a / \partial u) \cdot dq du, \quad (6.47)$$

que en l'estat estacionari, i en tenir en compte (6.44), esdevé

$$d^2 s = [(\partial^2 s_{eq} / \partial u^2) - (\lambda^2 / 2) (\nabla T)_0^2 (\partial^2 a / \partial u^2)] (du)^2 - a(dq)^2 + 2\lambda(\nabla T)_0 (\partial a / \partial u) \cdot dq du . \quad (6.48)$$

Si estudiem en quines condicions $d^2 s$ és definida negativa en l'estat estacionari, obtenim les restriccions [128]

$$a \geq 0 \quad i \quad a(\partial^2 a / \partial u^2) \geq 2(\partial a / \partial u)^2. \quad (6.49)$$

En aquestes condicions, d^2s serà negativa sigui quin sigui el valor de $(\nabla T)_0^2$. Si no s'acompleixen aquestes restriccions, d^2s només serà definida negativa per a valors de $(\nabla T)_0^2$ menors que

$$\lambda^2 (\nabla T)_0^2 \leq -(2a/cT^2) [a(\partial^2 a / \partial u^2) - 2(\partial a / \partial u)^2]^{-1}. \quad (6.50)$$

Quan $(\nabla T)_0^2$ sigui més gran que aquest valor, d^2s no serà negativa i la validesa de d^2s en la descripció de les fluctuacions fora d'equilibri serà injustificable.

Per a poder tenir alguna informació sobre l'estabilitat dels estats estacionaris fora d'equilibri, no és suficient que $d^2s \leq 0$, sinó que també cal que $d(d^2s)/dt \geq 0$. Efectivament, amb aquestes dues condicions, d^2s serà una funció de Liapunov per a l'estat considerat. No obstant això, el caràcter positiu de la derivada temporal de d^2s generalitzada només s'ha pogut demostrar en condicions molt restrictives [132] i no sembla a primera vista una propietat fàcilment demostrable. En conseqüència, la nostra d^2s no es pot considerar en general com a funció de Liapunov i en aquest punt, doncs, la teoria és més feble que no pas el formalisme de Keizer [129], que, partint de (6.45), construeix un potencial generalitzat Σ que descriu les fluctuacions i és alhora una funció de Liapunov.

Fetes aquestes advertències, i si tenim en compte les fluctuacions d'energia interna i del flux de calor, tot suposant que $(\nabla T)_0$ es manté constant, trobem que

$$\begin{aligned} \text{Pr}(\delta u, \delta q) \sim \exp[-(1/2k) \{ [(cT^2)^{-1} + (\lambda^2/2) (\nabla T)_0^2 (\partial^2 a / \partial u^2)] (du)^2 + a(dq)^2 - \\ - 2\lambda(\nabla T)_0 (\partial a / \partial u) \cdot dqdu \}]. \end{aligned} \quad (6.51)$$

Recordant que per a una distribució de probabilitat gaussiana multivariant de forma

$$\text{Pr} \sim \exp[-(1/2) E_{jk} \delta x_j \delta x_k] \quad (6.52)$$

els segons moments vénen donats per $\langle \delta x_i \delta x_j \rangle = E_{ij}^{-1}$ [107], obtenim en aquest cas per als segons moments de les fluctuacions

$$\langle \delta u \delta u \rangle = kcT^2 [1 + A(\nabla T)_0^2]^{-1}, \quad (6.53)$$

$$\langle \delta q_i \delta q_j \rangle = (k/a) [\delta_{ij} + (\lambda^2 cT^2/2) (\partial^2 a / \partial u^2) (\partial T / \partial x_i)_0 (\partial T / \partial x_j)_0] [1 + A(\nabla T)_0^2]^{-1}, \quad (6.54)$$

$$\langle \delta u \delta q_i \rangle = (k\lambda^2 cT^4 / \tau v) (\partial a / \partial u) (\partial T / \partial x_i)_0 [1 + A(\nabla T)_0^2]^{-1}, \quad (6.55)$$

amb $A = \lambda^2 cT^2 [(1/2) (\partial^2 a / \partial u^2) - (1/a) (\partial a / \partial u)^2]$.

L'expressió (6.54) indica que les conclusions del teorema de fluctuació-dissipació, que són donades en el nostre formalisme per l'equació (6.8), no són vàlides fora d'equilibri, sinó que s'han de tenir en compte certes correccions que són funció dels gradients imposats. Tanmateix, com que aquests termes són proporcionals a

τ , s'anul·len en el límit en què τ tendeix a zero i per tant les expressions clàssiques de Landau-Lifshitz (6.20) resten vàlides en aquest límit. El mateix s'esdevé amb les correlacions de les fluctuacions d'energia interna, ja que quan τ tendeix a zero, A s'anul·la i es recupera el resultat clàssic. En ambdós casos, quan $(\nabla T)_0$ s'anul·la es recuperen, com és lògic, els resultats d'equilibri.

D'altra banda, l'expressió (6.55) dóna una correlació no nul·la entre variables de diferent paritat respecte a la inversió temporal, indicant que la simetria per inversió temporal es trenca fora d'equilibri. Alguns resultats detallats en aquest sentit han estat obtinguts recentment [133] en una anàlisi mecànica estadística dels estats estacionaris fora d'equilibri, basada en la teoria d'operadors de projecció. Evidentment, la nostra anàlisi és purament heurística i fenomenològica, i el nostre propòsit és tan sols indicar que fora d'equilibri poden trobar-se, en les fluctuacions, característiques que difereixen apreciablement, si més no des d'un punt de vista conceptual, de les característiques usals d'equilibri.

VI.5. COMPONENTS LENTS DE LES FLUCTUACIONS EN EQUILIBRI

Finalment, estudiarem en aquest apartat quina informació es pot obtenir en el nostre formalisme sobre les fluctuacions dels components lents. Per a un màxim de simplicitat estudiarem separatament les fluctuacions d'energia i les de velocitat.

Considerarem en primer lloc les fluctuacions d'energia interna, o de temperatura, en un conductor rígid [128]. En aquest cas, (6.4) es reduirà a

$$\Pr(\delta T, \delta \mathbf{q}) \sim \exp \left\{ -(1/2k) [cT^{-2}(\delta T)^2 + (\tau v/\lambda T^2)(\delta \mathbf{q} \cdot \delta \mathbf{q}) + 2(\partial(\tau v/\lambda T^2)/\partial T)\mathbf{q} \cdot d\mathbf{q}dT] \right\} \quad (6.56)$$

on hem considerat que $du = cdT$, essent c la calor específica. Tenint en compte la descomposició de les fluctuacions en components ràpids i lents i limitant-nos ara a l'estudi dels lents, (6.56) esdevé

$$\Pr(\delta T) \sim \exp \left\{ (-c/2kT^2) [(\delta T)^2 + (\tau v\lambda/c)(\nabla \delta T)^2] \right\}. \quad (6.57)$$

Aquesta equació ens descriu efectes no locals en les fluctuacions de temperatura, i és anàloga a la formulació d'Ornstein-Zernike d'efectes no locals en les fluctuacions de densitat en les proximitats d'un punt crític [107]. La manera habitual d'estudiar (6.57) és passar δT a l'espai de Fourier,

$$\delta T(\mathbf{r}, t) = T_{\mathbf{k}} \delta T_{\mathbf{k}}(t) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}, \quad (6.58)$$

de forma que (6.57) queda:

$$\Pr(|\delta T_{\mathbf{k}}|) \sim \exp \left\{ (-c/2T^2 k) (1 + (\tau v\lambda/c)k^2) |\delta T_{\mathbf{k}}|^2 \right\}. \quad (6.59)$$

Per tant, la mitjana dels mòduls dels components de les fluctuacions de temperatura és

$$\langle |\delta T_k|^2 \rangle = (kT^2/c) (1 + \tau v \lambda c^{-1} k^2)^{-1} . \quad (6.60)$$

A l'espai real, (6.60) correspon a una correlació de la forma

$$\langle \delta T(\mathbf{r}, t) \delta T(\mathbf{r} + \mathbf{r}', t) \rangle = (kT^2/4\pi\tau\lambda v r') \exp [-(c/\tau v \lambda)^{1/2} r'] \quad (6.61)$$

i, en conseqüència, les fluctuacions de temperatura estan correlacionades en l'espai, amb una longitud de correlació definida per $\xi = (\tau v \lambda / c)^{1/2}$. Com que moltes propietats dels sistemes macroscòpics depenen de la temperatura, aquest efecte no local s'observarà també en les fluctuacions d'aquestes propietats. Mencionem breument el cas de les fluctuacions de la resistència elèctrica d'un conductor degudes a fluctuacions de temperatura, com a exemple il·lustratiu del possible interès de (6.57).

Efectivament, si la resistència elèctrica R d'una mostra depèn de la temperatura, les seves fluctuacions δR es relacionaran amb les de temperatura δT a través de

$$\delta R = (dR/dT) \delta T . \quad (6.62)$$

Clarke i Voss [134] han suggerit, a partir de (6.62), que tenint en compte les correlacions espacials de les fluctuacions de temperatura hom podria explicar el soroll $1/f$ observat en el voltatge en els metalls [135]. Mentre que alguns autors han manifestat llur escepticisme sobre el fet que aquesta idea pugui ésser una explicació general del soroll $1/f$ [136], les conseqüències de les fluctuacions de temperatura en relació amb aquest soroll han rebut nova atenció en els darrers anys [137, 138] i han estat estudiades amb diferents formalismes.

Podem estudiar, també, les fluctuacions de velocitat en un fluid incompressible (en un fluid compressible, les fluctuacions de velocitat estan correlacionades amb les de densitat i els càlculs s'allargarien més del que pretenem en aquest escrit). Suposem que la probabilitat de les fluctuacions de velocitat per unitat de massa està relacionada, tal com han suggerit Glansdorff i Prigogine [4], amb la diferencial segona del potencial z , donada per

$$\delta^2 z = \delta^2 s - T^{-1} (\delta \mathbf{v})^2 . \quad (6.63)$$

La probabilitat d'una fluctuació isotèrmica de velocitat en un fluid incompressible vindrà donada doncs per

$$\text{Pr} \sim \exp(\delta^2 z / 2k) \quad (6.64)$$

i per tant serà

$$\text{Pr}(\delta \mathbf{v}) \sim \exp \left\{ -(1/2kT) [(\delta \mathbf{v})^2 + (\tau_2 v / 2\mu) (\delta \dot{\mathbf{P}}^v) : (\delta \dot{\mathbf{P}}^v)] \right\} . \quad (6.65)$$

Si només considerem els components lents de (6.7), hom pot escriure (6.65) en funció de les fluctuacions de velocitat

$$\text{Pr}(\delta \mathbf{v}) \sim \exp \left\{ -(1/2kT) [(\delta \mathbf{v})^2 + 2\tau_2 \nu \mu (\nabla \delta \mathbf{v})^s : (\nabla \delta \mathbf{v})^s] \right\} . \quad (6.66)$$

Aquesta expressió ens dóna novament una correlació espacial en les fluctuacions lentes, en aquest cas les de la velocitat, i ens porta a la següent funció de correlació:

$$\langle \delta v_i(\mathbf{r}, t) \delta v_j(\mathbf{r} + \mathbf{r}', t) \rangle = kT(4\pi\xi^2 r')^{-1} \delta_{ij} \exp(-r'/\xi) \quad (6.67)$$

on ξ és la longitud de correlació donada per $\xi^2 = 2\mu\tau_2\nu$. En el límit en què τ_2 tendeix a zero, obtenim

$$\langle \delta v_i(\mathbf{r}, t) \delta v_j(\mathbf{r} + \mathbf{r}', t) \rangle = kT \delta_{ij} \delta(\mathbf{r}') \quad (6.68)$$

d'acord amb el resultat clàssic del teorema d'equipartició de l'energia.

Una anàlisi de les fluctuacions de densitat seria més complexa, ja que estan correlacionades amb les de velocitat longitudinal a través de l'equació de continuïtat. Per tant, acabem en aquest punt observant que, efectivament, la hipòtesi que la nostra entropia satisfà la relació de Boltzmann sembla plausible, ja que partint d'aquesta hipòtesi hom arriba a conclusions satisfactòries per a la probabilitat de les fluctuacions en equilibri. Una anàlisi més detallada de la relació de Boltzmann és per ara difícil, ja que els estudis de mecànica estadística es restringeixen a la consideració de les variables clàssiques i no coneixem la probabilitat de macrostats definits per més variables.

Aquest estudi a través de l'esquema de fluctuacions ràpides i lentes ens introdueix a una comparació amb la teoria de Mori, prenent com a variables lentes les hidrodinàmiques clàssiques i els fluxos dissipatius. Un estudi d'aquesta mena ha estat fet per Akcasu i Daniels [139] en relació amb la hidrodinàmica generalitzada. En aquests moments, estem portant a terme una comparació acurada de la nostra teoria amb aquest formalisme hidrodinàmic, que ens està revelant noves aplicacions i aspectes del nostre esquema termodinàmic.

VI.6. APLICACIONS A DIVERSOS SISTEMES

Darrerament hem aplicat el nostre formalisme a fluctuacions en diversos sistemes físics: a) conducció de calor en sòlids [162], b) conducció d'electricitat en metalls [163], c) sistemes hidrodinàmics sotmesos a gradients de temperatura o de velocitat [164] i d) fluids relativistes [165]. Aquestes aplicacions mostren d'una banda la utilitat de les expressions en equilibri i, de l'altra, les limitacions presents de la teoria fora d'equilibri, que esperem que puguin ésser superades en un temps breu. A continuació exposo breument les esmentades aplicacions a diversos sistemes.

a) *Fluctuacions del flux de calor en sòlids rígids*

Per a aconseguir la màxima simplificació, ens hem limitat a considerar les fluctuacions del flux de calor paral·leles al gradient de temperatura. L'obtenció de les expressions corresponents per a les fluctuacions transversals és immediata i no

presenta cap problema. En el cas que el gradient de temperatura sigui petit, podem desenvolupar el terme $[1 + A(\nabla T)_0^2]^{-1}$ de (6.53)-(6.55) fins al primer ordre en $(\nabla T)_0^2$. Hom obté així

$$\langle \delta u \delta u \rangle = k c T^2 \left\{ 1 - \lambda^2 c T^2 [(1/2) (\partial^2 a / \partial u^2) - (1/a) (\partial a / \partial u)^2] (\nabla T)_0^2 \right\}, \quad (6.69)$$

$$\langle \delta q \delta q \rangle = k \lambda T^2 \tau^{-1} v^{-1} \left\{ 1 + \lambda^2 c T^2 (1/a) (\partial a / \partial u)^2 (\nabla T)_0^2 \right\} \quad (6.70)$$

i

$$\langle \delta u \delta q \rangle = k \lambda^2 c T^4 \tau^{-1} v^{-1} (\partial a / \partial u) (\nabla T)_0. \quad (6.71)$$

La teoria elemental del transport basada en l'aproximació del temps de relaxació dóna per a la conductivitat tèrmica $\lambda = (1/d) \rho c c_0^2 \tau$, on c és la calor específica per unitat de massa, c_0 una velocitat mitjana, τ el temps mitjà de col·lisió i d el nombre de dimensions del sistema. En el cas de transport per fonons i en l'aproximació de Debye, la calor específica c és proporcional a T^d i c_0 és la velocitat dels fonons donada per l'aproximació lineal de la relació de dispersió $\omega = c_0 k$. Els termes $(\partial a / \partial u)$ i $(\partial^2 a / \partial u^2)$ es poden doncs obtenir fàcilment i valen

$$\partial a / \partial u = -(d+2)a/cT; \quad \partial^2 a / \partial u^2 = (d+2)(2d+3)a/c^2 T^2. \quad (6.72)$$

Quan aquests resultats s'introdueixen en (6.69)-(6.71), i emprant el recorregut lliure mitjà definit $\ell = c_0 \tau$, obtenim

$$\langle \delta u \delta u \rangle = k c T^2 \left\{ 1 + (1/2d)(d+2)(\ell/T)^2 (\nabla T)_0^2 \right\}, \quad (6.73)$$

$$\langle \delta q \delta q \rangle = k \lambda T^2 \tau^{-1} v^{-1} \left\{ 1 + (1/d)(d+2)^2 (\ell/T)^2 (\nabla T)_0^2 \right\}, \quad (6.74)$$

$$\langle \delta u \delta q \rangle = -(d+2)k \lambda T (\nabla T)_0. \quad (6.75)$$

Observem també que les expressions generals (6.53)-(6.55) prediuen fluctuacions infinites quan $(\nabla T)_0^2 = -A^{-1}$. En el cas de conducció de calor per fonons, això porta a un flux de calor crític $q_{cr}^2 = (2/d)(d+1)^2(d+2)^{-1} u^2 c_0^2 \rho^2$.

En el cas de transport per electrons, c_0 serà la velocitat de Fermi v_F dels electrons en el metall i c la seva calor específica, en aquest cas proporcional a T . Tenim ara

$$\partial a / \partial u = -3a/cT, \quad \partial^2 a / \partial u^2 = 15 a/c^2 T^2, \quad (6.76)$$

i per tant

$$\langle \delta u \delta u \rangle = k c T^2 \left\{ 1 + (1/2)(\ell/T)^2 (\nabla T)_0^2 \right\}, \quad (6.77)$$

$$\langle \delta q \delta q \rangle = k \lambda T^2 \tau^{-1} v^{-1} \left\{ 1 + 3(\ell/T)^2 (\nabla T)_0^2 \right\}, \quad (6.78)$$

$$\langle \delta u \delta q \rangle = -3k \lambda T (\nabla T)_0, \quad (6.79)$$

on ara ℓ' és el recorregut lliure mitjà definit per $\ell' = v_F \tau$. En aquest cas, el valor crític del flux de calor per al qual les fluctuacions divergeixen és $q_{cr}^2 = (8/9)v_F^2 u^2 \rho^2$.

Aquests resultats es poden comparar amb els d'una teoria microscòpica de no equilibri basada en la teoria de la informació. En un treball recent, Miller i Larson [166] han estudiat amb aquest procediment els estats estacionaris d'una cadena lineal harmònica. Aquests autors han suposat que els extrems de la cadena estan connectats l'un a l'altre, tot formant un anell "superconductor" de calor. En aquest sistema, el flux de calor és una constant del moviment que es pot escollir, junt amb l'energia total E del sistema, com a paràmetre característic dels macrostats, que queden doncs fixats per E i Q . La funció de partició que s'obté per al sistema segons la teoria de la informació és [166]

$$Z = h^{1-N} \int d\Gamma \exp(-\beta H - \gamma J). \quad (6.80)$$

Ací, H és el hamiltonià i J l'operador microscòpic corresponent al flux de calor, $d\Gamma$ el diferencial de volum en l'espai de fases, h la constant de Planck i N el nombre de partícules del sistema. Els multiplicadors indeterminats β i γ s'han d'escollir de manera que

$$E = \langle H \rangle = -\partial \ln Z / \partial \beta \quad (6.81)$$

$$Q = \langle J \rangle = -\partial \ln Z / \partial \gamma$$

ja que aquesta és, precisament, la informació que tenim sobre el sistema. Això ens porta finalment a

$$Z = [\epsilon(1 - x^2)]^N, \quad (6.82)$$

$$\beta = \epsilon^{-1} (1 + x^2) (1 - x^2)^{-1}, \quad (6.83)$$

$$\gamma = -(N/\epsilon) 2x (1 - x^2)^{-1}. \quad (6.84)$$

Ací, ϵ és l'energia mitjana per partícula, $\epsilon = E/N$, i x és el flux relatiu de calor $x = Q/\epsilon$. Hom ha parametritzat el sistema de manera que la velocitat de propagació dels fonons és la unitat. Quan $x = 0$ es recuperen els resultats habituals d'equilibri. Per a x diferents de zero, però petits, l'equació (6.83) ens dona per a la temperatura absoluta generalitzada fora d'equilibri definida per $\theta = (k\beta)^{-1}$ el valor

$$\theta^{-1} = T^{-1} + 2T^{-1} (Q/\epsilon)^2. \quad (6.85)$$

Aquesta expressió corrobora el nostre resultat (3.12), que preveu la modificació de la temperatura absoluta fora d'equilibri. En el capítol següent continuarem explorant aquest punt concret.

A partir de la funció de partició (6.82) hom pot obtenir fàcilment els segons moments de les fluctuacions de l'energia i del flux de calor, que valen

$$\langle \delta E \delta E \rangle = \partial^2 \ln Z / \partial \beta^2 = N \epsilon^2 (1 + x^2) (1 - x^2)^{-1}, \quad (6.86)$$

$$\langle \delta Q \delta Q \rangle = \partial^2 \ln Z / \partial \gamma^2 = (\epsilon^2 / 2N) (1 + 4x^2 - x^4) (1 - x^2)^{-1}, \quad (6.87)$$

$$\langle \delta E \delta Q \rangle = -\partial^2 \ln Z / \partial \beta \partial \gamma = -2N \epsilon^2 x (1 - x^2)^{-1}. \quad (6.88)$$

Aquests resultats confirmen qualitativament els nostres (6.73)-(6.75) i (6.77)-(6.79). Veiem efectivament que la situació de no equilibri introdueix modificacions en els segons moments de les fluctuacions. També observem que hi ha un valor crític del flux de calor, donat per $x^2 = 1$ ($Q = \epsilon$), per al qual les fluctuacions divergeixen. Miller i Larson han atribuït aquest fenomen a una "condensació" semblant a les transicions de fase de segon ordre. En aquest cas, la "condensació" correspondria a una inestabilitat fora d'equilibri, similar en certa manera a la de Rayleigh-Bénard, per exemple, que, efectivament, presenta considerables analogies amb les transicions termodinàmiques de fase de segon ordre en equilibri.

L'interès d'aquesta comparació rau, a més, en la possibilitat de connectar la nostra teoria amb els mètodes de mecànica estadística fora d'equilibri basats en la teoria de la informació i en la teoria de col·lectivitats, preconitzats recentment per Zubarev [163] i Robertson [168], entre d'altres.

b) Fluctuacions de corrent elèctric en metalls

Les fluctuacions de corrent elèctric en equilibri [149] i fora d'equilibri [163] es poden estudiar en el nostre formalisme a partir de l'equació de Gibbs corresponent, donada per [149,163]

$$ds = \theta^{-1} du - \alpha \mathbf{J} \cdot d\mathbf{J} \quad (6.89)$$

on $\alpha = \tau v / \sigma T$, essent τ el temps de relaxació del corrent elèctric $\mathbf{J}$ i σ la conductivitat elèctrica. D'altra banda, θ és una temperatura absoluta generalitzada donada, per analogia amb (3.21), per

$$\theta^{-1} = T^{-1} - (1/2) (\partial \alpha / \partial u)^2 J_0^2. \quad (6.90)$$

Un procediment totalment anàleg al que acabem d'exposar dona per a les fluctuacions el resultat

$$\langle \delta \mathbf{J} \delta \mathbf{J} \rangle = k \sigma T \tau^{-1} v^{-1} \left\{ 1 + c T^2 \alpha^{-1} (\partial \alpha / \partial u)^2 J_0^2 \right\} \quad (6.91)$$

en l'aproximació en què J_0 és petit, i fins a segon ordre en J_0 . Podem tenir en compte les expressions habituals [78] $\sigma = (ne^2/m)\tau$ i $c = (\pi^2/2) (k^2 T / \epsilon_F m)$, on n , e i m són la densitat numèrica, la càrrega i la massa dels electrons, respectivament, i ϵ_F l'energia de Fermi. Arribem així al següent resultat per a les fluctuacions de la intensitat total I , definida per $I = A \mathbf{J}$, on A és la secció transversal del conductor:

$$\langle \delta I \delta I \rangle = (2kT/R) \left\{ 1 + \pi^{-2} (eEl/kT)^2 \right\}. \quad (6.92)$$

Ací, E és el camp elèctric i ℓ és el recorregut lliure mitjà definit per $\ell = V_F \tau$.

Aquest resultat és del mateix ordre que l'obtingut per Tremblay *et al.* [169,170] per diversos mètodes de mecànica estadística:

$$\langle \delta I \delta I \rangle = (2kT/R) \left\{ 1 + 0,156 (eE\ell/kT)^2 \right\} . \quad (6.93)$$

En equilibri ($E = 0$) ambdós resultats es redueixen a la cèlebre expressió de Nyquist. La correcció de fora d'equilibri és del mateix ordre en tots dos casos. La no coincidència pot ésser deguda al fet que en el nostre tractament hem negligit termes no lineals en l'equació constitutiva per al corrent elèctric. Segons Gantsevich *et al.* [171] aquests termes resulten importants en l'avaluació de les fluctuacions del corrent elèctric fora d'equilibri. En particular, podem observar que el nostre resultat π^{-2} és molt proper de l'obtingut per Tremblay *et al.* [170] en negligir els termes no lineals. En aquest cas, Tremblay *et al.* obtenen per al coeficient un valor 0,100 en lloc de 0,156. És probable que la inclusió d'aquests termes en el nostre estudi pugui atansar considerablement els nostres valors macroscòpics als obtinguts amb teories microscòpiques.

c) Fluctuacions hidrodinàmiques (cas no relativista)

En el cas de fluctuacions hidrodinàmiques podem recórrer a l'equació de Gibbs (6.1). Les expressions (6.8) i (6.10) ens permeten escriure per als coeficients λ i μ [164]:

$$\lambda = \tau_1 v (kT^2)^{-1} \langle \delta q_1 \delta q_1 \rangle , \quad (6.94)$$

$$\mu = \tau_2 v (kT)^{-1} \langle \delta P_{Y_2} \delta P_{Y_2} \rangle . \quad (6.95)$$

Aquestes fórmules ens donen amb simplicitat els valors de λ i μ sense haver de recórrer a cap equació cinètica, d'acord amb les idees, ben conegudes, de Green-Kubo [36]. Efectivament, les expressions microscòpiques de q_1 i P_{Y_2} són [141], per a molècules monoatòmiques no interactives,

$$q_1 = (1/2)mv^2 v_1 - (5/2)kTv_1 , \quad (6.96)$$

$$P_{Y_2} = mv_1 v_2 , \quad (6.97)$$

on $v = c-u$ és la velocitat peculiar de les molècules respecte a la velocitat del centre de masses del sistema, u . Podem avaluar les fluctuacions a partir de

$$\langle \delta q_1 \delta q_1 \rangle = v^{-1} \int q_1 q_1 f_{eq} dv , \quad (6.98)$$

$$\langle \delta P_{Y_2} \delta P_{Y_2} \rangle = v^{-1} \int P_{Y_2} P_{Y_2} f_{eq} dv , \quad (6.99)$$

on f_{eq} és la funció de distribució de Maxwell-Boltzmann,

$$f_{eq} = n(m/2\pi kT)^{3/2} \exp(-mv^2/2kT) , \quad (6.100)$$

amb n el nombre de molècules per unitat de volum. Això ens porta als resultats

$$\lambda = (5/2)k^2 T n m^{-1} \tau_1, \quad \mu = k T n \tau_2. \quad (6.101)$$

Aquestes expressions són precisament les que s'obtenen en teoria cinètica en el model de temps de relaxació. La diferència rau en el fet que en el nostre cas τ_1 i τ_2 poden ésser diferents, mentre que en l'esmentada aproximació de teoria cinètica hom té $\tau_1 = \tau_2 = \tau$. D'altres models cinètics més afinats, basats en l'equació de Boltzmann linealitzada, porten a $\tau_1 = (3/2)\tau_2$. Aquesta avaluació ens ajuda a comprendre l'interès de la teoria de fluctuacions en equilibri, que permet evitar les equacions cinètiques i procedir directament als càlculs dels coeficients dissipatius a partir de la teoria d'equilibri. Cal observar, també, que la introducció dels temps de relaxació no és un simple academicisme, sinó que quan s'anul·len, s'anul·len també els coeficients dissipatius i el sistema esdevé ideal. Ja que els temps de relaxació són tan importants, el nostre propòsit de construir una teoria on tinguin un paper rellevant sembla doncs prou justificat.

Quan els resultats (6.101) s'introdueixen a (6.53)-(6.55), hom pot estudiar directament els segons moments de les fluctuacions hidrodinàmiques en presència d'un gradient de temperatura. Per a gradients petits hom obté [164]:

$$\langle \delta q \delta q \rangle = k \lambda T^2 \tau_1^{-1} v^{-1} \left\{ 1 + (25\pi/8) \ell^2 (\nabla \ln T)^2 \right\}, \quad (6.102)$$

$$\langle \delta u \delta q \rangle = -3k T m^{-1} v^{-1} \lambda (\nabla T), \quad (6.103)$$

on ara ℓ és un recorregut lliure mitjà definit per $\ell = \tau_1 \bar{v}$, essent $\bar{v}$ la velocitat mitjana donada per $\bar{v} = (8kT/\pi m)^{1/2}$.

El cas de les fluctuacions del tensor de pressions en presència d'un gradient de velocitats es pot estudiar anàlogament [164], i porta als resultats

$$\langle \delta P_{12}^y \delta P_{12}^y \rangle = \mu k T \tau_2^{-1} v^{-1} \left\{ 1 + (20/3) \tau_2^2 (\partial u_1 / \partial y)_0^2 \right\} \quad (6.104)$$

i

$$\langle \delta u \delta P_{12}^y \rangle = -2K T m^{-1} v^{-1} \mu (\partial u_1 / \partial y)_0 \quad (6.105)$$

on $(\partial u_1 / \partial y)_0$ és el gradient del component u_1 de la velocitat.

Tal com en el cas de les fluctuacions de corrent elèctric, els nostres resultats fenomenològics són del mateix ordre, però no coincidents amb els obtinguts mitjançant la teoria cinètica en l'aproximació del temps de relaxació [164]. La discrepància rau en els motius esmentats abans, i estem treballant en la seva resolució.

d) *Fluctuacions hidrodinàmiques (cas relativista)*

Un procediment anàleg pot ésser aplicat al cas de les fluctuacions hidrodinàmiques en la teoria relativista [165]. Aquí només comentarem breument l'avaluació dels

coeficients dissipatius d'un gas de radiació. En el cas d'equilibri, hem considerat una mescla de fluid material, amb el temps entre col·lisions molt curt, i radiació, amb el temps de col·lisió finit. La radiació és el principal responsable de la dissipació, ja que el seu temps de col·lisió és el més llarg. Per tant, podem prendre per a δq_1 i δP_{12}^v les expressions $\delta q_1 = c_1 \delta e_{\text{rad}}$ i $\delta P_{12}^v = (\delta e_{\text{rad}}/c^2) c_1 c_2$, on c és la velocitat de la llum i e_{rad} la densitat d'energia de la radiació. Com que totes les direccions són igualment probables, i com que $\langle \delta e_{\text{rad}}^2 \rangle = k c_v T^2 / v$, obtenim, a partir de (6.94) i (6.95):

$$\lambda = (4/3) c^2 a T^3 \tau_1 \quad ; \quad \mu = (4/15) a T^4 \tau_2 . \quad (6.106)$$

Hem considerat que la calor específica c_v per unitat de volum per a la radiació val $c_v = 4 a T^3$. En treballs anteriors al nostre [27, 172, 173] l'obtenció d'aquests coeficients omplia moltes pàgines de càlculs de teoria cinètica, mentre que en el nostre treball s'obtenen directament i amb gran facilitat. Això podria ésser d'interès per a l'obtenció dels coeficients dissipatius dels gasos de neutrins i d'altres fluids de màxim interès en cosmologia.

En el cas relativista, i tenint en compte les aplicacions a la cosmologia, pot tenir un interès especial l'estudi de les fluctuacions de densitat fora d'equilibri. Com que la fase inicial de la formació de galàxies depèn de les fluctuacions de densitat, i com que l'univers no està en equilibri sinó en expansió, la nostra teoria podria donar compte, si més no qualitativament, dels efectes d'aquesta expansió sobre el ritme de formació de galàxies. En el nostre treball [165] hem estudiat les fluctuacions fora d'equilibri de la pressió viscosa volumètrica en un gas de radiació en expansió. També s'ha dut a terme una avaluació de la influència dels termes de relaxació en la producció d'energia en l'univers [174]. L'exposició de tots aquests treballs excediria els límits d'aquest volum.

VII

COMPARACIÓ AMB LA TEORIA CINÈTICA DELS GASOS

VII.1. INTRODUCCIÓ

El nostre model és purament fenomenològic i parteix de bases macroscòpiques. Dins el seu camp de validesa és una formulació autoconsistent i que s'ha de verificar en comparació amb l'experiència. D'altra banda, una comparació amb teories microscòpiques com la teoria cinètica pot resultar molt il·lustrativa, ja que en determinarà l'abast i permetrà, en alguns casos, calcular expressions numèriques per als coeficients fenomenològics a partir de les lleis d'interacció entre les molècules. A més, com que els nostres propòsits coincideixen en part amb els de diversos models de la teoria cinètica, és a dir, en una descripció dels fenòmens de transport més detallada que no pas la descripció lineal usual, la comparació és de gran interès. Finalment, cal subratllar que les nostres expressions són de validesa general per als fluids simples, mentre que les de la teoria cinètica només valen per a gasos moderadament diluïts.

VII.2. COMPARACIÓ AMB EL DESENVOLUPAMENT DE TRETZE MOMENTS DE LA TEORIA CINÈTICA

Des que Boltzmann establí la seva cèlebre equació de transport, es dedicaren grans esforços a obtenir-ne solucions fora d'equilibri que permetessin de calcular explícitament els coeficients de transport. Fins al principi d'aquest segle hom no arribà a cap solució satisfactòria. Vers 1907, Enskog i Chapman presentaren, independentment, llur mètode d'obtenció de solucions aproximades de l'equació de Boltzmann. Inspirant-se en desenvolupaments anteriors de Hilbert, Chapman i Enskog suposaren que la funció distribució fora d'equilibri dependria de l'espai i del temps exclusivament a través de les variables hidrodinàmiques clàssiques, la densitat, la velocitat i la temperatura, i de llurs gradients [29, 140, 141]. Seguint aquesta idea, hom desenvolupà altres diversos mètodes d'aproximació, alguns d'ells basats en la simplificació de l'equació de Boltzmann, com per exemple els models de temps de relaxació. Aquest tipus de solucions en què la dependència amb l'espai i el temps es concentra en les variables clàssiques es denominen solucions normals.

Grad [140] proposà en canvi un nou mètode, inspirat en treballs de Maxwell, en què les variables independents no són només les variables clàssiques (que són els cinc primers moments de la funció de distribució respecte a la velocitat) sinó que pren com a variables els moments successius de la funció de distribució. Aquest

mètode de solució no és per tant "normal", però serà el que estudiarem en aquest capítol ja que és el més pròxim a la filosofia del nostre desenvolupament. Efectivament, tal com hem dit des del principi, les nostres variables independents no són només les clàssiques sinó també els fluxos dissipatius.

La idea bàsica del mètode de Grad consisteix a desenvolupar la funció de distribució en les proximitats d'una distribució maxwelliana (absoluta o local, segons els casos)

$$f^{(0)} = \rho(2\pi RT)^{-3/2} \exp(-c^2/2RT) \quad (7.1)$$

on $c = \xi - u$ és la velocitat relativa de les molècules respecte a la velocitat mitjana baricèntrica. La funció de distribució $f(\xi, x, t)$ és substituïda per un conjunt infinit de variables $\rho(x, t)$, $u(x, t)$, $T(x, t)$ i $a^{(n)}(x, t)$, on els $a^{(n)}$ són els successius moments de f respecte a la velocitat. Aquest desenvolupament de f és introduït en l'equació de Boltzmann i hom iguala els coeficients corresponents. Així s'obté una jerarquia d'equacions diferencials acoblades per a ρ , u , T i els $a^{(n)}$. Per a poder resoldre-les, cal tallar el desenvolupament en un cert punt i suposar que $a^{(m)} = 0$ per a m més grans o iguals que un cert valor. Hom suposa, bé que no s'ha pogut demostrar, que el desenvolupament convergeix vers la solució exacta.

Ens limitarem ací al desenvolupament en 13 moments [140]. En aquest cas, les variables són ρ , u , T i les components del tensor de pressions viscoses p_{ij} més les del flux de calor q_i . Veiem doncs que les variables del desenvolupament de 13 moments són precisament les nostres variables, de forma que la comparació resulta particularment directa.

En aquesta aproximació, la funció de distribució pren la forma

$$f = f^{(0)} \left\{ 1 + (2pRT)^{-1} c_i c_j p_{ij} - (pRT)^{-1} c_i q_i (1 - c^2/5RT) \right\}. \quad (7.2)$$

Observem que, com es tracta d'un gas ideal monoatòmic, la viscositat de volum és nul·la.

A partir d'aquesta funció de distribució hom pot calcular la corresponent entropia fora d'equilibri, que s'acostuma a definir

$$\rho s = -R \int_{\xi} f \ln f \, d\xi. \quad (7.3)$$

En introduir (7.2) a (7.3) hom obté per a l'entropia, en segona aproximació,

$$\rho s^{(2)} = \rho s_{eq} - (4pT)^{-1} p_{ij} p_{ij} - (5pRT^2)^{-1} q_i q_i \quad (7.4)$$

que corrobora la nostra equació de Gibbs generalitzada (2.19) i ens permet identificar $\alpha_{10} = -2(5pRT)^{-1}$ i $\alpha_{21} = -(2p)^{-1}$. També podem calcular el flux d'entropia fins a segon ordre, partint de la definició microscòpica

$$J_{s, tot} = -R \int_{\xi} \xi f \ln f \, d\xi \quad (7.5)$$

que ens porta, en l'aproximació de 13 moments, a la següent expressió per a la part purament conductiva del flux d'entropia:

$$J_{s,i}^{(2)} = T^{-1} q_i - 2(5pT)^{-1} p_{ij} q_j . \quad (7.6)$$

Aquest resultat també corrobora la nostra hipòtesi (2.20) per al flux d'entropia i ens porta als resultats $\beta_{00} = T^{-1}$ i $\beta_{10} = -2(5pT)^{-1}$.

La comparació amb la teoria cinètica reforça per tant les nostres hipòtesis de partida, és a dir, la dependència de l'entropia i del flux d'entropia amb tots els fluxos dissipatius. El propòsit del desenvolupament de tretze moments és precisament obtenir equacions d'evolució per a p_{ij} i q_i a partir de l'equació de Boltzmann. Així s'arriba a les següents equacions d'evolució, anàlogues a les nostres equacions (2.32) i (2.34):

$$\dot{q} = -(7/5)q \cdot (\nabla v) - (2/5)q \cdot (\nabla v)^T - (7/5)(\nabla \cdot v)q - RT \nabla \cdot P^v - (7/2)P^v \cdot \nabla(RT) + \\ + \rho^{-1} P^v \cdot (\nabla \cdot P) - (5/2)p \nabla(RT) - (2/3)\rho \beta q , \quad (7.7)$$

$$(P^v)' = -(2/5)(\dot{\nabla} q)^s - P^v \cdot (\nabla v) - (\nabla v) \cdot P^v T - P^v (\nabla \cdot v) + (2/3)(P^v : \nabla v)U - \\ - p \dot{V} - \beta \rho P^v , \quad (7.8)$$

on el coeficient β està relacionat amb el temps de relaxació del flux de calor i del tensor de pressions, i es pot calcular a partir del potencial d'interacció entre les molècules. Efectivament, en un sistema homogeni, sense gradient de T ni de v , (7.7) i (7.8) es redueixen a

$$\partial q / \partial t + (2/3)\beta \rho q = 0 \quad (7.9)$$

$$i \quad \partial P^v / \partial t + \beta \rho P^v = 0 , \quad (7.10)$$

equacions que ens descriuen la relaxació de q i de P^v , d'acord amb les nostres equacions (6.14) i (6.16). Segons aquestes expressions, $\tau_1 = 3\tau_2/2$.

D'altra banda, quan ens limitem a la primera aproximació en (7.7) i (7.8), que són els darrers dos termes de cadascuna d'elles, hom pot identificar la viscositat tangencial i la conductivitat tèrmica com

$$\mu = p\tau_2 , \quad \lambda = (5/2)pR\tau_1 . \quad (7.11)$$

Aquestes expressions ens permeten observar que tant τ_2/μ com τ_1/λ són propietats d'equilibri, i ens donen expressions explícites per a les equacions d'estat de (2.19). També es pot observar en (7.8) que un flux de calor dona origen a una pressió viscosa de la mateixa forma en què ho faria una distribució de velocitats, tal com ho prediu la nostra equació (2.34) i d'acord amb els nostres comentaris de (3.51).

Observem que (7.4) confirma quantitativament la nostra expressió macroscòpica per a l'equació de Gibbs. Anteriorment al nostre treball, hom havia considerat que la comparació amb la teoria cinètica permetria obtenir els valors dels coeficients

α_{10} i α_{21} [14, 15, 175]. El nostre treball ha posat de manifest que els valors d'aquests paràmetres es poden obtenir de forma purament macroscòpica, prèviament a qualsevol tipus de consideració estadística. La comparació amb la teoria cinètica, doncs, ratifica quantitativament la nostra avaluació, segons la qual $\alpha_{10} = -\tau_1/\lambda T$ i $\alpha_{21} = -\tau_2/2\mu$. Efectivament, segons (7.11), $\tau_1/\lambda T = 2/5pRT$ i $\tau_2/2\mu = 1/2p$, resultats que fan concordar els valors macroscòpics de α_{10} i de α_{21} amb llurs respectius valors microscòpics. Òbviament, aquesta confirmació quantitativa reforma la teoria macroscòpica molt més del que hom, prèviament, havia suposat [176].

Una comparació més detallada ens permetria apreciar la importància relativa i la significació física de cada terme de les nostres equacions constitutives. Tanmateix, com que ja hem analitzat una bona part d'aquests termes en els capítols 3, 4 i 5, i per no allargar excessivament el text, acabem en aquest punt la nostra comparació amb la teoria de tretze moments.

VII.3. COMPARACIÓ AMB LA TEORIA CINÈTICA DE FLUIDS DENSOS

L'equació de Boltzmann només és vàlida per a gasos moderadament diluïts. Quan la densitat del gas augmenta, cal tenir en compte no tan sols les col·lisions binàries, sinó també les de tres o més partícules. A partir dels anys 1940 hom dedicà una gran atenció a l'obtenció d'equacions cinètiques per a gasos densos. Un bon exemple d'aquest esforç és la cèlebre jerarquia BBGKY [141]. Recentment, Eu ha proposat una equació cinètica per a fluids densos [142] que conté l'equació de Boltzmann com a límit de baixa densitat. Aquesta equació cinètica parteix d'una base intuïtiva anàloga a la de Boltzmann, però en lloc de considerar que els subsistemes interactuants són conjunts d'una sola partícula, generalitza aquesta noció per a obtenir una equació estructuralment invariant respecte a les dimensions dels subsistemes interactuants, que poden ésser compostos de dues o més partícules. Pot provar-se que existeix una funció H la derivada temporal de la qual és, segons l'equació cinètica, semidefinida negativa, i generalitzar així el teorema H de Boltzmann. A partir d'aquesta equació hom pot deduir les equacions de conservació i també un desenvolupament de les equacions constitutives, tant pel mètode de Chapman-Enskog com pel mètode de moments generalitzats. En aquest paràgraf compararem breument la nostra teoria amb aquesta teoria cinètica, ampliant doncs l'abast de la comparació anterior, que estava restringida a gasos moderadament diluïts.

A partir de l'equació cinètica d'Eu hom pot obtenir expressions per a l'entropia, el flux d'entropia i la producció d'entropia [143], partint de les definicions usuals (7.3) i (7.5). Cal observar que el teorema H corresponent només pot provar-se globalment, i no localment, i, per tant, hom no pot confirmar rigorosament l'existència d'una entropia local fora d'equilibri. Bàsicament, els resultats d'Eu per a l'entropia generalitzada són

$$\dot{s} = T^{-1}\dot{u} + T^{-1}p\dot{v} + (\sigma v + vT^{-2}q \cdot \nabla T + vT^{-1}\dot{P}^v : \dot{V} + vT^{-1}p^v \nabla \cdot v). \quad (7.12)$$

Aquesta equació és més general que l'equació de Gibbs clàssica i es redueix a ella en equilibri. En l'aproximació lineal de primer ordre, aquesta expressió també s'anul·la, en contrast amb la nostra equació. La part no clàssica és determinada doncs per la part de segon ordre (lineal o no lineal) de la producció d'entropia. Aquesta diferència entre (7.12) i la nostra entropia podria estudiar-se mitjançant la introducció dels gradients de velocitat i de temperatura en la nostra entropia, de forma semblant al que es fa amb el camp magnètic exterior en l'expressió de l'energia lliure de sistemes magnètics. Observem, a més, que, en l'expressió (7.12), no hi figuren de forma explícita els temps de relaxació dels fluxos dissipatius, i que de (7.12) no podríem obtenir de forma directa les expressions corresponents per a les fluctuacions d'aquests fluxos.

D'altra banda, Eu obté per al flux d'entropia generalitzat simplement l'expressió clàssica. Aquest resultat és degut a les condicions particulars als límits considerades per l'autor [145], que posteriorment ha obtingut expressions més generals, encara no publicades, i semblants a la nostra.

Quant a les equacions d'evolució dels fluxos dissipatius en un desenvolupament de 13 moments, Eu obté [144]:

$$\dot{\mathbf{q}} = -\nabla(\chi_1 + \chi_2 p^v) - \nabla \cdot (\chi_3 \dot{\mathbf{P}}^v) - (\xi U + \rho^{-1} \mathbf{P}) \cdot (\nabla \cdot \mathbf{P}^v) - (1 + \chi_1) \mathbf{q} \cdot (\nabla \mathbf{v}) + \\ + \chi_2 (\nabla \mathbf{v})^T \cdot \mathbf{q} - \chi_3 \mathbf{q} p^v - k_1^{-1} \mathbf{q} - k_2^{-1} \mathbf{P}^v \cdot \mathbf{q}; \quad (7.13)$$

$$\dot{p}^v = -(1/3) \nabla \cdot (\tau_{123} \mathbf{q}) - 2 \dot{\mathbf{P}}^v : (\nabla \mathbf{v}) - 2 p^v (\nabla \cdot \mathbf{v}) - \xi_1^{-1} p^v - \xi_2^{-1} p^{v2} - \xi_3^{-1} \dot{\mathbf{P}}^v : \dot{\mathbf{P}}^v - \\ - \xi_4^{-1} \mathbf{q} \cdot \mathbf{q}; \quad (7.14)$$

$$(\dot{\mathbf{P}}^v)' = -2 \dot{\mathbf{P}}^v : (\nabla \mathbf{v}) - 2 p^v (\nabla \cdot \mathbf{v}) - \omega_1^{-1} \dot{\mathbf{P}}^v - \omega_2^{-1} \dot{\mathbf{P}}^{v2} - \omega_3^{-1} (\dot{\mathbf{q}} \mathbf{q}) - \omega_4^{-1} p^v \dot{\mathbf{P}}^v - \\ - \nabla (\tau_{12} \mathbf{q}). \quad (7.15)$$

Aquestes equacions generalitzen les equacions constitutives anteriors (7.7) i (7.8) i les nostres equacions constitutives (2.32) i (2.34). Els coeficients de (7.13)-(7.15) poden calcular-se en principi a partir dels potencials microscòpics d'interacció entre les molècules. Bàsicament, aquestes equacions concorden amb les nostres, ja que els termes $\mathbf{P}^v : (\nabla \mathbf{v})$ i similars es poden relacionar fins a segon ordre amb els termes $\mathbf{P}^v : \mathbf{P}^v$, tal com ho hem comentat al capítol cinquè. Una comparació més detallada amb les nostres equacions ens permetria obtenir expressions microscòpiques per als coeficients en funció del potencial d'interacció.

VII.4. COMPARACIÓ AMB LA DINÀMICA MOLECULAR

En el darrer decenni hom ha dedicat una gran atenció a l'estudi de models microscòpics mitjançant la simulació numèrica amb computadores. Hom ha analitzat així les diverses conseqüències de la dinàmica molecular, tant en les equacions d'estat (equilibri) com en les equacions constitutives (fora d'equilibri). Per bé que aquests mètodes siguin força diferents dels de la teoria cinètica clàssica, són avui

molt emprats i han permès el descobriment de resultats tan rellevants com la presència de cues temporals llargues en les funcions de correlació temporal dels fluxos i la no analiticitat del desenvolupament del virial dels coeficients dissipatius dels gasos densos [177]. En aquest apartat posaré de manifest algunes de les conseqüències de la comparació dels resultats de la dinàmica molecular amb les nostres equacions d'estat generalitzades.

En el capítol tercer hem pogut veure que la inclusió de nous termes en l'equació de Gibbs porta a una modificació de l'equació d'estat per a la temperatura absoluta, (3.12). En l'esmentat capítol, però, no resultava prou clar el possible origen físic d'aquestes modificacions. En articles posteriors [178-180] hem estudiat les modificacions de les equacions d'estat en fluids sotmesos a un gradient tangencial de velocitat. En lloc de la representació de l'entropia utilitzada en aquest treball, resulta més convenient emprar la representació de l'energia lliure i considerar que el sistema es troba a una temperatura fixada T . En aquest cas, en lloc de modificar-se l'equació de la temperatura [74] es modifica la de l'energia interna, i la de la pressió. L'expressió per a l'energia lliure f per unitat de massa és donada per

$$df = -sdT - pdv + (\tau v/2\mu)\dot{p}^v : d\dot{p}^v. \quad (7.16)$$

La igualtat de les derivades creuades dóna en aquest cas

$$p = p_{eq} - (1/2)[\partial(\tau v/2\mu)/\partial v]\dot{p}^v : \dot{p}^v \quad (7.17)$$

i per a l'energia interna es troba, aplicant $u = f + Ts$,

$$u = u_{eq} - (T^2/2)[\partial(\tau v/2\mu T)/\partial T]\dot{p}^v : \dot{p}^v. \quad (7.18)$$

Tant en (7.17) com en (7.18), p_{eq} i u_{eq} designen els valors corresponents de p i $d'u$ en la teoria d'equilibri local.

L'origen físic de les modificacions de p i u queda considerablement aclarit si hom té en compte les expressions de mecànica estadística per a les equacions respectives, segons les quals [36]

$$p = nkT - (n^2/6) \int dr r g_2(r) (\partial V/\partial r), \quad (7.19)$$

$$u = (3kT/2) + (n/2) \int dr g_2(r) V(r). \quad (7.20)$$

Ací, k és la constant de Boltzmann, n el nombre de molècules per unitat de volum, $V(r)$ el potencial d'interacció entre les molècules i $g_2(r)$ la funció de distribució radial. Fora d'equilibri, aquesta funció pot ésser distorsionada com a conseqüència del gradient de velocitats (o de temperatures), i aquest pot ésser l'origen de les modificacions de p i u . Aquesta observació és important, ja que enfoca l'atenció vers la funció de distribució radial, que és un dels objectes bàsics de la dinàmica molecular i que és accessible a l'experimentació mitjançant difusió de llum o de

neutrons. Així, a part de l'aclariment conceptual, aquest punt pot portar a un domini experimental de molt interès, fins ara exclòs de la teoria.

La nostra teoria fenomenològica suposa que el desenvolupament de les funcions termodinàmiques en funció dels fluxos dissipatius és analític. Això no és una limitació per a la nostra teoria, sinó una conveniència, i és la hipòtesi més simple i més lògica per a començar. Nogensmenys, Evans i Watts [181] han estudiat mitjançant dinàmica molecular la funció de distribució radial i han trobat que no n'existeix un desenvolupament analític. Aquesta observació explica els resultats que Evans i Hanley [182-184] han obtingut per a p i u , també amb mètodes de dinàmica molecular, i que són de la forma

$$p = p_{eq} + p_1(v, T) \gamma^{3/2}, \quad (7.21)$$

$$u = u_{eq} + u_1(v, T) \gamma^{3/2}. \quad (7.22)$$

La lletra γ representa el gradient de velocitat. El seu exponent $3/2$ no coincideix amb el previst per la nostra teoria, que és 2. Aquest resultat posa de manifest l'interès d'un desenvolupament de les funcions termodinàmiques que no sigui analític en els fluxos dissipatius. Treballs preliminars [177] ens permeten de suposar que aquest esforç pot ésser recompensat per equacions d'evolució per als fluxos dissipatius més generals que no les emprades fins ara, que ens permetrien incloure cues temporals llargues per al comportament asimptòtic, i dinàmica gaussiana per a les fases inicials de la relaxació dels fluxos. Això també ens permetria considerar termes no analítics en les equacions constitutives, d'acord amb els resultats de diversos autors [185-186].

Una altra evidència de l'interès del desenvolupament no analític de les funcions termodinàmiques ens és donada pel comportament prop del punt crític. En el cas d'un flux de Couette pla, en què $\mathbf{P}^v : \mathbf{P}^v = 2\gamma^2$, i si τ és proporcional a v i μ n'és independent, (7.16) ens porta a

$$p = p_{eq} - \tau v \mu \gamma^2. \quad (7.23)$$

Naturalment, la termodinàmica és incapaç de donar la forma explícita de les equacions d'estat, que han d'ésser obtingudes experimentalment o bé per mecànica estadística. La hipòtesi més simple i mínimament interessant que hom pot fer en el cas d'un fluid és prendre per a l'equació d'estat una equació de Van der Waals que, combinada amb (7.23), ens dona [180]

$$(p + \tau v \mu \gamma^2 + a v^{-2})(v - b) = RT. \quad (7.24)$$

Aquesta equació de Van der Waals generalitzada ens permet d'estudiar el comportament en el punt crític fora d'equilibri. Quan s'apliquen a (7.24) les condicions que defineixen el punt crític, $(\partial p / \partial v)_T = 0$ i $(\partial^2 p / \partial v^2)_T = 0$, obtenim per a la temperatura crítica

$$T(\gamma) = T_{cr} - 6^{-3} T_{cr} (16 \mu v_c / RT_c)^2 \gamma^2 \quad (7.25)$$

en T_{cr} és la temperatura crítica usual d'equilibri. Aquest resultat es pot comparar amb l'obtingut per Onuki i Kawasaki, mitjançant les teories del grup de renormalització [187,188], segons les quals

$$T(\gamma) = T_{cr} - 0,0832 T_{cr} (16\mu v_c/RT_c)^{0,53} \gamma^{0,53} . \quad (7.26)$$

El resultat d'aquests autors ha estat comprovat experimentalment per Beyssens *et al.* [189]. En comparar (7.25) i (7.26) veiem, d'una banda, que la nostra teoria és capaç de preveure modificacions de la temperatura crítica fora d'equilibri, que estan totalment fora de l'abast de la teoria clàssica. D'altra banda, però, la teoria analítica és incapaç de retrobar el coeficient experimental. Observem tanmateix que les equacions de dinàmica molecular d'Evans i Hanley (7.21) tampoc no porten al valor adient de l'exponent. Aquesta discrepància no pot sorprendre, ja que la nostra és una teoria de camp mitjà.

VII.5. CONCLUSIONS

La comparació amb la teoria cinètica confirma les nostres hipòtesis de partida: tant l'entropia com el flux d'entropia s'han de generalitzar per a incloure tots els fluxos dissipatius. Quant a les equacions constitutives, que són un resultat i no una hipòtesi de la nostra teoria, la comparació és més llarga i delicada, però igualment suggerent i aclaridora. Cal remarcar, però, que el concepte d'entropia de la teoria cinètica és global i no local, i que per tant l'existència d'una funció tal que la seva producció sigui localment positiva no està provada.

La teoria macroscòpica ha estat comparada també amb les expressions microscòpiques del desenvolupament de Chapman-Enskog, per Lebon [15], que obté un acord satisfactori en línies generals. Igualment, Müller [14] s'inspirà en la teoria cinètica per als primers desenvolupaments de la seva teoria.

Tot i aquestes comparacions cal tenir en compte un problema bàsic que ha sorgit recentment en la mecànica estadística de no equilibri, i que és la divergència dels coeficients de segon ordre de les equacions constitutives, tant des de la formulació de la teoria cinètica com des de la de funcions de correlació. Fins a quin punt té sentit, doncs, una comparació amb la teoria cinètica si en calcular els coeficients aquests es fan infinits? Quina serà la solució d'aquestes divergències que semblen sense realitat física? Creiem que aquests punts reforcen precisament l'interès d'una formulació fenomenològica.

CONCLUSIONS

La mecànica estadística fora d'equilibri és un dels camps més actius de la física actual. És molt convenient que una teoria microscòpica tingui una base macroscòpica amb la qual pugui comparar els seus resultats. La teoria macroscòpica indica, amb màxima economia d'esforç, quins resultats han d'ésser independents del model microscòpic particular utilitzat, i com convé orientar els experiments. Tanmateix, així com la termodinàmica d'equilibri ha complert a la perfecció aquest paper d'orientació i de síntesi de la mecànica estadística, la termodinàmica clàssica de processos irreversibles, limitada a primer ordre i a fenòmens lineals, no pot desenvolupar aquest paper, i ha estat totalment superada per les teories microscòpiques. És aquest buit, aquesta manca d'una teoria macroscòpica prou àmplia dels processos fora d'equilibri, el motor i la justificació del nostre interès en aquest camp.

La nostra teoria aporta, com hem vist, algunes consideracions noves sobre l'entropia en equilibri i fora d'equilibri. Els temps de relaxació dels fluxos dissipatius —íntimament relacionats amb els temps de col·lisió, fonamentals en tota teoria microscòpica fora d'equilibri— tenen en la nostra teoria un paper predominant, adequat, en la nostra opinió, a llur importància real.

La inclusió dels temps de relaxació en l'equació termodinàmica fonamental del sistema —de la qual hom pot obtenir tota la informació del sistema en equilibri— modifica profundament tot l'esquema termodinàmic. Aquestes modificacions es poden agrupar en tres punts principals:

1) *Equacions constitutives*: les equacions constitutives —equacions dinàmiques— del sistema superen les equacions clàssiques amb la inclusió de termes de segon ordre, tant lineals com no lineals, fonamentals en la descripció de fenòmens a freqüència prou elevada.

2) *Equacions d'estat*: les equacions d'estat inclouen la influència dels factors que poden mantenir el sistema fora d'equilibri i són aptes, doncs, per a la descripció d'estats estacionaris (equilibri o no) en general. Les equacions de la teoria clàssica, en canvi, estan limitades a estats d'equilibri.

3) *Fluctuacions de fluxos dissipatius*: els resultats clàssics de les teories de fluctuacions de fluxos dissipatius, entre ells l'important teorema de fluctuació-dissipació, una de les bases de la mecànica estadística fora d'equilibri, queden inclosos molt senzillament en la nostra teoria, la qual permet avaluar, a més, les correccions corresponents en estats estacionaris fora d'equilibri.

Les limitacions principals de la formulació actual de la teoria són:

- 1) *dinàmica exponencial*: la dinàmica dels fluxos dissipatius és un dels centres d'interès de la mecànica estadística de no equilibri. Hom sap que en general aquesta dinàmica no és una simple exponencial, sinó que és més complexa.
- 2) *desenvolupaments analítics*: els estudis microscòpics indiquen que no sempre és possible un desenvolupament de les fluctuacions termodinàmiques analític en els fluxos dissipatius.

Sembla que aquestes dues limitacions estan relacionades, i una part considerable del nostre esforç actual és dedicada a l'intent de superar-les. En el seu estat present, la nostra teoria es podria comparar, epistemològicament —i salvades les distàncies, és clar— amb les teories clàssiques de camp mitjà —Van der Waals, Weiss, Debye-Hückel, Hildebrand— de sistemes interactius. Aquestes teories ofereixen un model senzill i intel·ligible que inclou les característiques principals dels sistemes interactius —punts crítics i transicions de fase, per exemple. Tanmateix, la descripció que en donen no és totalment adequada des del punt de vista quantitatiu —per exemple, no donen els exponents crítics observats a la pràctica. Per ara, la nostra teoria és un model molt senzill que ens ensenya a relacionar i a plantejar preguntes. Encara que algunes de les qüestions tractades siguin potser exclusives del seu àmbit i no extrapolables a models més generals, poden constituir una guia d'interès en un camp encara vastament inexplorat.

El nostre treball actual progressa al llarg de dues línies. Una d'elles és d'aprofundiment en els principis bàsics de la teoria, tot limitant-nos al fluid simple. En aquesta línia, és important la connexió amb diverses teories estadístiques d'estats fora d'equilibri, i amb la teoria de fluctuacions hidrodinàmiques [147], de fenòmens crítics [148] i d'estabilitat d'aquests estats. L'altra línia és l'extensió de la teoria a d'altres sistemes, com per exemple conductors elèctrics [149,190], fluids binaris [10], medis elàstics [22,23] i fluids micropolars [150]. Finalment, la formulació relativista de la teoria [151,152,191] es pot connectar amb teories cosmològiques, on els efectes dissipatius estan rebent darrerament una gran atenció, degut a descobriments teòrics relacionats, per exemple, amb l'elevada viscositat del gas de neutrins. Recentment, hem descobert un precedent interessant d'algunes d'aquestes idees a l'obra de R.E. Nettleton [192-196].

Durant els dos darrers anys, aquest esquema teòric ha començat a despertar un interès considerable a diversos països. A Itàlia, a més dels treballs ja comentats de Bampi i Morro [81, 89, 153, 197], hom ha dut a terme treballs interessants sobre ones de xoc [198] i física de plasmes [199, 200]. A Alemanya, a més de l'obra citada de Müller [14, 24, 31, 32], Nonnenmacher [201-202] ha estudiat la influència dels termes de relaxació en la fase inicial de la descomposició espinodal. A Hongria i a Polònia, Bhattacharyya [203-204] i Sieniutycz [205] han estudiat qüestions referents a la formulació de principis variacionals en la teoria generalitzada. A Mèxic, el grup del professor García-Colín [206-208] ha treballat activament en la comparació amb la teoria cinètica. Al Canadà, Eu [209-213] treballa en teoria cinètica de gasos densos i de semiconductors, i Grmela [214] en la compatibilitat termodinàmica de l'equació d'Enskog. A Anglaterra, Simons [215] i Woods [216-217] han estudiat algunes relacions entre la teoria generalitzada i la mecànica

racional i alguns aspectes termodinàmics de la relació de dispersió de fonons. A Estats Units i Austràlia, Evans i Hanley [181-184] han presentat una teoria anàloga, basada en resultats de dinàmica molecular. A Bèlgica, Lebon [218-219] ha aprofundit en la relació de la nostra teoria amb la termodinàmica racional.

L'interès per una teoria generalitzada, a vegades connectada directament amb la nostra i a vegades per camins independents, s'estén de mica en mica. Potser d'ací a alguns anys hom en pugui començar a recollir els fruits.

REFERÈNCIES

1. J. SERRIN, *Mathematical principles of classical fluid mechanics*, Handbuch der Physik, 8/1, Flügge ed, Springer, Berlín 1959.
2. S. R. DE GROOT i P. MAZUR, *Non-equilibrium thermodynamics*, North Holland, Amsterdam, 1962.
3. I. GYARMATI, *Non-equilibrium thermodynamics*, Springer, Berlín, 1970.
4. P. GLANSDORFF i I. PRIGOGINE, *Thermodynamic theory of structure, stability and fluctuations*, Wiley, Nova York, 1971.
5. A. E. GREEN i N. LAWS, "On a global entropy production inequality", *Quart. J. Mech. Appl. Math.* **25**, (1972) 1-11.
6. A. E. GREEN i P. M. NAGHDÍ, "On continuum thermodynamics", *Arch. Rat. Mech. Anal.* **48** (1972) 352-378.
7. C. TRUESDELL, *Rational Thermodynamics*, McGraw-Hill, Nova York, 1969.
8. B. H. LAVENDA, *Thermodynamics of Irreversible Processes*, MacMillan Press, Londres 1978.
9. D. JOU, J. CASAS-VÁZQUEZ i G. LEBON, "A dynamical interpretation of second-order constitutive equations of hydrodynamics", *J. Non-Equilib. Thermodyn.* **4** (1979) 349-362.
10. G. LEBON, D. JOU i J. CASAS-VÁZQUEZ, "An extension of the local equilibrium hypothesis", *J. Phys. A* **13** (1980) 275-290.
11. J. MEIXNER, "TIP has many faces" in *Irreversible aspects of continuum mechanics and transfer of physical characteristics in moving fluids*, IUTAM Symposia Vienna 1966 (H. Parkus and L. I. Sedov, Eds) Springer, Berlín 1968.
12. W. A. DAY, *The Thermodynamics of simple materials with fading memory*, Springer, Berlín, 1972.
13. C. TRUESDELL i W. NOLL *The non-linear field theories of mechanics*, Hand, der Physik, 3/3, Flügge ed, Springer, Berlín, 1965.
14. I. MÜLLER, "Zum paradoxen der Wärmeleitungstheorie", *Z. Phys.* **198** (1967) 329-
15. G. LEBON "Derivation of generalized Fourier and Stokes-Newton equations based on the thermodynamics of irreversible processes", *Bull. Soc. Roy. Belgique, Clas. Sci.* **64** (1978) 456-472.
16. L. WALDMANN i H. VESTNER, "On the theory of boundary conditions", *Physica A* **80** (1975) 523-549.
17. I. GYARMATI "On the wave approach of thermodynamics and some problems of non-linear theories", *J. Non-Equilib. Thermodyn.* **2** (1977) 233-

18. I. MÜLLER "On the entropy inequality" *Arch. Rat. Mech. Anal.* **26** (1967) 118-141.
19. S. MACHLUP i L. ONSAGER, "Fluctuations and irreversible processes II. Systems with kinetic energy" *Phys. Rev.* **91**, 1512-1515 (1953).
20. K. HUTTER, "The foundations of thermodynamics, its basic postulates and implications. A review of modern thermodynamics" *Acta Mechanica*, **27** (1977) 1-54.
21. J. LAMBERMONT i G. LEBON, "On a generalization of the Gibbs equation for heat conduction" *Phys. Lett* **42A** (1973) 499-500.
22. G. LEBON i J. LAMBERMONT, "A consistent thermodynamic formulation of the field equations for elastic bodies removing the paradox of infinite speed of propagation of thermal signals" *J. Mécanique* (1976) 579.
23. M. KRANYS, "Hyperbolic elasticity of dissipative media and its wave propagation modes" *J. Phys. A.* **10** (1977) 189-.
24. I. MÜLLER, "Toward relativistic thermodynamics", *Arch. Rat. Mech. Anal.* **34** 259-282 (1969).
25. M. KRANYS "Kinetic derivation of nonstationary general relativistic thermodynamics", *Nuovo Cimento* **88** (1972) 417.
26. W. ISRAEL, "Non-stationary irreversible thermodynamics: a causal relativistic theory", *Annals of Physics* **100** (1976) 310-
27. W. ISRAEL i J. M. STEWART, "Transient relativistic thermodynamics and kinetic theory", *Annals of Physics* **118** (1979) 341-372.
28. C. TRUESDELL i R. A. TOUPIN, *The classical field theories*, Handbuch der Physik, 3/1, Flüge ed, Springer, Berlín, 1960.
29. S. CHAPMAN i T. G. COWLING, *The mathematical theory of non-uniform gases* (3d ed) Cambridge University Press, Cambridge, 1970.
30. D. C. B. EDELEN i J. A. MC LENNAN, "Material indifference: a principle or a convenience", *Int. J. Engn. Sci.* **11** (1973) 813-
31. I. MÜLLER, "On the frame dependence of stress and heat flux", *Arch. Rat. Mech. Anal.* **45** (1972) 241-.
32. I. MÜLLER, "On the frame dependence of electric current and heat flux in a metal", *Acta Mechanica* **24** (1976) 117-.
33. L. H. SODERHOLM, "The principle of material frame indifference and material equations of gases", *Int. J. Engn. Sci.* **14** (1976) 523-.
34. C. C. WANG "On the concept of frame indifference in continuum mechanics and in the kinetic theory of gases" *Arch. Rat. Mech. Anal.* **58** (1975) 381-.
35. C. TRUESDELL, "Correction of two errors in the kinetic theory of gases which have been used to cast unfounded doubt upon the principle of material frame indifference", *Meccanica* **11** (1976) 196-.
36. R. BALESCU *Equilibrium and non-equilibrium statistical mechanics*, Wiley, Nova York, 1975, p.432.
37. D. JOU "Generalización de algunas teorías clásicas de la termodinámica de procesos irreversibles en medios continuos con interacciones electromagnéticas", Tesi doctoral, Universitat Autònoma de Barcelona, 1978.

38. J. M. RUBÍ "Sobre la formulación termodinámica de los fluidos con estructura", Tesi doctoral, Universitat Autònoma de Barcelona, 1979.
39. M. KRANYS, "Non-Stationary thermodynamics of polarisable and magnetisable dissipative fluid media", *J. Phys. A* **13** (1980) 1075-1093.
40. J. C. MAXWELL, "On the dynamical theory of gases", *Phil. Trans. Roy. Soc. London* **157** (1867) 49.
41. C. CATTANEO, *Atti dei Seminario matematico e fisico della Università di Modena* **3** (1948) 3-21.
42. P. VERNOTTE "Les paradoxes de la théorie de l'équation de la chaleur", *Compt. Rend. Acad. Sci. Paris* **246** (1958) 3154.
43. C. CATTANEO, "Sur une forme de l'équation de la chaleur éliminant la paradoxe d'une propagation instantanée", *Compt. Rend. Acad. Sci. Paris* **247** (1958) 431.
44. M. THIERRY ANDRE-TALAMON "La propagation d'une onde thermique en milieu non-linéaire", *Compt. Rend. Acad. Sci. Paris* **269** (1969) 101-104.
45. A. V. LUIKOV, V. A. BUBNOV i A. SOLOVIEV, "On wave solutions of the heat conduction equation", *Int. J. Heat Mass Transfer* **19** (1976) 245-248.
46. V. A. BUBNOV, "Wave concepts in the theory of heat", *Int. J. Heat Mass Transfer* **19** (1976) 175-184.
47. A. V. LUIKOV *Analytical Heat Diffusion Theory*, ed. by J. P. Harnett, Academic Press, Nova York.
48. M. E. GURTIN i A. G. PIPKIN, "A general theory of heat conduction with finite wave speeds", *Arch. Rat. Mech. Anal.* **31** (1969) 113-126.
49. D. B. BOGY i P. M. NAGHDI, "On heat conduction and wave propagation in rigid solids", *J. Math. Phys.* **11** (1970) 917-923.
50. S. SIENIUTYCZ, "The variational principles of classical type for noncoupled non-stationary irreversible transport processes with convective motion and relaxation", *Int. J. Heat Mass Transfer*, **20** (1977) 1221-1231.
51. S. SIENIUTYCZ, "The wave equations for simultaneous heat and mass transfer in moving media - structure testing, time-space transformation and variational approach", *Int. J. Heat Mass Transfer* **22** (1979) 589-599.
52. B. DE FACIO, "Heat conduction model with finite signal speed", *J. Math. Phys.* **16** (1975) 971-974.
53. J. W. NUNZIATO, "On heat conduction in materials with memory", *Quart. J. Appl. Math.* **29** (1971) 187.
54. J. MEIXNER "On the linear theory of heat conduction", *Arch. Rat. Mech. Anal.* **39** (1970) 108.
55. A. NAYFEH i S. NEMAT-NASSER, "Thermoelastic waves in solids with thermal relaxation", *Acta Mechanica* **12** (1971) 53-69.
56. A. H. NAYFEH, "Propagation of thermoelastic disturbances in non-Fourier solids", *AIAA J.* **15** (1977) 957-960.
57. A. H. NAYFEH i S. NEMAT-NASSER, "Transient thermoelastic waves in a half space with thermal relaxation", *J. Appl. Math. Phys. ZAMP* **23** (1972) 50-67.
58. A. H. NAYFEH i S. NEMAT-NASSER, "Electromagneto-thermoelastic plane waves in solids with thermal relaxation" *J. Appl. Mech.* (1972) 108-113.

59. M. KRANYS "General relativistic thermodynamics with finite transport velocity of interaction in matter", *Nuovo Cimento* **50 B** (1967) 48-.
60. E. L. ROETMAN, "Heat conduction with finite signal time", *Int. J. Engn. Sci.* **13** (1975) 699.
61. P. HAVAS i R. J. SWENSON, "Relativistic nonequilibrium thermodynamics of fluids", *Phys. Rev.* (no publicat).
62. R. J. SWENSON, "Heat conduction -finite or infinite propagation", *J. Non-Equilib. Thermodyn.* **3** (1978) 39-48.
63. M. CARRASSI, "Linear heat equations from kinetic theory", *Nuovo Cimento* **46 B** (1978) 363-379.
64. I. MÜLLER, "The coldness, a universal function of thermoelastic bodies", *Arch. Rat. Mech. Anal.* **41** (1971) 319-332.
65. K. A. LINDSAY i B. STRAUGHAN, "Acceleration waves and second sound in a perfect fluid" *Arch. Rat. Mech. Anal.* **68** (1978) 53-92.
66. K. A. LINDSAY i B. STRAUGHAN, "Temperature waves in a rigid heat conductor", *J. Appl. Math. Phys. ZAMP* **27** (1976) 653-662.
67. A. E. GREEN, "A note on linear thermoelasticity", *Mathematica* **19** (1972) 69-75.
68. A. E. GREEN i K. A. LINDSAY, "Thermoelasticity", *Int. J. Engn. Sci.* **16** (1978) 139-145.
69. J. IGNACZAK, "Decomposition theorem for thermoelasticity with finite wave speeds", *J. Thermal Stresses*, **1** (1978) 41-52.
70. H. E. WILHELM i S. H. CHOI, "Nonlinear hyperbolic theory of thermal waves in metals", *J. Chem. Phys.* **63** (1975) 2119-2123.
71. S. H. CHOI i H. E. WILHELM, "Similarity transformations for explosions in two-component plasmas with thermal energy and heat-flux relaxation", *Phys. Rev. A* **14** (1967) 1825-1834.
72. H. E. WILHELM i S. H. CHOI, "Similarity analysis of magnetohydrodynamic flows with viscous stress relaxation", *Phys. Rev. A* **16** (1977) 2135-2142.
73. M. CHESTER "Second sound in solids" *Phys. Rev.* **131** (1963) 2013-2015.
74. J. CASAS-VÁZQUEZ, i D. JOU, "On a phenomenological non-equilibrium entropy for a class of rigid heat conductors", *J. Phys. A* **14** (1981) 1225-1231.
75. V. NARAYANAMURTI i R. C. DYNES, "Observation of second sound in bismuth", *Phys. Rev. Lett.* **28** (1972) 1461-1464.
76. C. C. ACKERMAN "Second sound in solid Helium 3", *Phys. Rev. Lett.* **22** (1969) 764-766.
77. S. J. ROGER "Transport of heat and approach to second sound in some isotropically pure Alkali-Halide Crystals", *Phys. Rev. B* **3** (1971) 1440-1457.
78. G. H. WANNIER, *Statistical Physics*, Wiley, Nova York, 1966.
79. D. JOU i J. M. RUBÍ, "On a transformation which leaves invariant the entropy production", *J. Non-Equilib. Thermodyn.* **5** (1980) 125-128.
80. P. CALVINI i M. CARRASSI, "Some considerations about the experimental verification of the principle of material frame indifference" *Nuovo Cim.* **47 B** (1978) 121-134.

81. F. BAMPI, D. JOU i A. MORRO, "Two continuum approaches to a wavelength dependent description of thermal conduction", *Physical A* **107** (1981) 393-403.
82. D. JOU i C. PÉREZ-GARCÍA, "On a Ginzburg-Landau constitutive equation for the evolution and the fluctuations of the heat flux", *Physical A* **104** (1980) 320-342.
83. M. LANCE, J. N. GENCE i J. BATAILLE, "Sur la forme du flux d'entropie", *Int. J. Heat Mass Transfer* **20** (1977) 725.
84. F. B. HAGEDORN, "Slisbee-limit critical currents in 1700 A film of tin", *Phys. Rev. Lett.* **12**, (1964) 322-324.
85. R. J. VON GUTFELD i A. H. NETHERCOT, Jr. "Heat pulses in quartz and sapphire at low temperatures", *Phys. Rev. Lett.* **12** (1964) 641-643.
86. H. E. JACKSON i C. T. WALKER, "Thermal conductivity, second sound and phonon-phonon interactions in NaF", *Phys. Rev. B* **3** (1971) 1428-1439.
87. M. CHESTER, "High-frequency thermometry", *Phys. Rev.* **145** (1966) 76-80.
88. W. E. BRON, "Spectroscopy of high frequency phonons", *Rep. Prog. in Phys.* **43** (1980) 301-352.
89. F. BAMPI i A. MORRO, "Viscous fluids with hidden variables and hyperbolic systems", *Wave Motion* **2** (1980) 153-158.
90. M. CARRASSI i A. MORRO, "A modified Navier-Stokes equation and its consequences on sound dispersion", *Nuovo Cimento* **9B** (1972) 321-343.
91. M. CARRASSI i A. MORRO, "Some remarks about dispersion and absorption of sound in monatomic rarefied gases", *Nuovo Cimento* **13B** (1973) 281-299.
92. J. D. FOCH i G. W. FORD, "The dispersion of sound in monatomic gases", in *Studies in Statistical Mechanics*, vol. 5, Amsterdam, 1970.
93. M. GREENSPAN, *Journal Acoust. Soc. Amer.* **28** (1956) 644; **31** (1959) 155.
94. E. MEYER i G. SESSLER, *Zeits. f. Phys.* **149** (1957) 15.
95. D. JOU, J. M. RUBÍ i J. CASAS-VÁZQUEZ, "A generalised Gibbs equation for second-order fluids", *J. Phys. A* **12** (1979) 2515-2520.
96. G. ASTARITA i G. MARRUCCI, *Principles of Non-Newtonian Fluid Mechanics* McGraw-Hill, Nova York, 1974.
97. B. D. COLEMAN, H. MARKOVITZ i W. NOLL, *Viscometer flows of non-Newtonian Fluids*, Springer Tracts on Natural Philosophy, Berlín, Springer, 1966.
98. J. E. DUNN i R. L. FOSDICK, "Thermodynamics, stability and boundedness of fluids of complexity 2 and fluids of second grade", *Arch. Rat. Mech. Anal.* **56** (1974) 191-252.
99. J. C. MAXWELL, "On Stresses in rarefied gases arising from inequalities of temperature", *Phil. Trans. Roy. Soc. I*, 1879.
100. T. RISTE, *Fluctuations, Instabilities and Phase Transitions*, Plenum Press, Nova York, 1975.
101. D. FORSTER, *Hydrodynamic Fluctuations, Broken Symmetry and Correlation Functions*, W. A. Benjamin, Reading, Massachussets, 1975.
102. L. GARRIDO, P. SEGLAR i P. J. SHEPHERD, *Stochastic Processes in*

- Non-Equilibrium Systems*, Sitges International School on Statistical Mechanics, Springer, Berlín, 1978.
103. E. W. MONTROLL i J. L. LEBOWITZ, (eds) *Fluctuation Phenomena*, North-Holland, Amsterdam, 1979.
 104. D. JOU i J. M. RUBÍ, "Heat fluctuations and a generalized Gibbs equation" *Phys. Lett.* 72A (1979) 78-80.
 105. D. JOU, J. M. RUBÍ and J. CASAS-VÁZQUEZ, "Fluctuations of dissipative fluxes in extended irreversible thermodynamics" *Physica* 101A (1980) 588-598.
 106. D. JOU i J. CASAS-VÁZQUEZ, "Fluctuations of dissipative fluxes and the Onsager-Machlup function", *J. Non-Equilib. Thermodyn.* 5 (1980) 91-102.
 107. L. LANDAU i E. LIFSHITZ, *Physique Statistique*, MIR, Moscou, 1967.
 108. R. KUBO, "The fluctuation-dissipation theorem", *Rep. Progr. in Phys.* 24 (1966) 255.
 109. L. ONSAGER, "Reciprocal relations of irreversible processes", *Phys. Rev.* 37 (1931) 405; 38 (1931) 2265.
 110. L. LANDAU i E. LIFSHITZ, *Mécanique des Fluides*, MIR, Moscou, 1971.
 111. R. F. FOX i G. UHLENBECK, "Contribution to non-equilibrium thermodynamics", *Phys. Fluids* 13 (1970) 1893; 13 (1970) 2881.
 112. M. BIXON i R. ZWANZIG, "Boltzmann-Langevin equation and hydrodynamic fluctuations", *Phys. Rev.* 187 (1969) 267-272.
 113. J. LOGAN i M. KAC, "Fluctuations and the Boltzmann equation", *Phys. Rev. A* 13 (1976) 458.
 114. M. TOKUYAMA i H. MORI, "Statistical-Mechanical theory of the Boltzmann equation", *Progr. Theoret. Phys.* 56 (1976) 1073-1092.
 115. A. MALEK-MANSOUR, L. BRENIG i W. HORSTHEMKE, "A stochastic approach to the kinetic theory of gases", *Physica* 88A (1977) 407-425.
 116. J. KEIZER, "A theory of spontaneous fluctuations in macroscopic systems" *J. Chem. Phys.* 63 (1975) 398-403.
 117. J. KEIZER, "Dissipation and fluctuations in nonequilibrium thermodynamics", *J. Chem Phys.* 64 (1976) 1679-1687.
 118. J. KEIZER, "A theory of spontaneous fluctuations in viscous fluids far from equilibrium", *Phys. Fluids*, 21 (1978) 198-208.
 119. J. M. SANCHO i M. SAN MIGUEL, "External non-white noise and nonequilibrium phase transitions", *Z. Physik B* 36 (1980) 357-364.
 120. M. O. HONGLER, "Exact time-dependent probability density for a non-linear non-markovian stochastic process", *Helvet Phys. Acta* 52 (1979) 280-7.
 121. R. F. FOX, "Gaussian stochastic processes in physics", *Phys. Reports* 48 (1978) 179-283.
 122. L. ONSAGER i S. MACHLUP, "Fluctuations and irreversible processes" *Phys. Rev.* 91 (1953) 1505.
 123. L. TISZA i I. MANNING, "Fluctuations and irreversible thermodynamics" *Phys. Rev.* 105 (1957) 1695.
 124. R. GRAHAM, "Macroscopic theory of fluctuations and instabilities in optics and hydrodynamics" (ref. 100).

125. B. H. LAVENDA, "Path-integral formulation of non-equilibrium statistical mechanics" *Rivista Nuovo Cimento* **7** (1977) 229.
126. D. DURR i A. BACH, "The Onsager-Machlup function as a Lagrangian for the most probable path of a diffusion process", *Commun. Math. Physics* **60** (1978) 153.
127. H. GRABERT i M. S. GREEN, "Fluctuations and non-linear irreversible processes" *Phys. Rev. A* **19** (1979) 1747.
128. D. JOU, J. E. LLEBOT i J. CASAS-VÁZQUEZ, "On the slow and fast components of thermal fluctuations", *Phys. Rev. A* **109** (1981) 208-220.
129. J. KEIZER, "Thermodynamics of non-equilibrium processes" in *Pattern Formation and Pattern Recognition*, H. Haken ed, Springer, Berlín, 1979.
130. R. GRAHAM, "Generalized thermodynamic potential for convection instability", *Phys. Rev. Lett.* **31** (1978) 1479-1482.
131. E. JAHNIG i P. H. RICHTER, "Fluctuations in spatially homogeneous chemical steady states", *J. Chem. Phys.* **64** (1976) 4645.
132. G. LEBON i J. CASAS-VÁZQUEZ, "On the stability conditions for heat conduction with finite wave speed" *Phys. Lett.* **55A** (1976) 393-394.
133. I. PROCACCIA, D. RONIS i I. OPPENHEIM, "Light scattering from non-equilibrium stationary states: the implication of broken time-reversal symmetry", *Phys. Rev. Lett.* **42** (1979) 287-291.
134. R. VOSS, i J. CLARKE, "Flicker 1/f noise: equilibrium temperature and resistance fluctuations", *Phys. Rev. B* **13** (1976) 556-573.
135. A. VAN DER ZIEL, "Flicker noise in electronic devices", *Adv. Electr. and Electr. Phys.* **49** (1979) 225-297.
136. T. G. M. KLEIPENNING, "Temperature fluctuations and 1/f noise in semiconductors and metals", *Physica* **48 B** (1976) 353-361.
137. M. B. KETCHEN i J. CLARKE, "Temperature fluctuations in freely suspended films at the superconducting transition", *Phys. Rev. B* **17** (1978) 114-121.
138. H. SATO, "Theory of temperature fluctuations and 1/f noise", *J. Phys. Soc. Japan* **44** (1978) 49-53; "Note on temperature fluctuations as an origin of 1/f noise in metals", *Physica* **97 B** (1979) 194-198.
139. A. Z. AKCASU i E. DANIELS, "Fluctuation analysis in simple fluids" *Phys. Rev. A* **2** (1970) 962-975.
140. H. GRAD, *Principles of the Kinetic Theory of Gases*, Handbuch der Physik, **12**, Flugge ed, Springer, Berlín, 1958.
141. P. RESIBOIS i M. DE LEENER, *Classical Kinetic Theory of Fluids*, Wiley, Nova York, 1977.
142. B. C. EU, "Kinetic Theory of Dense Fluids", *Annals of Phys.* **118** (1979), 187-229; **118** (1979) 230-245; **120** (1979) 423-455.
143. B. C. EU, "Kinetic Theory of Dense Fluids IV. Entropy balance and irreversible thermodynamics", *Annals of Physics*, **120** (1979) 456-470.
144. B. C. EU, "The generalized moment method for transport phenomena in dense fluids", *J. Chem. Phys.* **71** (1979) 4832-4843.
145. B. C. EU, comunicació privada.

146. J. W. DUFTY i J. A. McLENNAN, "Persistent correlations in diffusion", *Phys. Rev. A* **9** (1974) 1256-1272.
147. J. M. RUBÍ i D. JOU, "A Fokker-Planck equation for the fluctuations of the heat flux", *J. Phys. A* **13** (1980) L175-L177.
148. C. PÉREZ-GARCÍA i D. JOU, "On heat fluctuations near a critical point", *Phys. Lett. A* **75** (1980) 469-470.
149. D. JOU i J. E. LLEBOT, "Electric current fluctuations in extended irreversible thermodynamics", *J. Phys. A* **13** (1980) L47, L49.
150. J. M. RUBÍ i J. CASAS-VÁZQUEZ, "Thermodynamical aspects of micropolar fluids. A non-linear approach", *J. Non-Equilib. Thermodyn.* **5** (1980) 155-164.
151. D. PAVON, D. JOU i J. CASAS-VÁZQUEZ, "Heat conduction in relativistic extended thermodynamics", *J. Phys. A* **13** (1980) L77-L79.
152. D. PAVON, D. JOU i J. CASAS-VÁZQUEZ, "Electric conduction in relativistic extended thermodynamics", *J. Non-Equilib. Thermodyn.* **5** (1980) 191-194.
153. D. JOU, F. BAMPI i A. MORRO, "A thermodynamic description of ultrasonic attenuation in metals", *J. Non-Equilib. Thermodyn.* **7** (1982) 201-212.
154. T. M. RICE i L. J. SHAM, "Ultrasonic attenuation due to electron-phonon interaction in potassium", *Phys. Rev. B* **1** (1970) 4546-.
155. J. R. PEPPERLEY, "Ultrasonic anomalies in simple metals due to backward scattering of conduction electrons", *Phys. Rev. Lett.* **31** (1973) 886-.
156. W. P. MASON, "Ultrasonic attenuation due to lattice-electron interaction in normal conducting metals", *Phys. Rev.* **97** (1955) 557.
157. R. W. MORSE, "Ultrasonic attenuation in metals by electron relaxation", *Phys. Rev.* **97** (1955) 1716.
158. L. H. HALL, "Ultrasonic attenuation in metals in the fluid-dynamic approximation" *Phys. Rev.* **136** (1964) 1136.
159. M. S. STEINBERG, "Ultrasonic attenuation and dispersion in metals at low temperatures" *Phys. Rev.* **111** (1958) 425.
160. A. B. PIPPARD, "Ultrasonic attenuation in metals", *Phil. Mag.* **46** (1955) 1104.
161. J. M. ZIMAN, *Electrons and Phonons*, Clarendon Press, Oxford, 1979 p. 218.
162. D. JOU, J. E. LLEBOT i J. CASAS-VÁZQUEZ, "Irreversible-thermodynamic approach to non-equilibrium heat fluctuations", *Phys. Rev. A* **25** (1982) 508-518.
163. D. JOU, J. E. LLEBOT i J. CASAS-VÁZQUEZ, "Thermodynamic aspects of nonequilibrium current fluctuations", *Phys. Rev. A* **25** (1982) 3277-3290.
164. D. JOU i T. CARETA, "Nonequilibrium hydrodynamic fluctuations and a generalised entropy", *J. Phys. A* **15** (1982) 3195-3208.
165. D. PAVON, D. JOU i J. CASAS-VÁZQUEZ, "Equilibrium and nonequilibrium fluctuations in relativistic fluids", *J. Phys. A* **16** (1983) 775-782.
166. B. N. MILLER i P. M. LARSON, "Heat flow in a linear harmonic chain. An information-theoretical approach to nonequilibrium stationary states", *Phys. Rev. A* **20** (1979) 1717.

167. D. N. ZUBAREV, *Nonequilibrium statistical mechanics*, Consultants Bureau, Londres, 1974.
168. B. ROBERTSON, "Equations of motion in nonequilibrium statistical mechanics", *Phys. Rev.* **160** (1967) 175-183.
169. A. M. S. TREMBLAY, B. PATTON, P. C. MARTIN i F. P. MALDAGUE, "Microscopic calculation of the nonlinear current fluctuations of a metallic resistor: the problem of heating in perturbation theory", *Phys. Rev. A* **19** (1979) 1721-1740.
170. A. M. S. TREMBLAY i F. VIDAL, "Fluctuations in dissipative steady states of thin metallic films", *Phys. Rev. B* **25** (1982) 7562-7576.
171. S. V. GANTSEVICH, V. L. GUREVITCH i R. KATILIUS, "Nonequilibrium fluctuations in an electric gas", *Riv. Nuovo Cim.* **7** (1980) 1-87.
172. S. R. DE GROOT, W. A. VAN LEEUWEN i CH. VAN WEERT, *Relativistic kinetic theory: principles and applications*, North Holland, Amsterdam, 1980.
173. J. M. STEWART, *Nonequilibrium relativistic kinetic theory*, Springer, Nova York, 1971.
174. X. FUSTERO i D. PAVÓN, "Relaxation terms and entropy production in a cosmological model", *Lett. Nuovo Cimento* **35** (1982) 427-432.
175. L. S. GARCÍA-COLÍN i G. J. FUENTES-MARTÍNEZ, "A kinetic derivation of extended irreversible thermodynamics", *J. Stat. Phys.* **29** (1982) 387-396.
176. D. JOU i J. CASAS-VÁZQUEZ, "Equilibrium third moments and nonequilibrium second moments of fluctuations of dissipative fluxes", *J. Non-Equilib. Thermodyn.* **8** (1983) 127-142.
177. J. R. DORFMANN, "Advances and challenges in the kinetic theory of gases", *Physica* **106A** (1981) 77-101.
178. C. PÉREZ-GARCÍA i D. JOU, "On non-equilibrium corrections to the thermodynamic variables in a fluid under shear", *J. Non-Equilib. Thermodyn.* **7** (1982) 191-200.
179. C. PÉREZ-GARCÍA, i D. JOU, "Generalized thermodynamic stability of systems under shear", *Phys. Lett.* **95A** (1983) 23-25.
180. D. JOU i C. PÉREZ-GARCÍA, "A generalized Van der Waals equation for nonequilibrium fluids", *Phys. Rev. A* **28** (1983) 2541-2544.
181. D. J. EVANS i O. WATTS, "Shear-dependent viscosity in simple fluids", *Chem. Phys.* **48** (1980) 321.
182. D. J. EVANS i H. J. M. HANLEY, "A thermodynamics of steady homogeneous shear flows", *Phys. Lett.* **80A** (1980) 175.
183. D. J. EVANS, "Rheological properties of simple fluids by computer simulation", *Phys. Rev. A* **23** (1981) 1988.
184. H. J. M. HANLEY i D. J. EVANS, "A thermodynamics for a system under shear", *J. Chem. Phys.* **76** (1982) 3225-3232.
185. R. ZWANZIG, "Nonlinear shear viscosity of a gas", *J. Chem. Phys.* **71** (1979) 4416.
186. T. NAITOH i S. ONO, "The shear viscosity of a hard-sphere fluid via

- nonequilibrium and equilibrium molecular dynamics", *J. Chem. Phys.* **70** (1979) 4515.
187. A. ONUKI i K. KAWASAKI, "Nonequilibrium steady state of critical fluids under shear flow: a renormalization-group approach", *Ann. Phys. N. Y.* **121** (1979) 456-528.
 188. A. ONUKI, K. YAMAKAZI i K. KAWASAKI, "Light scattering by critical fluids under shear flow", *Ann. Phys. N. Y.* **131** (1981) 217-242.
 189. D. BEYSSENS, M. GBAMADASSI i L. BOYER, "Light-scattering study of a critical mixture with shear flow", *Phys. Rev. Lett.* **43** (1979) 1253-2256.
 190. J. E. LLEBOT, D. JOU i J. CASAS-VÁZQUEZ, "A thermodynamic approach to heat and electric conduction in solids", *Physica A* **121 A** (1983) 552-562.
 191. D. PAVÓN, D. JOU i J. CASAS-VÁZQUEZ, "On a covariant formulation of dissipative phenomena", *Ann. Inst. Henri Poincaré A* **36** (1982) 79-88.
 192. R. E. NETTLETON, "Relaxation theory of thermal conduction in liquids" *Phys. of Fluids* **3** (1960) 216-225.
 193. R. E. NETTLETON, "Thermodynamics of viscoelasticity of liquids" *Phys of Fluids*, **2** (1959) 256-263.
 194. R. E. NETTLETON, "Thermodynamics of transport processes in liquids", *Trans. Soc. Rheology* **III** (1959) 95-99.
 195. R. E. NETTLETON, "Density fluctuations and heat conduction in a pure liquid", *Phys. of Fluids* **4** (1961) 74-84.
 196. R. E. NETTLETON, "Irreversible processes in liquids and the density matrix: monatomic molecules", *Phys. of Fluids* **5** (1962) 687-700.
 197. F. BAMPI i A. MORRO, "Nonstationary thermodynamics and wave propagation in heat conducting viscous fluids", *J. Phys. A* **14** (1981) 631-638.
 198. A. M. ANILE i A. MAJORANA, "Shock structure for heat conducting and viscid fluids", *Meccanica* **16** (1981) 149-156.
 199. M. TESSAROTTO, "Nonstationary irreversible thermodynamics of a quiescent collisional magnetoplasma", *Nuovo Cimento* **69 B** (1982) 257-282.
 200. F. BAMPI i A. MORRO, "Dissipative effects and waves in magnetofluid-dynamics", *J. Non-Equilib. Thermodyn.* **6** (1981) 1-14.
 201. T. F. NONNENMACHER, "On the derivation of second-order hydrodynamic equations", *J. Non-Equilib. Thermodyn.* **5** (1980) 361-378.
 202. M. D. ARTHUR i T. F. NONNENMACHER, "Dispersion relations of hyperbolic transport equations and applications to the problem of spinodal phase separation", *J. Non-Equilib. Thermodyn.* **6** (1981) 259-272.
 203. D. K. BHATTACHARYA, "A variational principle for thermodynamical waves", *Ann. Phys. Berlin* **39** (1982) 325-332.
 204. D. K. BHATTACHARYA, "On the problem of evolution criterion for thermodynamical waves", *Acta Mechanica* **47** (1983) 87-94.
 205. S. SIENIUTYCZ, "The thermodynamic stability of coupled heat and mass transfer described by linear wave equations", *Chem. Eng. Sci.* **36** (1981) 621-624.
 206. L. S. GARCÍA-COLÍN i J. A. ROBLES-DOMÍNGUEZ, "Phenomenological

- derivation of the Burnett and higher-order hydrodynamic equations', *KINAM* **2** (1980) 407-413.
207. L. S. GARCÍA-COLÍN i M. LÓPEZ DE HARO, "The Burnett equations in extended irreversible thermodynamics", *J. Non-Equilib. Thermodyn.* **7** (1982) 95-104.
208. R. M. VELASCO i L. S. GARCÍA-COLÍN, A derivation of the constitutive equations for nonequilibrium stationary states from extended irreversible thermodynamics", *J. Phys. A* **15** (1982) 1675-1681.
209. B. C. EU, "A modified moment method and irreversible thermodynamics", *J. Chem. Phys.* **73** (1980) 2958-2969.
210. B. C. EU, "The modified moment method, irreversible thermodynamics and the nonlinear viscosity of a dense fluid", *J. Chem. Phys.* **74** (1981) 6362-6372.
211. B. C. EU, "Nonlinear transport processes in gases", *J. Chem. Phys.* **74** (1981) 3006-3015.
212. B. C. EU i Y. OKAMURA, "Theory of nonlinear transport processes and irreversible thermodynamics in multicomponent dense fluids", *J. Chem. Phys.* **74** (1981) 4663-4674.
213. B. C. EU, "Nonlinear transport processes and irreversible thermodynamics of a mixture of ionized and neutral gases subject to an electric field", *J. Chem. Phys.* **76** (1981) 2618-2631.
214. M. GRMELA i P. CARREAU, "Generalized hydrodynamical equations obeying the entropy principle", *Rheologica Acta* **21** (1982) 1-14.
215. S. SIMONS, "On the definition of nonequilibrium entropy", *J. Phys. A* **15** (1982) L43-L45.
216. L. C. WOODS, "On the thermodynamics of nonlinear constitutive relations in gasdynamics", *J. Fluid Mechan.* **101** (1980) 225-242.
217. L. C. WOODS, "On the local form of the second law of thermodynamics in continuum mechanics", *Quart. J. Appl. Math.* **39** (1981) 119-126.
218. G. LEBON i D. JOU, "A nonclassical thermodynamic description of heat conducting viscous fluids", *J. Chem. Phys.* **77** (1982) 970-978.
219. G. LEBON, J. CASAS-VÁZQUEZ i D. JOU, "On the definition of nonequilibrium entropy", *J. Phys. A* **15** (1982) L565-L567.

TAULA

INTRODUCCIÓ	7
I.— TEORIA CLÀSSICA DE LA TERMODINÀMICA DE PROCESSOS IRREVERSIBLES.	11
I.1.— Introducció	11
I.2.— Equacions de balanç de massa, moment i energia	11
I.3.— Equació de balanç d'entropia	13
I.4.— Equacions constitutives	14
I.5.— Limitacions de la teoria clàssica	15
II.— EXTENSIÓ DE LA TERMODINÀMICA DE PROCESSOS IRREVERSIBLES.	17
II.1.— Introducció	17
II.2.— Equació de Gibbs generalitzada	17
II.3.— Flux d'entropia generalitzat	19
II.4.— Producció d'entropia	20
II.5.— Equacions d'evolució dels fluxos dissipatius	22
II.6.— Conclusions	24
III.— CONDUCCIÓ DE LA CALOR	25
III.1.— Introducció	25
III.2.— Conducció hiperbòlica de la calor	25
III.3.— Alguns models semiempírics i teòrics per al temps de relaxació	28
III.4.— Propagació de la calor en un cilindre giratori	30
III.5.— Teoria no local de la conducció de la calor	31
III.6.— Aplicació de la teoria no local: termometria d'alta freqüència	32
IV.— PROPAGACIÓ DEL SO EN GASOS MONOATÒMICS I EN METALLS	37
IV.1.— Introducció	37
IV.2.— Teoria clàssica de les ones acústiques	37
IV.3.— Teoria de les ones acústiques amb les equacions constitutives generalitzades	40
IV.4.— Comparació amb mesures experimentals	42
IV.5.— Atenuació d'ultrasons en metalls	45

V.—	FLUIDS DE SEGON ORDRE	49
V.1.—	Introducció	49
V.2.—	L'equació de Gibbs generalitzada i l'equació constitutiva.	49
V.3.—	L'equació constitutiva dels fluids de segon ordre	51
VI.—	COMPONENTS RÀPIDS I LENTS DE LES FLUCTUACIONS HIDRO-DINÀMIQUES	53
VI.1.—	Introducció	53
VI.2.—	Fluctuacions ràpides en equilibri. Hipòtesi d'Einstein	53
VI.3.—	Fluctuacions ràpides en equilibri. Formulació d'Onsager-Machlup	58
VI.4.—	Fluctuacions ràpides fora d'equilibri	61
VI.5.—	Components lents de les fluctuacions en equilibri	63
VI.6.—	Aplicacions a diversos sistemes.	65
VII.—	COMPARACIÓ AMB LA TEORIA CINÈTICA DELS GASOS	73
VII.1.—	Introducció	73
VII.2.—	Comparació amb el desenvolupament de tretze moments de la teoria cinètica.	73
VII.3.—	Comparació amb la teoria cinètica de fluids densos	76
VII.4.—	Comparació amb la dinàmica molecular	77
VII.5.—	Conclusions	80
	CONCLUSIONS	81
	REFERÈNCIES	85

**ACABAT D'IMPRIMIR
A ROMARGRAF, S.A.,
DE L'HOSPITALET DE LLOBREGAT
EL DIA 21 DE DESEMBRE DE 1984**

