

TERMODINÀMICA DE PROCESSOS IRREVERSIBLES: MÉS ENLLÀ DE L'EQUILIBRI LOCAL

DAVID JOU

Membre de la Secció de Ciències i Tecnologia de l'Institut d'Estudis Catalans
Professor de la Universitat Autònoma de Barcelona

SUMMARY

A short introduction to the main hypotheses, equations and aims of extended irreversible thermodynamics is provided, and some of the most compelling open problems in the theory are examined. The presentation outlines the conceptually important features of the theory, rather than its specific details.

1. INTRODUCCIÓ

La branca més activa de la termodinàmica de processos irreversibles durant els darrers quinze anys ha estat, indubtablement, l'extensió de la termodinàmica de processos irreversibles coneguda en la literatura com termodinàmica irreversible estesa o *extended irreversible thermodynamics* (EIT). Cinc articles recents de posada a punt [1-5] recullen en llur bibliografia més de 400 articles sobre aquest tema durant el període esmentat; diversos congressos internacionals [6-8] han dedicat una part substancial de llur atenció a aquesta teoria; recentment, han aparegut quatre llibres [9-12] sobre aquesta extensió de la termodinàmica. Incidentalment, ja que commemorem el número cent dels Arxius de la Secció de Ciències, resulta adient observar que el primer llibre sobre aquesta teoria aparegué precisament en aquesta col·lecció, l'any 1984 [13]. Donada l'atenció que la teoria suscita actualment, pot tenir un cert interès presentar de forma breu i introductòria les seves principals idees i objectius.

Essencialment, la termodinàmica irreversible estesa (EIT) es caracteritza per:

- La inclusió dels fluxos dissipatius (flux de calor, de difusió, d'electricitat, pressió viscosa...) en el conjunt de variables independents bàsiques de la descripció dels sistemes fora de l'equilibri.

- La utilització d'una funció termodinàmica, habitualment una entropia generalitzada, que inclou els fluxos com a variables, a més de les variables usuals de la termodinàmica de l'equilibri.
- L'interès a obtenir equacions d'evolució per als fluxos dissipatius que siguin compatibles amb la segona llei de la termodinàmica formulada en termes de l'entropia generalitzada i que duguin a sistemes d'equacions d'evolució hiperbòliques amb velocitats de propagació finites.

Els mètodes utilitzats pels grups de recerca per a dur a terme aquest programa difereixen de grup en grup. Alguns generalitzen els mètodes de la teoria clàssica de no equilibri [14-15]; d'altres prefereixen emprar els mètodes de la termodinàmica racional [16]; d'altres, encara, prenen com a base la teoria cinètica dels gasos o d'altres models microscòpics. Les diverses formulacions tenen, però, força punts de confluència, i de mica en mica van teixint una teoria cada vegada més global i extensa.

2. POSTULATS, MOTIVACIONS, OBJECTIUS

La hidrodinàmica clàssica és una combinació de mecànica i termodinàmica. D'acord amb la mecànica clàssica, per a descriure l'evolució d'una partícula cal, a més d'una expressió de les forces que actuen sobre ella en els diversos punts de l'espai, la seva posició i la seva velocitat inicials. Segons la termodinàmica clàssica, la descripció d'un fluid unicomponent exigeix dues variables, com per exemple l'energia interna i el volum, per a una quantitat donada de substància. La teoria clàssica de la hidrodinàmica combina aquestes dues informacions i demana, per a descriure l'estat del fluid, el coneixement de cinc variables (dues variables termodinàmiques, i les tres components de la velocitat), a cada punt.

Cadascuna d'aquestes variables està relacionada amb equacions de balanç ben conegudes, que són conseqüència de lleis de conservació molt generals: les de la massa, el moment lineal i l'energia. Aquestes equacions són, respectivament

$$\rho \dot{v} = \nabla \cdot v \quad (1)$$

$$\rho \dot{v} = - \nabla \cdot P + \rho F \quad (2)$$

$$\rho \dot{u} = - \nabla \cdot q - P : \nabla v \quad (3)$$

amb ρ la densitat de massa (que és el recíproc del volum específic v), P el tensor de pressions, F la força externa per unitat de massa i q el flux de calor. El tensor de pressions s'acostuma a desglossar en una part d'equilibri, relacionada amb la pressió hidrostàtica p , i una part de no equilibri, o pressió viscosa, segons la relació

$$\mathbf{P} = p\mathbf{U} + \mathbf{P}^v \quad (4)$$

on \mathbf{U} és el tensor unitat. Ací, per tal de simplificar, suposarem que \mathbf{P}^v és simètric i de traça nul·la, com en els gasos ideals, tot i que en general aquesta aproximació no és certa i cal considerar tant la pressió viscosa de volum com la part antisimètrica del tensor de pressions.

La característica més rellevant del sistema d'equacions (1)-(4) és que no constitueix un sistema complet, ja que hi apareixen algunes variables, com \mathbf{q} i \mathbf{P}^v , anomenades genèricament fluxos dissipatius, que no estan directament relacionades amb les variables bàsiques u (energia interna específica), v (volum específic) i \mathbf{v} (velocitat baricèntrica). En canvi, la pressió p i la temperatura absoluta T estan relacionades amb u i v mitjançant les equacions termodinàmiques d'estat. Per a cloure aquest sistema d'equacions, podem prendre dos camins:

- En la teoria clàssica, basada en la hipòtesi de l'equilibri local, que suposa que l'equació termodinàmica fonamental que conté tota la informació termodinàmica del sistema en equilibri continua essent vàlida localment a cada punt, \mathbf{q} i \mathbf{P}^v s'expressen en funció dels gradients de les variables fonamentals com

$$\mathbf{q} = -\lambda \nabla T \quad (5)$$

$$\mathbf{P}^v = -2\eta \tilde{\nabla} \quad (6)$$

on T és la temperatura absoluta, $\tilde{\nabla}$ la part simètrica i de traça nul·la del gradient de velocitats, i λ i η la conductivitat tèrmica i la viscositat tangencial, respectivament. Aquestes lleis es coneixen com a llei de Fourier i llei de Newton-Stokes, respectivament.

- Un altre punt de vista, el de la termodinàmica irreversible estesa, consisteix a considerar \mathbf{q} i \mathbf{P}^v com a variables independents i a tractar d'esbrinar llurs equacions d'evolució. Els exemples més simples d'aquestes lleis d'evolució són

$$\tau_1 \dot{\mathbf{q}} + \mathbf{q} = -\lambda \nabla T \quad (7)$$

$$\tau_2 \dot{\mathbf{P}}^v + \mathbf{P}^v = -2\eta \tilde{\nabla} \quad (8)$$

Aquestes equacions generalitzen les lleis anteriors (5) i (6) tot incorporant-hi termes de relaxació, caracteritzats pels temps de relaxació τ_1 i τ_2 .

El sistema d'equacions (1)-(4), juntament amb (5)-(6) o amb (7)-(8), constitueix un sistema complet d'equacions. Tanmateix, els punts de vista de (5)-(6) i de (7)-(8) són conceptualment molt diferents, de manera que val la pena estudiar-ne amb detall les conseqüències respectives. La diferència més impor-

tant entre el conjunt d'equacions que s'obtenen en emprar (7)-(8) respecte de les que s'obtenen en emprar (5)-(6) és que les primeres duen a velocitats finites de propagació dels impulsos tèrmics i viscosos, metre que amb les equacions (5)-(6) aquestes velocitats de propagació divergeixen.

Tant des del punt de vista conceptual com de l'experimental, les equacions amb velocitat finita són més satisfactòries que les que duen a velocitats infinites. De fet, els termes relaxacionals són especialment rellevants bé quan els processos són ràpids o bé quan els temps de relaxació són llargs. Alguns exemples de fenòmens ràpids són

- la propagació d'ultrasons i la dispersió de llum en gasos
- la dispersió de neutrons en líquids
- les explosions o implosions ràpides, com les que es presenten, per exemple, en els col·lapses de supernoves o en la fusió induïda per làsers
- els períodes de desacoblament de l'univers en expansió
- les ones de xoc
- les col·lisions de nuclis pesants

Alguns exemples de sistemes amb temps de relaxació llargs són

- els sòlids a baixa temperatura
- els superconductors i els superfluids
- les suspensions, les solucions polimèriques
- els dispositius microelectrònics de grandària submicrònica.

Tots els sistemes i situacions esmentats són importants en molts aspectes, de manera que l'anàlisi basada en les equacions (7)-(8), o en versions més complicades d'equacions d'evolució, més que no pas en les (5)-(6), està perfectament justificada des del punt de vista físic, tant per la seva rellevància teòrica com pràctica.

Tanmateix, les equacions (7)-(8) susciten qüestions termodinàmiques de gran interès, ja que no són compatibles amb la hipòtesi de l'equilibri local. En efecte, aquesta hipòtesi exigeix que la producció d'entropia per unitat de temps i de volum sigui positiva en tot punt i en tot instant. Ara bé, la producció d'entropia en la termodinàmica d'equilibri local és donada per

$$\sigma_{\text{CIT}} = -T^{-2} \mathbf{q} \cdot \nabla T - T^{-1} \mathbf{P}^v : \tilde{\mathbf{V}} \quad (9)$$

Malgrat que les equacions (5)-(6) satisfan aquesta condició, que és la formulació de la segona llei de la termodinàmica en el marc de l'equilibri local, les equacions (7)-(8) poden violar la positivitat de l'expressió (9), ja que \mathbf{q} i \mathbf{P}^v són considerats, en el context d'aquestes equacions, com a variables independents, atès que per a la resolució de (7)-(8) cal especificar no tan sols els valors inicials de ∇T i $\tilde{\mathbf{V}}$ sinó també els valors inicials de \mathbf{q} i de \mathbf{P}^v .

L'objectiu principal de l'EIT consisteix a reconciliar la termodinàmica i la dinàmica definida per les equacions (7)-(8). De fet, l'EIT és molt més ambiciosa encara, ja que pretén explorar, amb tanta generalitat com sigui possible, les formes de les equacions d'evolució dels fluxos dissipatius que puguin ésser compatibles amb la segona llei. Per a assolir aquest objectiu, però, cal formular la segona llei no pas en funció de l'entropia de l'equilibri local $s_{eq}(u, v)$ sinó d'una entropia generalitzada $s(u, v, q, P^v)$ que té en compte el caràcter independent dels fluxos. Alguns avantatges d'aquest punt de vista són els següents:

- La teoria termodinàmica resultant pot ésser comparada amb la teoria cinètica dels gasos de manera molt més detallada que no pas la teoria de l'equilibri local. Mentre que la termodinàmica d'equilibri local només és compatible fins al primer ordre amb la teoria cinètica, la termodinàmica generalitzada és compatible fins al segon ordre, o fins a ordres més elevats si hom hi introdueix fluxos d'ordre superior.
- L'objectiu de l'EIT, és a dir, l'anàlisi de les equacions d'evolució dels fluxos dissipatius, és molt proper al punt de vista de la mecànica estadística moderna de no equilibri. En efecte, l'anàlisi de fenòmens ràpids ha dut a formular les equacions de transport per als fluxos en forma de funcions de memòria, com per exemple

$$q(t) = - \int \lambda(t-t') \nabla T(t') dt' \quad (10)$$

on $\lambda(t-t')$ és la funció de memòria que caracteritza la conductivitat tèrmica usual. En l'equació (10), el valor del flux de calor en l'instant t no depèn tan sols del valor del gradient de temperatura en el mateix instant t , sinó de la història prèvia del gradient de temperatura. En integrar l'equació (7), hom troba una funció de memòria de forma exponencial per a $\lambda(t-t')$. Un resultat fonamental de la teoria de la resposta lineal és que les funcions de memòria estan relacionades amb les funcions de correlació temporal de les fluctuacions dels fluxos al voltant de l'equilibri com

$$\lambda(t-t') = (1/kT^2) \langle \delta q(t) \delta q(t') \rangle_{eq} = (1/kT^2) \langle \delta q(0) \delta q(t-t') \rangle_{eq} \quad (11)$$

on $\langle \dots \rangle_{eq}$ significa valor mitjà en equilibri. Per a obtenir $\lambda(t-t')$, hom necessita equacions dinàmiques per a les fluctuacions de q . Tot i que, en principi, aquestes equacions estan determinades per l'equació de Liouville, la complexitat enorme del problema de moltes partícules fa que, de fet, calgui modelitzar fenomenològicament l'evolució de q . Aquestes modelitzacions fan un paper important en mecànica estadística de no equilibri i en la termodinàmica irreversible estesa. Aquesta confluència d'interessos pot estimular la interacció entre termodinàmica i mecànica estadística fora de l'equilibri fins a un punt molt superior al que hom troba en la termodinàmica clàssica.

- La generalització de la teoria clàssica pot resultar útil per a comprendre i avaluar explícitament els límits de validesa d'aquesta teoria i ajudar a fer estimacions concretes dels marges d'error comesos en aplicar la teoria clàssica a situacions en què aquesta ja no és estrictament vàlida.
- La termodinàmica irreversible estesa (EIT) forneix un camp comú per a la comparació de la termodinàmica irreversible clàssica i la termodinàmica racional, que eren, fins fa poc, les dues versions principals de la termodinàmica de no equilibri, i que, malgrat alguns esforços, semblaven difícilment conciliables.

És important observar que l'EIT no s'interessa tan sols pels fenòmens ràpids, sinó que també conté informació rellevant sobre els estats estacionaris fora d'equilibri, ja que estableix una connexió entre la dinàmica ràpida dels fluxos i la termodinàmica dels estats estacionaris. En aquests darrers, a diferència del que passa en la teoria de l'equilibri local, les equacions d'estat poden dependre explícitament dels fluxos dissipatius, de manera que les equacions d'estat fora de l'equilibri són diferents de les equacions d'estat de la termodinàmica de l'equilibri.

3. PRINCIPALS EQUACIONS I RESULTATS

Per a il·lustrar explícitament el formalisme de l'EIT i la seva connexió amb les teories microscòpiques, escriurem les equacions per a l'entropia i per al flux d'entropia i les equacions d'evolució del flux de calor i de la pressió viscosa per a un fluid simple, i les compararem amb les equacions obtingudes a partir del model microscòpic de la teoria cinètica dels gasos. Aquestes equacions són

$$\rho s(u, v, q, P^v) = \rho s_{eq}(u, v) - (\tau_1/2\lambda T^2)q \cdot q - (\tau_2/4\eta T)P^v : P^v \quad (12)$$

$$J^s = \theta^{-1} q + \beta' P^v \cdot q \quad (13)$$

$$\tau_1 \dot{q} = -(q + \lambda \nabla \theta) + \beta' \lambda T^2 \nabla \cdot P^v \quad (14)$$

$$\tau_2 \dot{P}^v = -(P^v + 2 \eta \tilde{V}) + 2 \beta' \eta T (\nabla q)' \quad (15)$$

on $\theta^{-1} = (\delta s / \delta u)_{v, q}$ i on $(\nabla q)'$ és la part simètrica i de traça nul·la del gradient del flux de calor.

Subratllarem, a continuació, els següents punts d'especial interès:

- L'entropia $s(u, v, q, P^v)$ no és l'entropia d'equilibri local, sinó que té diverses contribucions degudes al flux de calor i a la pressió viscosa. Aquestes contri-

bucions han estat identificades explícitament en funció dels paràmetres físics τ_1 , τ_2 , λ i η . Quan els temps de relaxació τ_1 i τ_2 s'anul·len, l'entropia (12) es redueix a l'entropia d'equilibri local $s_{eq}(u, v)$. La presència dels temps de relaxació τ_1 i τ_2 en (12), (14) i (15) mostra explícitament la connexió entre la dinàmica (equacions d'evolució dels fluxos) i la termodinàmica (expressió de l'entropia de no equilibri).

- El flux d'entropia no és el flux clàssic $T^{-1}\mathbf{q}$, sinó que té també contribucions de \mathbf{P}^v . El coeficient de la part no clàssica del flux d'entropia resulta estar relacionat amb els termes espacials no locals de les equacions d'evolució del flux de calor i del tensor de pressions viscoses, (14) i (15).
- En alguns termes de les equacions (13) i (14) hi apareix la temperatura absoluta generalitzada θ en lloc de la temperatura de l'equilibri local T . De fet, l'equació (14) implica que, en una situació estacionària, un termòmetre petit instal·lat en un punt del sistema mesurarà no pas la seva temperatura d'equilibri local T , relacionada amb el valor mitjà de l'energia de translació de les partícules, sinó la temperatura generalitzada θ , relacionada amb la derivada de l'entropia respecte de l'energia interna.
- Malgrat que el sistema d'equacions (12)-(15) és molt senzill, pot dur a dinàmiques molt complicades si tant \mathbf{q} com \mathbf{P}^v estan constituïts per la suma de moltes contribucions independents, cadascuna de les quals satisfà equacions d'evolució anàlogues a les (14)-(15), amb el propi temps d'evolució i la pròpia contribució a la viscositat i a la conductivitat tèrmica. Si els temps de relaxació respectius satisfan certes lleis d'escala, hom pot obtenir relaxacions fortament no exponencials per als fluxos totals.
- En el límit en què tant els temps de relaxació τ_1 i τ_2 com el coeficient no local β tendeixen a zero, recuperem les equacions clàssiques de la teoria de l'equilibri local. Així, la termodinàmica irreversible estesa no contraduï la teoria clàssica, sinó que n'amplia el domini d'aplicabilitat i aprofundeix en els conceptes termodinàmics bàsics d'entropia i de temperatura absoluta.

Per a comprendre l'origen microscòpic de les contribucions no clàssiques podem acudir a la teoria cinètica dels gasos on, segons la ben coneguda definició de Boltzmann per a l'entropia dels gasos ideals monoatòmics, tenim:

$$\rho s(\mathbf{r}, t) = -k \int f(\mathbf{r}, \mathbf{c}, t) \ln f(\mathbf{r}, \mathbf{c}, t) d\mathbf{c} \quad (16)$$

on $f(\mathbf{r}, \mathbf{c}, t)$ és la funció de distribució de les velocitats moleculars, k és la constant de Boltzmann i \mathbf{c} és la velocitat de les molècules respecte del centre de massa del sistema. Anomenarem f_{eq} la funció de distribució d'equilibri. En introduir f_{eq} a

(16) obtenim l'entropia d'equilibri, o d'equilibri local, s_{eq} . Fora de l'equilibri, podem escriure la funció de distribució com

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{c}, t) = f_{eq}(\mathbf{r}, \mathbf{c}, t) [1 + \Phi(\mathbf{r}, \mathbf{c}, t)] \quad (17)$$

on $\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{c}, t)$ és una correcció de no equilibri. Si aquesta és relativament petita podem introduir (17) a (16), desenvolupar en potències de Φ i quedar-nos amb els termes fins a segon ordre. Tenim en aquest cas

$$\rho s = \rho s_{eq} - (k/2) \int f_{eq} \Phi^2 d\mathbf{c} \quad (18)$$

$$J^s = T^{-1} \mathbf{q} - (k/2) \int f_{eq} \Phi^2 \mathbf{c} d\mathbf{c} \quad (19)$$

per a l'entropia i el flux d'entropia, respectivament. La part de no equilibri Φ depèn de \mathbf{q} i de P^v . En introduir a (18) i (19) l'expressió obtinguda, per exemple mitjançant el mètode de Grad, arribem a

$$\rho s = \rho s_{eq} - (1/4pT) P^v : P^v - (m/5pkT^2) \mathbf{q} \cdot \mathbf{q} \quad (20)$$

i

$$J^s = T^{-1} \mathbf{q} - (2/5pT) P^v \cdot \mathbf{q} \quad (21)$$

Aquestes expressions fan evident que l'entropia, en situacions fora de l'equilibri, pot tenir contribucions degudes al flux de calor, a la pressió viscosa o als diversos fluxos presents al sistema, i ens permeten obtenir valors explícits per a aquests termes. Una anàlisi més detallada confirma, en l'aproximació lineal, les equacions (12)-(15). Així, podem veure que l'entropia de la termodinàmica irreversible estesa coincideix fins a segon ordre en els fluxos amb l'entropia de la teoria cinètica dels gasos, mentre que l'entropia de l'equilibri local només coincideix fins a primer ordre. Hom pot obtenir expressions de qualsevol ordre en els fluxos a partir de la teoria de la informació.

4. CAL REALMENT UNA TERMODINÀMICA MÉS ENLLÀ DE L'EQUILIBRI LOCAL?

Podríem preguntar-nos si val la pena fer l'esforç de construir un formalisme termodinàmic més enllà de l'equilibri local, o si, per als processos ràpids, podríem donar-nos per satisfets amb una descripció cinètica. Heus ací alguns arguments a favor de la conveniència i la necessitat d'una termodinàmica:

- La termodinàmica fa una descripció macroscòpica dels sistemes, independent dels seus detalls microscòpics. En canvi, les teories microscòpiques depenen

força dels detalls dels sistemes concrets que hom està estudiant. Naturalment, seria desitjable posar de manifest característiques que siguin comunes a molts sistemes físics diferents. La termodinàmica pot resultar molt útil per a aquest objectiu atesa la focalització del seu interès en les característiques més generals dels sistemes.

- Les descripcions cinètiques proporcionen molta més informació de la que realment cal per a interpretar els experiments macroscòpics. Per tant, a la pràctica, sempre es necessita una contracció de la informació microscòpica. Per a dur a terme aquesta contracció, resulta molt convenient una anàlisi sistemàtica de les conseqüències macroscòpiques dels diferents tipus de contraccions.
- Les descripcions macroscòpiques dels sistemes impliquen conceptes macroscòpics, tals com la pressió i la temperatura, el significat dels quals en situacions fora de l'equilibri ha d'ésser examinat curosament, tant pel que fa la consistència interna dels propis conceptes com pel que fa a llur mesurament.
- La termodinàmica irreversible estesa intenta relacionar la dinàmica ràpida dels fluxos amb la termodinàmica dels estats estacionaris fora de l'equilibri. L'interès a relacionar termodinàmica i mecànica és, en la ciència de l'actualitat, un dels problemes més vius, especialment des de la descoberta de l'interès i la universalitat de dinàmiques caòtiques deterministes en les quals el sistema perd ràpidament informació, tot i tenir només pocs graus de llibertat. Per això, l'objectiu de l'EIT de bastir una termodinàmica per a intervals de l'ordre de pocs temps de col·lisió, i capaç de descriure la transició des d'un comportament reversible, a temps més curts que el de col·lisió, al comportament irreversible per a temps més llargs que el temps de col·lisió, resulta coherent amb les idees recents sobre la pèrdua d'informació en els sistemes caòtics.
- Suposar que per a la descripció dels sistemes termodinàmics fora de l'equilibri és suficient una descripció cinètica microscòpica suposa creure que ja coneixem les equacions d'evolució de la funció de distribució. De fet, les equacions conegudes en l'actualitat, com l'equació de Boltzmann o la de Fokker-Planck, no valen ni per a gradients elevats ni per a escales temporals curtes. Per aquest motiu, cal investigar més profundament les equacions cinètiques microscòpiques en aquestes situacions extremes. Comprendre la segona llei en aquestes situacions pot resultar de gran interès per a seleccionar les equacions cinètiques més adients.
- La mecànica estadística de no equilibri necessita modelitzar fenomenològicament les equacions d'evolució dels fluxos dissipatius, tal com he subratllat a la secció 2. Conèixer la formulació de la segona llei a freqüèn-

cies elevades i lluny de l'equilibri pot ajudar a fornir criteris útils sobre quines modelitzacions són admissibles i quines són inconsistentes.

En definitiva, però, l'estímul per a la recerca d'aquesta termodinàmica de no equilibri neix, bàsicament, de la sensació de bellesa intel·lectual que ha pogut experimentar qui s'ha atansat alguna vegada a la termodinàmica. L'elegància de la termodinàmica clàssica, que fascinà Einstein, tal com ho confessa en un paràgraf famós de les seves memòries; l'apassionament de les discussions entre les diverses escoles de termodinàmica de no equilibri, que fan sentir aquests temes tan plens de vida; l'atractiu d'anar bastint lentament un marc teòric on es van encabint cada vegada més fenòmens i on les relacions entre ells van esdevenint més i més transparents; la fascinació de tornar a reflexionar sobre conceptes acceptats durant més de cent anys i que de mica en mica ens descobreixen més matisos i subtileses del que havíem esperat: aquests són, en fi, els estímuls més vigorosos en la recerca.

REFERÈNCIES

1. JOU, D., CASAS-VÁZQUEZ, J. i LEBON, G. *Rep. Progr. Phys.*, 1988, **51**, 1104-1179.
2. GARCÍA-COLÍN, L. *S. Rev. Mex. Física*, 1988, **34**, 344-366.
3. GARCÍA-COLÍN, L. S. i URIBE, F. *J. Non-Equilib. Thermodyn.* 1991, **16**, 89-128.
4. LEBON, G., JOU, D. i CASAS-VÁZQUEZ, J. *J. Contemp. Phys.*, 1992, **33**, 41-51.
5. JOU, D., CASAS-VÁZQUEZ, J. i LEBON, G. *J. Non-Equilib. Thermodyn.*, 1992, **17**, 383-396.
6. SALAMON, P. i SIENIUTYCZ, S. eds, *Extended Thermodynamic Systems*. Taylor and Francis, Nova York, 1992.
7. CASAS-VÁZQUEZ, J., JOU, D. i LEBON, G. *Recent Developments in Nonequilibrium Thermodynamics* (Lecture Notes in Physics). Springer, Berlín, 1984.
8. MÜLLER, I. and RUGGERI, T. *Kinetic Theory and Extended Thermodynamics*. Pitagora Editrice, Bolonya, 1987.
9. EBELING, W. i MUSHICK, W. *Thermodynamics and Statistical Mechanics of Nonequilibrium Nonlinear Systems*. World Scientific, Singapur, 1992.
10. MÜLLER, I. i RUGGERI, T. *Extended Thermodynamics*. Springer, Berlín, 1993.
11. JOU, D., CASAS-VÁZQUEZ, J. i LEBON, G. *Extended Irreversible Thermodynamics*. Springer, Berlín, 1993.

12. B. C. EU, *Kinetic theory and nonequilibrium thermodynamics*. Wiley, Nova York, 1992.
13. JOU, D. *Equacions de Gibbs generalitzades i extensió de la termodinàmica dels processos irreversibles* (Arxius de la Secció Ciències, LXVII). Institut d'Estudis Catalans, Barcelona, 1984.
14. DE GROOT, S. R. i MAZUR, P. *Non Equilibrium Thermodynamics*. North Holland, Amsterdam, 1962.
15. GLANSDORFF, P. i PRIGOGINE, I. *Thermodynamic theory of stability, structure and fluctuations*. Wiley, Nova York, 1971.
16. TRUESDELL, C. *Rational Thermodynamics*. Springer, Nova York, 1971.

(Original rebut per a publicació
el dia 1 de desembre de 1993)