

RENDICONTI *del* SEMINARIO MATEMATICO *della* UNIVERSITÀ DI PADOVA

BERNARD D. COLEMAN

MAURO FABRIZIO

DAVID R. OWEN

Il secondo suono nei cristalli : termodinamica ed equazioni costitutive

Rendiconti del Seminario Matematico della Università di Padova,
tome 68 (1982), p. 207-227

http://www.numdam.org/item?id=RSMUP_1982__68__207_0

© Rendiconti del Seminario Matematico della Università di Padova, 1982, tous droits réservés.

L'accès aux archives de la revue « Rendiconti del Seminario Matematico della Università di Padova » (<http://rendiconti.math.unipd.it/>) implique l'accord avec les conditions générales d'utilisation (<http://www.numdam.org/conditions>). Toute utilisation commerciale ou impression systématique est constitutive d'une infraction pénale. Toute copie ou impression de ce fichier doit contenir la présente mention de copyright.

NUMDAM

*Article numérisé dans le cadre du programme
Numérisation de documents anciens mathématiques*
<http://www.numdam.org/>

Il secondo suono nei cristalli: Termodinamica ed equazioni costitutive.

BERNARD D. COLEMAN (*) - MAURO FABRIZIO (*) - DAVID R. OWEN (*)

SUMMARY - A derivation is given of implications of the second law of thermodynamics for the constitutive equations of materials for which the heat flux vector $\mathbf{q}$ and the temperature θ obey the relation,

$$(\dagger) \quad \mathbf{T}(\theta) \dot{\mathbf{q}} + \mathbf{q} = -\mathbf{K}(\theta) \text{grad } \theta,$$

with $\mathbf{T}(\theta)$ and $\mathbf{K}(\theta)$ non-singular second-order tensors that, as functions of θ , depend on the material under consideration. The relation $(\dagger)$, which is a natural generalization to anisotropic media of the relation of Cattaneo, has been used by Pao and Banerjee to describe second sound in dielectric crystals. It is here shown that when $(\dagger)$ holds the specific internal energy e depends not only on θ but also on $\mathbf{q}$; that is:

$$e = e_0(\theta) + \mathbf{q} \cdot \mathbf{A}(\theta) \mathbf{q},$$

where e_0 is the classical or « equilibrium » internal energy, and $\mathbf{A}$ is determined by $\mathbf{K}$ and $\mathbf{T}$:

$$\mathbf{A}(\theta) = -\frac{\theta^2}{2} \frac{d}{d\theta} \left(\frac{\mathbf{Z}(\theta)}{\theta^2} \right), \quad \mathbf{Z}(\theta) = \mathbf{K}(\theta)^{-1} \mathbf{T}(\theta).$$

It is also shown that the second law implies that $\mathbf{Z}(\theta)$ is a symmetric tensor and that $\mathbf{K}(\theta)$ is positive definite. It is observed that if $\mathbf{Z}(\theta)$ and $\mathbf{Z}(\theta)^{-1} \mathbf{A}(\theta)$ are positive definite and $\partial e / \partial \theta$ is positive, a temperature-rate wave, i.e., a singular surface across which there is a jump in $\dot{\theta}$, will travel faster if it propagates opposite to, rather than parallel to the heat flux.

(*) Indirizzo degli AA.: Bernard D. COLEMAN e David R. OWEN: Carnegie-Mellon University, Pittsburgh, Pa., U.S.A.; Mauro FABRIZIO: Istituto Matematico, Università degli Studi, Ferrara.

Lavoro eseguito nell'ambito delle attività delle U.S. National Science Foundation e del G.N.F.M. del C.N.R.

1. Introduzione.

Nella teoria classica della conduzione del calore si suppone che il vettore flusso di calore $\mathbf{q}$ e il gradiente $\mathbf{g}$ della temperatura θ ,

$$(1) \quad \mathbf{g} = \text{grad}_x \theta(\mathbf{x}, t),$$

siano legati dalla equazione costitutiva:

$$(2) \quad \mathbf{q} = -\mathbf{K}(\theta)\mathbf{g}.$$

Considerazioni termodinamiche (vedi per esempio [1]) comportano che il tensore del secondo ordine $\mathbf{K}(\theta)$, funzione della temperatura chiamato *conducibilità termica*, è semidefinito positivo e poichè in pratica $\mathbf{K}(\theta)$ è un tensore invertibile, risulterà definito positivo.

In un lavoro frequentemente citato, pubblicato nel 1948, Cattaneo [2] utilizza un semplice modello che consente di ritrovare alcuni risultati ottenuti da Maxwell mediante la teoria cinetica dei gas⁽¹⁾; in questo modello la relazione (2) viene sostituita dalla espressione,

$$(3) \quad \tau \dot{\mathbf{q}} + \mathbf{q} = -\kappa \mathbf{g}$$

con τ e κ funzioni positive di θ . Cattaneo osserva che tale relazione costitutiva fa intervenire equazioni di campo per θ e $\mathbf{g}$ che non presentano il paradosso di propagazione istantanea per la perturbazione del campo termico, che invece è presente per una relazione del tipo (2).

Nel 1963 Chester [4] osserva che le usuali teorie fisiche della conduzione del calore per i cristalli perfettamente dielettrici a bassa temperatura sono in buon accordo, per un definito range di temperatura, con una relazione della forma (3) dove l'ordine di grandezza del rapporto κ/τ è circa $\frac{1}{3}cV^2$, con c la capacità termica a volume costante e V il valore medio della velocità dei fononi, che dipende, in generale, dalla frequenza, dalla polarizzazione e dalla direzione⁽²⁾. Pao

(1) Una moderna presentazione ed estensione dei risultati di Maxwell è esposta nei Capitoli XIII e XVII del trattato di Truesdell e Muncaster [3].

(2) Molti autori hanno proposto modifiche ed estensioni della relazione (3). Di particolare interesse appaiono le considerazioni, relative ai cristalli dielet-

e Banerjee [17] (vedi anche Banerjee e Pao [18]) hanno osservato che una naturale generalizzazione della relazione (3) si ottiene ponendo:

$$(4) \quad \mathbf{T}(\theta)\dot{\mathbf{q}} + \mathbf{q} = -\mathbf{K}(\theta)\mathbf{g}$$

con $\mathbf{K}(\theta)$ come in (1) e dove $\mathbf{T}(\theta)$ è anche un tensore del secondo ordine definito positivo e dipendente dalla temperatura ⁽³⁾. Quando $\dot{\mathbf{q}} = \mathbf{0}$, l'equazione (4) si riduce alla equazione (2); pertanto il tensore $\mathbf{K}(\theta)$, nell'ambito della teoria basata sulla equazione (4), verrà chiamato *tensore conducibilità termica di equilibrio*, mentre $\mathbf{T}(\theta)$ *tensore tempo di rilassamento*.

In un articolo [19] che apparso recentemente sull'Archive for Rational Mechanics and Analysis, abbiamo ottenuto alcune restrizioni che la seconda legge della termodinamica impone sulle relazioni costitutive per una classe di materiali che contengono quelli considerati da Cattaneo e da Pao e Banerjee. In tale lavoro noi mostreremo come la relazione (4), in cui i tensori $\mathbf{T}(\theta)$ e $\mathbf{K}(\theta)$ sono non singolari, è compatibile con la termodinamica soltanto se $\mathbf{K}$ è definito positivo, il tensore:

$$(5) \quad \mathbf{Z}(\theta) = \mathbf{K}(\theta)^{-1}\mathbf{T}(\theta)$$

è simmetrico, cioè:

$$(6) \quad \mathbf{Z}(\theta)^x = \mathbf{Z}(\theta),$$

trici, date da Guyer e Krumhansl [5]. Interessanti risultano pure i precedenti articoli di Ward e Wilks [6], Dingle [7], Sussman e Thellung [8], Griffin [9], Prohofsky e Krumhansl [10] e Guyer e Krumhansl [11] ed i più recenti articoli di Enz [12], Kwok [13] e Hardy [14]. Il problema di formulare relazioni costitutive che comportino una velocità di propagazione finita per le onde termiche è stata discussa da un altro punto di vista da Gurtin e Pipkin [15] e Morro [16].

⁽³⁾ È evidente che le relazioni (3) e (4) non sono invarianti rispetto a cambiamenti di osservatore, ma questa lacuna non è importante per il problema che trattiamo. Una modifica di (4) che risulta invariante rispetto a cambiamenti di osservatore è:

$$\mathbf{T}(\theta)(\dot{\mathbf{q}} - \mathbf{W}\mathbf{q}) + \mathbf{q} = -\mathbf{K}(\theta)\mathbf{g}$$

dove $\mathbf{W}$ può essere il gradiente di velocità o il tensore vorticità, cioè la parte emisimmetrica del gradiente di velocità. (Poichè la nostra discussione è limitata a corpi rigidi, qui si può supporre il gradiente di velocità emisimmetrico). Pao e Banerjee [17, 18] considerano corpi non rigidi e discutono le relazioni fra le onde termiche ed acustiche nell'ambito della teoria lineare dell'elasticità.

e l'energia interna specifica e (per unità di volume), l'entropia specifica η e l'energia libera specifica di Helmholtz $\psi = e - \theta\eta$ non sono funzioni solo di θ , ma risultano funzioni di θ e $\mathbf{q}$ della seguente forma:

$$(7a) \quad e = \tilde{e}(\theta, \mathbf{q}) = e_0(\theta) + \frac{1}{\theta} \mathbf{q} \cdot \mathbf{Z}(\theta) \mathbf{q} - \frac{1}{2} \mathbf{q} \cdot \frac{d}{d\theta} \mathbf{Z}(\theta) \mathbf{q},$$

$$(7b) \quad \eta = \tilde{\eta}(\theta, \mathbf{q}) = \eta_0(\theta) + \frac{1}{2\theta^2} \mathbf{q} \cdot \mathbf{Z}(\theta) \mathbf{q} - \frac{1}{2\theta} \mathbf{q} \cdot \frac{d}{d\theta} \mathbf{Z}(\theta) \mathbf{q},$$

$$(7c) \quad \psi = \tilde{\psi}(\theta, \mathbf{q}) = \psi_0(\theta) + \frac{1}{2\theta} \mathbf{q} \cdot \mathbf{Z}(\theta) \mathbf{q};$$

queste funzioni soddisfano le relazioni:

$$(8) \quad \partial_\theta \tilde{\psi} = -\tilde{\eta}, \quad \theta \partial_\theta \tilde{\eta} = \partial_\theta \tilde{e}, \quad (^4)$$

da cui seguono le familiari formule,

$$(9) \quad d\psi_0/d\theta = -\eta_0, \quad d\eta_0/d\theta = c_0/\theta,$$

essendo c_0 la «capacità termica all'equilibrio», cioè

$$(10) \quad c_0(\theta) = de_0(\theta)/d\theta.$$

Il principio di conservazione dell'energia, in assenza di deformazioni e di sorgenti di calore, assume la forma:

$$(11) \quad \dot{e} + \operatorname{div} \mathbf{q} = 0.$$

Se poniamo:

$$(12) \quad \mathbf{A}(\theta) = \frac{1}{\theta} \mathbf{Z}(\theta) - \frac{1}{2} \frac{d}{d\theta} \mathbf{Z}(\theta) = -\frac{\theta^2}{2} \frac{d}{d\theta} \frac{\mathbf{Z}(\theta)}{\theta^2},$$

allora l'equazione (7a) diventa:

$$(13) \quad \tilde{e}(\theta, \mathbf{q}) = e_0(\theta) + \mathbf{q} \cdot \mathbf{A}(\theta) \mathbf{q},$$

(⁴) Dove $\partial_\theta \tilde{\psi} = \partial \tilde{\psi} / \partial \theta$, ecc.

mentre evidentemente $\dot{e}$ nella equazione (11) non è dato dalla classica formula, $\dot{e} = c_0(\theta)\dot{\theta}$ (che fu usata nei lavori [2], [4], [5], [14], [17], [18]), ma è invece data dalla espressione:

$$(14) \quad \dot{e} = [c_0(\theta) + \mathbf{q} \cdot \mathbf{B}(\theta) \mathbf{q}] \dot{\theta} + 2\mathbf{q} \cdot \mathbf{A}(\theta) \dot{\mathbf{q}}$$

dove

$$(15) \quad \mathbf{B}(\theta) = \frac{d}{d\theta} \mathbf{A}(\theta).$$

Pertanto l'evoluzione del flusso di calore e del campo di temperatura è descritta dalla coppia di equazioni alle derivate parziali:

$$(16) \quad \begin{cases} \mathbf{T}(\theta) \dot{\mathbf{q}} + \mathbf{q} + \mathbf{K}(\theta) \text{grad } \theta = \mathbf{0}, \\ c_0(\theta) \dot{\theta} + \mathbf{q} \cdot \mathbf{B}(\theta) \mathbf{q} \dot{\theta} + 2\mathbf{q} \cdot \mathbf{A}(\theta) \dot{\mathbf{q}} + \text{div } \mathbf{q} = 0, \end{cases}$$

dove i coefficienti tensoriali $\mathbf{A}(\theta)$ e $\mathbf{B}(\theta)$ nella seconda equazione sono determinati dalla dipendenza dalla temperatura dei coefficienti $\mathbf{T}(\theta)$ e $\mathbf{K}(\theta)$ che compaiono nella prima equazione. Poichè in generale le relazioni (12) e (15) non comportano $\mathbf{A} = \mathbf{B} = \mathbf{0}$, la seconda equazione in (16) è non lineare in $\mathbf{q}$.

Più avanti ricaveremo le relazioni (6)-(8) secondo un metodo che presenta alcuni vantaggi rispetto a quello da noi seguito nel lavoro (19). Entrambi i metodi si inseriscono all'interno della teoria generale dei sistemi termodinamici di Coleman e Owen [20], [21]. In questo lavoro noi scegliamo come stato la coppia $(\theta, \mathbf{q})$ invece che $(e, \mathbf{q})$ ⁽⁵⁾, evitando così l'ipotesi che la funzione $\theta \mapsto \tilde{e}(\theta, \mathbf{q})$ sia invertibile per ogni fissato $\mathbf{q}$. In un prossimo articolo Coleman e Owen studieranno le condizioni sotto le quali tale invertibilità non vale, cioè per fissati valori non nulli di $\mathbf{q}$, $\partial_\theta \tilde{e}(\theta, \mathbf{q})$ cambia segno da positivo a negativo quando θ decresce verso 0.

2. Derivazioni delle relazioni termodinamiche.

Noi considereremo materiali per cui lo stato σ in un punto (od elemento materiale) può essere descritto dal valore locale della tem-

⁽⁵⁾ In [19] consideriamo una classe generale di materiali per i quali lo stato è definito mediante la coppia $(e, \boldsymbol{\alpha})$, oppure $(\theta, \boldsymbol{\alpha})$ dove il secondo termine, $\boldsymbol{\alpha}$, diventa $\mathbf{q}$ soltanto in alcuni casi speciali come quelli in cui vale (4).

peratura θ e del flusso di calore $\mathbf{q}$. L'insieme Σ di tutti gli stati di un elemento è qui assegnato mediante un insieme della forma $\mathcal{I} \times \mathcal{A}$, dove $\mathcal{I}$ è un intervallo aperto di $\mathbf{R}^+$ e $\mathcal{A}$ un sottoinsieme aperto e connesso di $\mathcal{V}^{(3)}$, contenente il vettore zero $\mathbf{0}$ ($\mathcal{V}^{(3)}$ è lo spazio vettoriale euclideo tridimensionale al quale appartiene $\mathbf{q}$). Indicheremo gli elementi di Σ con σ oppure con $(\theta, \mathbf{q})$, inoltre quando utilizzeremo questo ente nell'analisi del calcolo delle derivate o negli integrali curvilinei, allora considereremo Σ come un sottoinsieme dello spazio vettoriale $\mathbf{R} \oplus \mathcal{V}^{(3)}$ dotato del prodotto scalare:

$$(17) \quad \langle (\alpha, \mathbf{a}), (\beta, \mathbf{b}) \rangle = \alpha\beta + \mathbf{a} \cdot \mathbf{b}$$

(« $\cdot$ » è il prodotto scalare su $\mathcal{V}^{(3)}$).

Ad ogni materiale sono associate tre funzioni differenziabili con continuità:

$$(18) \quad \begin{cases} T: \mathcal{I} \rightarrow \text{lin}^*(\mathcal{V}^{(3)}), \\ K: \mathcal{I} \rightarrow \text{lin}^*(\mathcal{V}^{(3)}), \\ \tilde{e}: \Sigma \rightarrow \mathbf{R}, \end{cases}$$

con $\text{lin}^*(\mathcal{V}^{(3)})$ l'insieme di tutte le trasformazioni lineari invertibili da $\mathcal{V}^{(3)}$ in $\mathcal{V}^{(3)}$. Ogni processo dell'elemento materiale è una funzione P_t continua a tratti (p - C^0) definita nell'intervallo $[0, t)$, con $t > 0$, e a valori in $\mathbf{R} \oplus \mathcal{V}^{(3)}$. I valori di P_t sono coppie $(\zeta(\xi), \mathbf{g}(\xi))$ dove $\zeta(\xi)$ è la derivata temporale di θ e $\mathbf{g}(\xi)$ è il gradiente spaziale di θ . L'insieme Π di tutti i processi di un dato elemento materiale è definito nel modo seguente: Per ogni p - C^0 funzione $P_t = (\zeta, \mathbf{g}): [0, t) \rightarrow \mathbf{R} \oplus \mathcal{V}^{(3)}$ indichiamo con $\mathcal{D}(P_t)$ l'insieme degli stati $\sigma_0 = (\theta_0, \mathbf{q}_0)$ per i quali le equazioni:

$$(19) \quad \dot{\theta} = \zeta, \quad \dot{\mathbf{q}} = -T(\theta)^{-1}\mathbf{q} - T(\theta)^{-1}K(\theta)\mathbf{g}$$

con le condizioni iniziali

$$(20) \quad \theta(0) = \theta_0, \quad \mathbf{q}(0) = \mathbf{q}_0,$$

hanno una soluzione $\xi \mapsto (\theta(\xi), \mathbf{q}(\xi))$ i cui valori stanno in Σ per

tutti gli ξ in $[0, t]$; se $\mathcal{D}(P_t)$ è non vuoto allora P_t è un *processo*. Quindi:

$$(21) \quad \Pi = \{P_t: [0, t] \rightarrow \mathbf{R} \oplus \mathcal{V}^{(3)}, \quad p\text{-}C^0 \mid \mathcal{D}(P_t) \neq \emptyset\}.$$

Per ogni (P_t, σ_0) con P_t in Π e $\sigma_0 = (\theta_0, q_0)$ in $\mathcal{D}(P_t)$, la soluzione $\xi \mapsto (\theta(\xi), g(\xi))$ di (19) che verifica (20) è chiamata la *traiettoria parametrizzata in Σ corrispondente a (P_t, σ_0)* . Il punto finale $(\theta(t), \mathbf{q}(t))$ di questa traiettoria è interpretato come lo « stato $\sigma_t = (\theta_t, \mathbf{q}_t)$ nell'istante che completa il processo P_t ». La dipendenza di σ_t dallo stato iniziale σ_0 viene rappresentato dalla scrittura:

$$(22) \quad \sigma_t = \varrho_{P_t} \sigma_0,$$

e l'operatore ϱ_{P_t} così definito è chiamato la *funzione di transizione degli stati dedotta dal processo P_t* . Ben noti teoremi nella teoria delle equazioni differenziali ci assicurano che, per ogni P_t in Π , il dominio $\mathcal{D}(P_t)$ di ϱ_{P_t} è un sottoinsieme aperto di Σ e ϱ_{P_t} non è soltanto ben definito ma anche continuo in $\mathcal{D}(P_t)$.

Una coppia (P_t, σ_0) per cui $\sigma_0 \in \mathcal{D}(P_t)$ e:

$$(23) \quad \varrho_{P_t} \sigma_0 = \sigma_0$$

è chiamato un *ciclo*.

Se P_t è in Π , ν è in $(0, t)$ e P_ν è la restrizione di P_t a $[0, \nu)$, allora P_ν è ancora in Π e $\mathcal{D}(P_\nu)$ contiene $\mathcal{D}(P_t)$ come un sottoinsieme. Inoltre se P_{t_1} e P_{t_2} sono in Π e se il range $\mathcal{R}(P_{t_1})$ di $\varrho_{P_{t_1}}$ interseca il dominio $\mathcal{D}(P_{t_2})$ di $\varrho_{P_{t_2}}$, allora la funzione $P_{t_1+t_2}$, definita su $[0, t_1 + t_2)$ mediante la formula:

$$(24) \quad P_{t_1+t_2}(\xi) = \begin{cases} P_{t_1}(\xi), & \xi \in [0, t_1), \\ P_{t_2}(\xi - t_1), & \xi \in [t_1, t_1 + t_2), \end{cases}$$

è in Π , ha per dominio $\mathcal{D}(P_{t_1+t_2}) = \varrho_{P_{t_1}}^{-1}(\mathcal{D}(P_{t_2}) \cap \mathcal{R}(P_{t_1}))$, e obbedisce $\varrho_{P_{t_1+t_2}} \sigma = \varrho_{P_{t_2}} \varrho_{P_{t_1}} \sigma$ per ogni σ in $\mathcal{D}(P_{t_1+t_2})$; $P_{t_1+t_2}$ è chiamato il *processo composto dalla successiva applicazione prima del processo P_{t_1} e poi del processo P_{t_2}* .

Sia c una curva orientata $p\text{-}C^1$ (differenziabile a tratti con continuità) che giace in Σ , la funzione $\xi \mapsto (\theta(\xi), \mathbf{q}(\xi))$, da $[0, t]$ in Σ , sia una $p\text{-}C^1$ parametrizzazione di c , e sia σ_0 il punto iniziale di c . Allora

la funzione $P_t = (\zeta, \mathbf{g})$, definita su $[0, t]$ dalle equazioni:

$$(25) \quad \begin{cases} \zeta(\xi) = \theta(\xi), \\ \mathbf{g}(\xi) = -\mathbf{K}(\theta(\xi))^{-1} \mathbf{T}(\theta(\xi)) \dot{\mathbf{q}}(\xi) - \mathbf{K}(\theta(\xi))^{-1} \mathbf{q}(\xi), \end{cases}$$

è $p\text{-}C^0$ e se questa funzione è sostituita nell'equazione (19), la soluzione di (19) con valore iniziale σ_0 sarà proprio la funzione $\xi \mapsto (\theta(\xi), \mathbf{q}(\xi))$. Pertanto risulta che P_t è in Π , $\xi \mapsto (\theta(\xi), \mathbf{q}(\xi))$ è la traiettoria parametrizzata in Σ che corrisponde alla coppia (P_t, σ_0) e $\varrho_{P_t} \sigma_0$ è uguale a $(\theta(t), \mathbf{q}(t))$, il valore finale di c . Riassumendo abbiamo come in [19]:

OSSERVAZIONE 1. Se c è una curva orientata $p\text{-}C^1$ che giace in Σ , allora ogni $p\text{-}C^1$ parametrizzazione di c è la traiettoria parametrizzata che corrisponde all'unica coppia (P_t, σ_0) con P_t in Π e σ_0 in $\mathcal{D}(P_t)$; σ_0 è il punto iniziale di c ; $\varrho_{P_t} \sigma_0$ è il punto finale di c . Se c è una curva chiusa, allora $\varrho_{P_t} \sigma_0 = \sigma_0$ e la coppia (P_t, σ_0) è un ciclo.

Poichè ciascuna coppia di punti in Σ può essere congiunta da una curva $p\text{-}C^1$, l'Osservazione 1 implica la validità della seguente affermazione:

OSSERVAZIONE 2. Per ogni coppia (σ', σ'') di stati in Σ , c'è un processo P_t in Π con σ' in $\mathcal{D}(P_t)$ e $\sigma'' = \varrho_{P_t} \sigma'$. In altre parole, l'insieme $\{\sigma \in \Sigma \mid \sigma = \varrho_P \sigma_0\}$ degli stati « accessibili » da un dato stato σ_0 è uguale a tutto Σ .

Risulta da queste osservazioni che i materiali che stiamo considerando sono *sistemi* nel senso in cui il termine è usato nella teoria generale degli articoli [20] e [21].

Ritorniamo ora alla funzione $\tilde{e}(\theta, \mathbf{q})$ che rappresenta l'energia interna specifica. La derivata di e rispetto al parametro della traiettoria $\xi \mapsto (\theta(\xi), \mathbf{q}(\xi))$ corrispondente alle coppie (P_t, σ) è, per ogni ξ in $[0, t]$:

$$(26) \quad \dot{e}(\xi) = \partial_\theta \tilde{e}(\theta(\xi), \mathbf{q}(\xi)) \dot{\theta}(\xi) + \partial_{\mathbf{q}} \tilde{e}(\theta(\xi), \mathbf{q}(\xi)) \cdot \dot{\mathbf{q}}(\xi).$$

Dalla prima legge della termodinamica abbiamo:

$$(27) \quad \dot{e}(\xi) = h(\xi),$$

dove h è la *potenza calorica assorbita* dall'elemento materiale. Questa grandezza è determinata mediante il vettore flusso di calore $\mathbf{q}$ e la *sorgente di calore* r dovuta alla radiazione esterna all'elemento, dalla relazione:

$$(28) \quad h = r - \operatorname{div} \mathbf{q}.$$

La nostra ipotesi, che e è data mediante una funzione $\bar{e}$ di stato, è chiaramente compatibile con la prima legge della termodinamica. Solitamente, a questo punto, si suppone che la funzione $\bar{e}$ dipenda solo da θ ; cioè $\bar{e}$ è indipendente da $\mathbf{q}$, ma come dimostreremo più avanti una tale ipotesi non è compatibile con la seconda legge della termodinamica. Infatti utilizzando il metodo di Coleman e Owen [20] ^(*), noi mostreremo che la seconda legge implica che $\bar{e}$ deve avere la forma data nella equazione (7a), dove $\mathbf{Z}$ è assegnata dall'equazione (5).

Lungo la traiettoria assegnata nella forma parametrica $\xi \mapsto (\theta(\xi), \mathbf{q}(\xi))$, corrispondente alla coppia (P_t, σ) , è possibile calcolare l'integrale:

$$(29) \quad \mathcal{A}(P_t, \sigma) = \int_0^t \left(\frac{r}{\theta} - \operatorname{div} \frac{\mathbf{q}}{\theta} \right) d\xi;$$

che, mediante (28) e la relazione:

$$(30) \quad \operatorname{div} \frac{\mathbf{q}}{\theta} = \frac{1}{\theta} \operatorname{div} \mathbf{q} - \frac{1}{\theta^2} \mathbf{q} \cdot \mathbf{g},$$

può essere scritta:

$$(31) \quad \mathcal{A}(P_t, \sigma) = \int_0^t \left(\frac{h(\xi)}{\theta(\xi)} + \frac{\mathbf{q}(\xi) \cdot \mathbf{g}(\xi)}{\theta^2(\xi)} \right) d\xi,$$

(*) Il principale vantaggio di tale metodo rispetto a quello proposto da Coleman e Noll [1] e Coleman e Mizel [22], [23] e utilizzato nelle ricerche di Gurtin e Pipkin [15], Coleman e Gurtin [24] e Morro [16], è che non richiede *a priori* alcuna ipotesi di regolarità e neppure di esistenza per l'entropia (od energia libera) come funzione di stato. Il metodo che noi useremo anche consente di evitare l'inconveniente incontrato da Morro [16], il quale osserva che le sue ipotesi iniziali non sono in accordo con il principio dell'equipresenza.

pertanto utilizzando (26) e (27) abbiamo:

$$(32) \quad \mathcal{A}(P_t, \sigma) = \\ = \int_0^t \left(\frac{\partial_\theta \tilde{e}(\theta(\xi), \mathbf{q}(\xi))}{\theta(\xi)} \dot{\theta}(\xi) + \frac{\partial_{\mathbf{q}} \tilde{e}(\theta(\xi), \mathbf{q}(\xi))}{\theta(\xi)} \cdot \dot{\mathbf{q}}(\xi) + \frac{\mathbf{q}(\xi) \cdot \mathbf{g}(\xi)}{\theta^2(\xi)} \right) d\xi.$$

Noi qui prenderemo questa ultima espressione come la definizione di $\mathcal{A}$; da ciò risulta evidente che $\mathcal{A}$ è ben definito per ogni coppia (P_t, σ) con P_t in Π e σ in $\mathcal{D}(P_t)$. Non è difficile mostrare che, per ogni processo P_t , la funzione $\sigma \mapsto \mathcal{A}(P_t, \sigma)$ è continua su $\mathcal{D}(P_t)$. Inoltre se $P_{t_1+t_2}$ è il processo risultante dalla successiva applicazione di P_{t_1} e P_{t_2} , allora per ogni σ in $\mathcal{D}(P_{t_1+t_2})$,

$$(33) \quad \mathcal{A}(P_{t_1+t_2}, \sigma) = \mathcal{A}(P_{t_1}, \sigma) + \mathcal{A}(P_{t_2}, \varrho_{P_{t_1}} \sigma).$$

Quindi $\mathcal{A}$ è una *azione* per il sistema (Σ, Π) nel senso della Definizione 2.2 del lavoro [20]. In accordo con la Definizione 3.1 di questo lavoro, noi diciamo che $\mathcal{A}$ ha la *proprietà di Clausius* nello stato σ_0 se, per ogni $\varepsilon > 0$, σ_0 ha un intorno aperto $\mathcal{O}_\varepsilon(\sigma_0)$, per cui $P_t \in \Pi$,

$$(34) \quad \sigma_0 \in \mathcal{D}(P_t), \quad \varrho_{P_t} \sigma_0 \in \mathcal{O}_\varepsilon(\sigma_0) \Rightarrow \mathcal{A}(P_t, \sigma_0) < \varepsilon;$$

cioè, in parole povere $\mathcal{A}(P_t, \sigma_0)$ è approssimativamente negativo ogniqualvolta la traiettoria in Σ è approssimativamente chiusa.

Come in [19], [20] e [21] noi formuliamo la seconda legge della termodinamica nel modo seguente

SECONDA LEGGE. *L'azione $\mathcal{A}$ ha la proprietà di Clausius almeno in uno stato di Σ .*

Segue dalla precedente Osservazione 2 e dalla Osservazione 3.1 del lavoro [20] che la seconda legge implica che $\mathcal{A}$ ha la proprietà di Clausius in ogni stato di Σ .

Se la coppia (P_t, σ) è un ciclo, cioè se $\varrho_{P_t} \sigma = \sigma$, allora $\varrho_{P_t} \sigma$ appartiene ad ogni intorno di σ . Quindi se $\mathcal{A}$ ha la proprietà di Clausius in σ , $\mathcal{A}(P_t, \sigma)$ è minore di qualsiasi $\varepsilon > 0$ e questo significa che $\mathcal{A}(P_t, \sigma) \leq 0$. Pertanto dalla seconda legge discende la seguente implicazione: *Se la coppia (P_t, σ) è un ciclo, $\mathcal{A}(P_t, \sigma)$ non risulta positiva*; cioè, per ogni σ

in Σ ,

$$(35) \quad P_t \in \Pi, \sigma \in \mathcal{D}(P_t), \varrho_{P_t} \sigma = \sigma \Rightarrow \mathfrak{s}(P_t, \sigma) \leq 0.$$

Se ε è una p - C^1 curva orientata che giace in Σ , ciascuna p - C^1 parametrizzazione di ε è, per l'Osservazione 1, la traiettoria parametrizzata $\xi \mapsto (\theta(\xi), \mathbf{q}(\xi))$ che corrisponde alla coppia (P_t, σ) con σ in $\mathcal{D}(P_t)$. Relativamente a questa coppia le equazioni (32) e (19) comportano:

$$(36) \quad \mathfrak{s}(P_t, \sigma) = \int_0^t \left(\frac{\partial_\theta \tilde{\varepsilon}(\theta, \mathbf{q})}{\theta} \dot{\theta} + \frac{\theta \partial_{\mathbf{q}} \tilde{\varepsilon}(\theta, \mathbf{q}) - \mathbf{Z}(\theta)^T \mathbf{q}}{\theta^2} \cdot \dot{\mathbf{q}} - \frac{\mathbf{q} \cdot \mathbf{K}(\theta)^{-1} \mathbf{q}}{\theta^2} \right) d\xi,$$

dove $\theta, \mathbf{q}, \dot{\theta}$ e $\dot{\mathbf{q}}$ stanno per $\theta(\xi), \mathbf{q}(\xi), \dot{\theta}(\xi)$ e $\dot{\mathbf{q}}(\xi)$. Pertanto $\mathfrak{s}(P_t, \sigma)$ può essere scritto come la somma di due termini:

$$(37) \quad \mathfrak{s}(P_t, \sigma) = \mathcal{J}_1 + \mathcal{J}_2,$$

il primo dei quali

$$(38) \quad \mathcal{J}_1 = \mathcal{J}_1(\varepsilon) = \int_\varepsilon \left(\frac{\partial_\theta \tilde{\varepsilon}(\theta, \mathbf{q})}{\theta} d\theta + \frac{\theta \partial_{\mathbf{q}} \tilde{\varepsilon}(\theta, \mathbf{q}) - \mathbf{Z}(\theta)^T \mathbf{q}}{\theta^2} \cdot d\mathbf{q} \right)$$

è un integrale curvilineo indipendente dalla parametrizzazione scelta per ε , mentre il secondo:

$$(39) \quad \mathcal{J}_2 = - \int_0^t \frac{\mathbf{q} \cdot \mathbf{K}(\theta)^{-1} \mathbf{q}}{\theta^2} d\xi,$$

dipende dalla parametrizzazione, ma risulta limitato da:

$$(40) \quad |\mathcal{J}_2| \leq Mt,$$

dove

$$(41) \quad M = \sup_{\varepsilon} |\mathbf{q} \cdot \mathbf{K}(\theta)^{-1} \mathbf{q} / \theta^2|$$



è finito poichè $\mathbf{K}$ è continuo su $\mathcal{I} \subset (0, \infty)$ e c è un sottoinsieme compatto di $\Sigma = \mathcal{I} \times \mathcal{A}$.

Ora, se c non è soltanto una p - C^1 curva orientata in Σ , ma anche una curva chiusa, allora per ogni p - C^1 parametrizzazione di c , la corrispondente coppia (P_t, σ) è un ciclo e quindi da (35) e (37) abbiamo:

$$(42) \quad \mathcal{J}_1(c) + \mathcal{J}_2 \leq 0.$$

Per la limitazione (40) su $\mathcal{J}_2$, la relazione (42) può valere per *tutte* le p - C^1 parametrizzazioni di c soltanto se:

$$(43) \quad \mathcal{J}_1(c) \leq 0.$$

Per la curva $-c$, che differisce da c solo per l'orientamento, l'equazione (38) comporta, $\mathcal{J}_1(-c) = -\mathcal{J}_1(c)$, ma da (43) abbiamo anche $\mathcal{J}_1(-c) \leq 0$, perciò:

$$(44) \quad \mathcal{J}_1(c) = 0.$$

Poichè c è una arbitraria p - C^1 curva chiusa in Σ , che è un aperto e connesso sottoinsieme di $\mathbb{R} \oplus \mathcal{V}^{(3)}$, allora da (44) abbiamo, utilizzando un noto teorema sull'esistenza del potenziale per campi vettoriali, che esiste una funzione $\tilde{\eta}: \Sigma \rightarrow \mathbb{R}$ differenziabile con continuità tale che:

$$(45) \quad \theta \partial_\theta \tilde{\eta}(\theta, \mathbf{q}) = \partial_\theta \tilde{e}(\theta, \mathbf{q}),$$

$$(46) \quad \theta^2 \partial_{\mathbf{q}} \tilde{\eta}(\theta, \mathbf{q}) = \theta \partial_{\mathbf{q}} \tilde{e}(\theta, \mathbf{q}) - \mathbf{Z}(\theta)^T \mathbf{q}.$$

Inoltre su ogni p - C^1 curva orientata c di Σ :

$$(47) \quad \mathcal{J}_1(c) = \tilde{\eta}(\sigma_2) - \tilde{\eta}(\sigma_1),$$

dove σ_1 e σ_2 sono rispettivamente il punto iniziale e finale di c .

Dalle equazioni (37) e (47) abbiamo, per ogni coppia (P_t, σ) con σ in $\mathcal{D}(P_1)$:

$$(48) \quad \mathcal{A}(P_t, \sigma) = \tilde{\eta}(\varrho_{P_t} \sigma) - \tilde{\eta}(\sigma) + \mathcal{J}_2,$$

dove $\mathcal{J}_2$ è definito dall'equazione (39).

Fissato lo stato $\sigma_0 = (\theta_0, \mathbf{q}_0)$ e un numero positivo t , è possibile individuare il processo $\bar{P}_t = (\bar{\xi}_0, \bar{\mathbf{g}}_0)$ definito su $[0, t]$ da:

$$(49) \quad \bar{\xi}_0 \equiv 0, \quad \bar{\mathbf{g}}_0 \equiv -\mathbf{K}(\theta_0)^{-1} \mathbf{q}_0,$$

allora, la corrispondente soluzione di (25) è la costante:

$$(50) \quad \theta = \theta_0, \quad \mathbf{q} = \mathbf{q}_0,$$

così che la coppia $(\bar{P}_t, \sigma_0)$ è un ciclo, quindi da (35), (48) e (39) abbiamo:

$$(51) \quad 0 > \mathcal{A}(\bar{P}_t, \sigma_0) = -t \mathbf{q}_0 \cdot \mathbf{K}(\theta_0)^{-1} \mathbf{q}_0 / \theta^2.$$

Pertanto la seconda legge comporta che per ogni θ in $\mathcal{I}$:

$$(52) \quad \mathbf{q} \cdot \mathbf{K}(\theta)^{-1} \mathbf{q} \geq 0,$$

per tutti i $\mathbf{q}$ in $\mathcal{A}$. Poichè $\mathbf{K}(\theta)^{-1}$ è un tensore invertibile e $\mathcal{A}$ contiene un intorno sferico di $\mathbf{0}$, questo implica che $\mathbf{K}(\theta)$ è *definito positivo per ogni θ in $\mathcal{I}$* . Inoltre sia che (P_t, σ) è un ciclo oppure no, (51) e (39) insieme comportano:

$$(53) \quad \mathcal{I}_2 \leq 0,$$

e quindi da (48) abbiamo:

$$(54) \quad \mathcal{A}(P_t, \sigma) \leq \tilde{\eta}(\varrho_{P_t} \sigma) - \tilde{\eta}(\sigma).$$

Poichè questa relazione vale per ogni coppia (P_t, σ) con P_t in Π e σ in $\mathcal{D}(P_t)$, possiamo affermare che $\tilde{\eta}$ è una *funzione entropia* ⁽⁷⁾. Naturalmente l'esistenza di tale funzione entropia comporta che $\mathcal{A}(P_t, \sigma)$ non è positiva quando la coppia (P_t, σ) è un ciclo. Utilizzando la continuità di $\tilde{\eta}$, è inoltre possibile mostrare che da (54) si ha la proprietà di Clausius per ogni stato di Σ e quindi si può affermare:

⁽⁷⁾ È conseguenza di (54) e della continuità di $\tilde{\eta}$ che $\tilde{\eta}$ è anche un *upper potential* (potenziale superiore) per $\mathcal{A}$ nel senso della Definizione 3.2 di [20].

OSSERVAZIONE 3. Le funzioni di risposta T, K ed $\tilde{e}$ sono compatibili con la seconda legge della termodinamica se, e soltanto se, esiste una funzione differenziabile con continuità $\tilde{\eta}: \Sigma \rightarrow \mathbb{R}$ che verifica (54) per tutte le coppie (P_t, σ) con P_t in Π e σ in $\mathcal{D}(P_t)$.

Supponiamo ora che oltre alla funzione $\tilde{\eta}$, della equazione (47) esiste un'altra funzione $\tilde{\eta}: \Sigma \rightarrow \mathbb{R}$ che è una funzione entropia per lo stesso elemento materiale, cioè verifica la relazione:

$$(55) \quad \tilde{\eta}(\varrho_{P_t}\sigma) - \tilde{\eta}(\sigma) \geq \mathcal{A}(P_t, \sigma)$$

per ogni coppia (P_t, σ) con σ in $\mathcal{D}(P_t)$. Per ogni coppia di stati (σ_1, σ_2) , c'è una p - C^1 curva orientata c che ha σ_1 come suo punto iniziale e σ_2 come suo punto finale; per ogni p - C^1 parametrizzazione di c , da (55) e (37) si ha:

$$(56) \quad \tilde{\eta}(\sigma_2) - \tilde{\eta}(\sigma_1) \geq \mathcal{J}_1(c) + \mathcal{J}_2,$$

e quindi da (40),

$$(57) \quad \tilde{\eta}(\sigma_2) - \tilde{\eta}(\sigma_1) \geq \mathcal{J}_1(c).$$

Se ora scambiamo σ_1 con σ_2 e sostituiamo c con la curva $-c$, che differisce da c solo per l'orientamento, abbiamo utilizzando lo stesso procedimento:

$$(58) \quad \tilde{\eta}(\sigma_1) - \tilde{\eta}(\sigma_2) \geq \mathcal{J}_1(-c) = -\mathcal{J}_1(c).$$

Questa disuguaglianza è compatibile con (57) soltanto se $\tilde{\eta}(\sigma_2) - \tilde{\eta}(\sigma_1) = \mathcal{J}_1(c)$. Quindi in virtù di (47) possiamo concludere che:

$$(59) \quad \tilde{\eta}(\sigma_2) - \tilde{\eta}(\sigma_1) = \tilde{\eta}(\sigma_2) - \tilde{\eta}(\sigma_1);$$

cioè $\tilde{\eta}$ può differire da $\tilde{\eta}$ solo per una costante ⁽⁸⁾.

L'esistenza di una funzione entropia $\tilde{\eta}$, cioè una funzione da Σ a $\mathbb{R}$

⁽⁸⁾ Le dimostrazioni della esistenza, differenziabilità e unicità di $\tilde{\eta}$ sono analoghe a quelle utilizzate in [19] che si richiamano agli argomenti introdotti nella discussione della termodinamica degli elementi elastici conduttori di calore, studiati in [20].

che verifica (55), comporta la validità di (35), da cui, come abbiamo mostrato, segue l'esistenza di una funzione entropia $\tilde{\eta}$ differenziabile con continuità che può differire da $\tilde{\eta}$ al più per una costante. Abbiamo così:

OSSERVAZIONE 4. Se un elemento materiale ha una funzione entropia, essa è differenziabile con continuità ed è unica a meno di una costante.

Il valore η della funzione entropia $\tilde{\eta}$ è chiamato, naturalmente, *entropia*; $\tilde{\eta}$ risulta unica se noi assegnamo il valore 0 all'entropia in un assegnato stato σ^0 . Se $\mathcal{J}$ ha la forma $(0, \alpha)$ e la funzione η_0 , definita su $\mathcal{J}$ da:

$$(60) \quad \eta_0(\theta) = \tilde{\eta}(\theta, \mathbf{0}),$$

ha limite per $\theta \rightarrow 0$, allora una normalizzazione naturale per $\tilde{\eta}$ si ottiene ponendo:

$$(61) \quad \lim_{\theta \rightarrow 0} \eta_0(\theta) = 0.$$

Il valore ψ della funzione $\tilde{\psi}$ definita su Σ da:

$$(62) \quad \tilde{\psi}(\theta, \mathbf{q}) = \tilde{e}(\theta, \mathbf{q}) - \theta \tilde{\eta}(\theta, \mathbf{q})$$

è detta *energia libera di Helmholtz*. L'ipotesi di regolarità per $\tilde{e}$, insieme con la provata regolarità di $\tilde{\eta}$, comportano che $\tilde{\psi}$ è differenziabile con continuità e in virtù della equazione (45), abbiamo su Σ :

$$(63) \quad \partial_\theta \tilde{\psi}(\theta, \mathbf{q}) = -\tilde{\eta}(\theta, \mathbf{q}),$$

mentre dalla equazione (46) si ha:

$$(64) \quad \theta \partial_{\mathbf{q}} \tilde{\psi}(\theta, \mathbf{q}) = \mathbf{Z}(\theta)^T \mathbf{q}.$$

Questa ultima relazione ci dice che $\tilde{\psi}$ deve avere la forma di (7c), mentre la relazione (63) comporta che $\tilde{\eta}$ deve essere espresso da (7b). Evidentemente (7b), (7c) e (62) implicano che $\tilde{e}$ ha la forma (7a).

Naturalmente (63) e (45) sono uguali alle relazioni (8). Infine da (64) risulta che per ogni θ in $\mathcal{J}$ la funzione $\mathbf{q} \mapsto \tilde{\psi}(\theta, \mathbf{q})$ ha un gra-

diente del secondo ordine dato da:

$$(65) \quad \theta \partial_{\mathbf{q}}^2 \tilde{\psi}(\theta, \mathbf{q}) = \mathbf{Z}(\theta)^T,$$

ciò comporta che $\mathbf{Z}(\theta)$ è *simmetrico* per ogni θ in $\mathcal{J}$, cioè vale (6).

Riassumiamo questo nel seguente teorema:

TEOREMA ⁽⁹⁾. *La seconda legge implica che per ogni valore di θ :*

- (i) *il tensore $\mathbf{K}(\theta)$ è definito positivo;*
- (ii) *il tensore $\mathbf{Z}(\theta) = \mathbf{K}(\theta)^{-1} \mathbf{T}(\theta)$ è simmetrico;*
- (iii) *e, η , ψ non sono indipendenti da $\mathbf{q}$, ma sono invece dati mediante funzioni $\tilde{e}$, $\tilde{\eta}$, $\tilde{\psi}$ che sono legate dalle relazioni (8) ed hanno la forma (7).*

OSSERVAZIONE 5. Come conseguenza delle relazioni (45) e (46) e della regolarità della funzione entropia abbiamo che quando θ e $\mathbf{g}$ sono continue, allora anche $\dot{\eta}$ è continua e inoltre:

$$\begin{aligned} (66) \quad \dot{\eta} &= \partial_{\theta} \eta(\theta, \mathbf{q}) \dot{\theta} + \partial_{\mathbf{q}} \tilde{\eta}(\theta, \mathbf{q}) \cdot \dot{\mathbf{q}} \\ &= [\theta \partial_{\theta} \tilde{e}(\theta, \mathbf{q}) \dot{\theta} + \theta \partial_{\mathbf{q}} \tilde{e}(\theta, \mathbf{q}) \cdot \dot{\mathbf{q}} - \mathbf{q} \cdot \mathbf{Z}(\theta) \dot{\mathbf{q}}] / \theta^2 \\ &= \dot{e} / \theta - \mathbf{q} \cdot \mathbf{Z}(\theta) \dot{\mathbf{q}} / \theta^2. \end{aligned}$$

La quantità

$$(67) \quad \gamma = \dot{\eta} + \operatorname{div}(\mathbf{q} / \theta) - r / \theta$$

è detta *incremento della produzione di entropia*; segue da (66), (27), (28) e (4) che γ risulta uguale a:

$$(68) \quad \gamma = \mathbf{q} \cdot \mathbf{K}(\theta)^{-1} \mathbf{q} / \theta^2.$$

La definitezza positiva di $\mathbf{K}$ comporta che γ non è negativo e si annulla soltanto se $\mathbf{q} = \mathbf{0}$. Così la disuguaglianza di Clausius-Duhem vale anche in questa teoria.

⁽⁹⁾ [19], Teorema 4.1.

3. Superfici singolari.

Supponiamo che in ogni punto $\mathbf{x}$ di una regione $\mathcal{R}$ di uno spazio Euclideo, le relazioni costitutive

$$(69) \quad \mathbf{T}(\theta) \dot{\mathbf{q}} + \mathbf{q} = -\mathbf{K}(\theta) \mathbf{g},$$

$$(70) \quad e = \tilde{e}(\theta, \mathbf{q}),$$

valgano con $\mathbf{T}$, $\mathbf{K}$ ed $\tilde{e}$ funzioni come in (18), differenziabili con continuità. Riteniamo inoltre che queste funzioni siano compatibili con la termodinamica e quindi obbediscano le conclusioni (i), (ii) e (iii) del teorema della precedente sezione, in particolare e ha la forma (7a).

Supponiamo ora che, per un dato $t^* > 0$, i campi dipendenti dal tempo θ , $\mathbf{q}$ e r siano continui su $\mathcal{R} \times (0, t^*)$, ma $\mathcal{R} \times (0, t^*)$ contenga una ipersuperficie regolare $\mathcal{S}$ lungo la quale $\dot{\theta}$, $\mathbf{g}$, $\dot{\mathbf{q}}$ e $\text{grad}_{\mathbf{x}} \mathbf{q}$ possono avere discontinuità, sebbene risultino continue sul complemento di $\mathcal{S}$. Indichiamo con $(\mathbf{n}, -U)$ (dove $|\mathbf{n}| = 1$ e $U \geq 0$) la normale a $\mathcal{S}$ nel punto $(\mathbf{x}_0, t_0)$ interno a $\mathcal{S}$; $\mathbf{n}$ è la *direzionale di propagazione* e U la *velocità* di $\mathcal{S}$ in $(\mathbf{x}_0, t_0)$.

La differenza di valori (il salto) di un campo f (ad esempio $\dot{\theta}$, $\mathbf{g}$ ecc.) « come l'onda che passa per il punto $\mathbf{x}_0$ al tempo t_0 » è data dalla formula:

$$(71) \quad [f] = \lim_{t \rightarrow t_0+} f(\mathbf{x}_0, t) - \lim_{t \rightarrow t_0-} f(\mathbf{x}_0, t).$$

Noi supporremo che $[\dot{\theta}] \neq 0$ e chiamiamo l'ipersuperficie una *onda di incremento termico* ⁽¹⁰⁾.

In [19] abbiamo mostrato che una onda di incremento termico non può essere completamente trasversale; cioè, non può essere tale che

⁽¹⁰⁾ Queste onde sono state studiate da Gurtin e Pipkin [15] e la nostra trattazione dell'argomento in [19] prosegue quella da loro fatta. Vedi anche i recenti lavori di Morro [16], [25] e la classica ricerca di Cattaneo [2] delle onde di ordine due; cioè superficie lungo la quale θ , $\mathbf{q}$ e le loro derivate prime sono continue, ma le loro derivate seconde presentano discontinuità. La nostra discussione sulle onde di incremento termico in [19] è stata sviluppata su ipotesi costitutive più ampie di quelle utilizzate qui.

$[\dot{\mathbf{q}}] \cdot \mathbf{n} = 0$ ⁽¹¹⁾. Abbiamo anche mostrato che U verifica una equazione quadratica ⁽¹²⁾ che in questo contesto prende la forma:

$$(72) \quad U^2 \partial_\theta \tilde{e}(\theta, \mathbf{q}) + U \mathbf{n} \cdot \mathbf{Z}(\theta)^{-1} \partial_{\mathbf{q}} \tilde{e}(\theta, \mathbf{q}) - \mathbf{n} \cdot \mathbf{Z}(\theta)^{-1} \mathbf{n} = 0,$$

dove $\theta = \theta(\mathbf{x}_0, t_0)$ e $\mathbf{q} = \mathbf{q}(\mathbf{x}_0, t_0)$, con $(\mathbf{x}_0, t_0)$ indichiamo un punto su $\mathcal{S}$ per il quale la velocità dell'onda è U e la direzione di propagazione è $\mathbf{n}$. Da (13),

$$(73) \quad \partial_\theta \tilde{e}(\theta, \mathbf{q}) = c_0(\theta) + \mathbf{q} \cdot \mathbf{B}(\theta) \mathbf{q},$$

$$(74) \quad \partial_{\mathbf{q}} \tilde{e}(\theta, \mathbf{q}) = 2\mathbf{A}(\theta) \mathbf{q} = \frac{2}{\theta} \mathbf{Z}(\theta) \mathbf{q} - \frac{d}{d\theta} \mathbf{Z}(\theta) \mathbf{q},$$

dove c_0 , $\mathbf{A}$, $\mathbf{B}$ e $\mathbf{Z}$ sono definiti come in (10), (12), (15), e (5).

Supponiamo ora, in accordo con l'esperienza, che per ogni θ in $\mathcal{J}$: (I), $\mathbf{Z}(\theta)$ è definito positivo; (II), $c_0(\theta)$ è positivo. Poichè abbiamo mostrato che $\mathbf{K}(\theta)$ è definito positivo, per cristalli con una simmetria abbastanza alta (ad esempio, cristalli cubici), (I) comporta come conseguenza di osservazioni fisiche che $\mathbf{T}(\theta)$, il tensore tempo di rilassamento, è definito positivo. L'ipotesi (II), che la capacità termica è positiva quando $\mathbf{q} = \mathbf{0}$, è ovviamente in accordo con l'esperienza e coi modelli di meccanica statistica; poichè $\partial_\theta \tilde{e}$ è continuo, (II) comporta che, per ogni θ , c'è un intorno $\mathcal{N}_\theta$ di $\mathbf{0}$ tale che $\partial_\theta \tilde{e}(\theta, \mathbf{q})$ è positivo per ogni $\mathbf{q}$ in $\mathcal{N}_\theta$.

Dalle relazioni (72)-(74) abbiamo:

OSSERVAZIONE 6. Supponiamo che θ e $\mathbf{q}$ siano tali che $\partial_\theta \tilde{e}(\theta, \mathbf{q}) > 0$, e definiamo $U_0(\theta, \mathbf{q}, \mathbf{n})$ mediante la relazione:

$$(75) \quad U_0(\theta, \mathbf{q}, \mathbf{n}) = \left(\frac{\mathbf{n} \cdot \mathbf{Z}(\theta)^{-1} \mathbf{n}}{\partial_\theta \tilde{e}(\theta, \mathbf{q})} \right)^{\frac{1}{2}}.$$

Quando $\mathbf{q}(\mathbf{x}_0, t_0) = \mathbf{0}$, cioè quando l'onda di incremento termico

⁽¹¹⁾ Vedi Remark 5.1 di [19]. Cattaneo [2] ottenne un risultato analogo per onde di ordine due in materiali che verificano la sua teoria (nella quale la dipendenza di e da $\mathbf{q}$ non è presa in considerazione).

⁽¹²⁾ L'equazione (5,13) di [19]. Formulazioni analoghe a questa equazione intervengono anche nel lavoro di Gurtin e Pipkin [15] e Morro [16], [25].

entra in una regione dove $\mathbf{q} = \mathbf{0}$, la velocità U dell'onda è:

$$(76) \quad U(\theta, \mathbf{0}, \mathbf{n}) = U_0(\theta, \mathbf{0}, \mathbf{n}) = (\mathbf{n} \cdot \mathbf{Z}(\theta)^{-1} \mathbf{n} / c_0(\theta))^{\frac{1}{2}}.$$

In generale, l'equazione (72) per U (con $\partial_\theta \tilde{e}(\theta, \mathbf{q}) > 0$) ha una unica soluzione positiva $U(\theta, \mathbf{q}, \mathbf{n})$ che può essere scritta nella forma:

$$(77) \quad U(\theta, \mathbf{q}, \mathbf{n}) = U_0(\theta, \mathbf{q}, \mathbf{n}) [(1 + (\boldsymbol{\varphi} \cdot \mathbf{n})^2)^{\frac{1}{2}} - \boldsymbol{\varphi} \cdot \mathbf{n}];$$

dove

$$(78) \quad \begin{aligned} \boldsymbol{\varphi} &= \mathbf{Z}(\theta)^{-1} \partial_{\mathbf{q}} \tilde{e}(\theta, \mathbf{q}) / 2 U_0(\theta, \mathbf{q}, \mathbf{n}) \partial_\theta \tilde{e}(\theta, \mathbf{q}) \\ &= \mathbf{Z}(\theta)^{-1} \mathbf{A}(\theta) \mathbf{q} / U_0(\theta, \mathbf{q}, \mathbf{n}) \partial_\theta \tilde{e}(\theta, \mathbf{q}) = \\ &= \frac{2\mathbf{q} - \theta \mathbf{Z}(\theta)^{-1} (d\mathbf{Z}(\theta)/d\theta) \mathbf{q}}{2\theta U_0(\theta, \mathbf{q}, \mathbf{n}) \partial_\theta \tilde{e}(\theta, \mathbf{q})}. \end{aligned}$$

Perciò quando $\mathbf{Z}(\theta)^{-1} \mathbf{A}(\theta)$ è definito positivo, come si prevede per i cristalli dielettrici, e quindi $\mathbf{q} \neq \mathbf{0}$ comporta $\boldsymbol{\varphi} \cdot \mathbf{q} > 0$, una onda di incremento termico che si propaga nella direzione del vettore flusso di calore avanza più lentamente che una onda che si propaga nella direzione opposta ⁽¹³⁾:

$$(79) \quad \mathbf{q} \neq \mathbf{0}, \quad \mathbf{n} = \mathbf{q}/|\mathbf{q}| \Rightarrow U(\theta, \mathbf{q}, \mathbf{n}) < U(\theta, \mathbf{q}, -\mathbf{n}).$$

⁽¹³⁾ Quasi alla fine della loro ricerca sulle onde, Gurtin e Pipkin [15] fanno una ipotesi che porta ad una conclusione opposta a quella qui ottenuta.

BIBLIOGRAFIA

- [1] B. D. COLEMAN - W. NOLL, *The thermodynamics of elastic materials with heat conduction and viscosity*, Arch. Rational Mech. Anal., **13** (1963), pp. 167-178.
- [2] C. CATTANEO, *Sulla conduzione del calore*, Atti Sem. Mat. Fis. Univ. Modena, **3** (1948), pp. 83-101.

- [3] C. TRUESDELL - R. G. MUNCASTER, *Fundamentals of Maxwell's Kinetic Theory of a Simple Monatomic Gas*, New York, etc., Academic Press (1980).
- [4] M. CHESTER, *Second sound in solids*, Phys. Rev., **131** (1963), pp. 2013-2015.
- [5] R. A. GUYER - J. A. KRUMHANS, *Solution of the linearized phonon Boltzmann equation*, Phys. Rev., **148** (1966), pp. 766-778.
- [6] J. C. WARD - J. WILKS, *Second sound and the thermo-mechanical effect at very low temperatures*, Phil. Mag., **43** (1952), pp. 48-50.
- [7] R. B. DINGLE, *The velocity of second sound in various media*, Proc. Roy. Soc. (London), A **65** (1952), pp. 1044-1050.
- [8] J. A. SUSSMAN - A. THELLUNG, *Thermal conductivity of perfect dielectric crystals in the absence of umklapp processes*, Proc. Phys. Soc. (London), **81** (1963), pp. 1122-1130.
- [9] A. GRIFFIN, *On the detection of second sound in crystals by light scattering*, Phys. Letters, **17** (1965), pp. 208-210.
- [10] E. W. PROHOFSKY - J. A. KRUMHANS, *Second-sound propagation in dielectric solids*, Phys. Rev., **133** (1964), pp. A1403-A1410.
- [11] R. A. GUYER - J. A. KRUMHANS, *Dispersion relation for second sound in solids*, Phys. Rev., **133** (1964), pp. A1411-A1417.
- [12] C. P. ENZ, *One-particle densities, thermal propagation, and second sound in dielectric crystals*, Ann. Phys. (N. Y.), **46** (1968), pp. 114-173.
- [13] P. C. KWOK, *Dispersion and damping of second sound in nonisotropic solids*, Physics, **3** (1967), pp. 221-229.
- [14] R. J. HARDY, *Phonon Boltzmann equation and second sound in solids*, Phys. Rev. B, **2** (1970), pp. 1193-1207.
- [15] M. E. GURTIN - A. C. PIPKIN, *A general theory of heat conduction with finite wave speeds*, Arch. Rational Mech. Anal., **31** (1968), pp. 113-126.
- [16] A. MORRO, *Wave propagation in thermo-viscous materials with hidden variables*, Arch. Mech. (Warszawa), **32** (1980), pp. 145-161.
- [17] Y.-H. PAO - D. K. BANERJEE, *Thermal pulses in dielectric crystals*, Lett. Appl. Eng. Sci., **1** (1973), pp. 35-41.
- [18] D. K. BANERJEE - Y.-H. PAO, *Thermoelastic waves in anisotropic solids*, J. Acoustic Soc. Am., **56** (1974), pp. 1444-1454.
- [19] B. D. COLEMAN - M. FABRIZIO - D. R. OWEN, *On the thermodynamics of second sound in dielectric crystals*, Arch. Rational Mech. Anal. **80** (1982), pp. 135-158.
- [20] B. D. COLEMAN - D. R. OWEN, *A mathematical foundation for thermodynamics*, Arch. Rational Mech. Anal., **54** (1974), pp. 1-104.
- [21] B. D. COLEMAN - D. R. OWEN, *On thermodynamics and elastic-plastic materials*, Arch. Rational Mech. Anal., **59** (1975), pp. 25-51 (erratum, *ibid.*, **62** (1975), p. 396); *On the thermodynamics of elastic-plastic materials with temperature-dependent moduli and yield stresses*, *ibid.*, **70** (1979), pp. 340-354.
- [22] B. D. COLEMAN - V. J. MIZEL, *Thermodynamics and departures from Fourier's law of heat conduction*, Arch. Rational Mech. Anal., **13** (1963), pp. 245-261.

- [23] B. D. COLEMAN - V. J. MIZEL, *Existence of caloric equations of state in thermodynamics*, J. Chem. Phys., **40** (1964), pp. 1116-1125.
- [24] B. D. COLEMAN - M. E. GURTIN, *Thermodynamics with internal state variables*, J. Chem. Phys., **47** (1967), pp. 597-613.
- [25] A. MORRO, *Acceleration waves in thermo-viscous fluids*, Rend. Sem. Mat. Univ. Padova, **63** (1980), pp. 169-184.

Manoscritto pervenuto in redazione il 29 giugno 1982.