Atti Accademia Nazionale dei Lincei

Classe Scienze Fisiche Matematiche Naturali

Rendiconti

Michele Ciarletta, Giovanni Matarazzo

Sui potenziali termodinamici dei sistemi elettromagnetici semplici

Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. **80** (1986), n.6, p. 384–393.

Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1986_8_80_6_384_0>

Fisica matematica. — *Sui potenziali termodinamici dei sistemi elettromagnetici semplici* (*). Nota di MICHELE CIARLETTA e GIOVANNI MATARAZZO (**), presentata (***) dal Corrisp. T. MANACORDA.

SUMMARY. — We consider a thermoelectromagnetic system characterized by Maxwell-Cattaneo like constitutive equations for the heat flux and the electric current density. We prove the existence of the internal energy and specific free entalpy potentials and further of the entropy upperpotential without using the Clausius-Duhem inequality.

§ 1. INTRODUZIONE

In questa Nota si dimostra l'esistenza dei potenziali termodinamici, energia interna ed entalpia libera specifica, del soprapotenziale entropia, e si determinano le restrizioni termodinamiche per un sistema elettromagnetico semplice caratterizzato da equazioni costitutive, relative ai vettori flusso di calore e densità di corrente elettrica, del tipo Maxwell-Cattaneo.

L'impostazione del lavoro si basa sul metodo proposto da Coleman, Fabrizio e Owen in [1], [2], [6], nell'ambito della teoria generale dei sistemi termodinamici.

Dopo aver caratterizzato lo stato σ del sistema termoelettromagnetico considerato, dalla Prima Legge della Termodinamica si perviene all'esistenza della funzione di stato energia interna $e(\sigma)$, e di conseguenza alla formulazione locale della suddetta Legge, con un procedimento analogo a quello adoperato in [8].

Poiché non utilizziamo direttamente la ben nota diseguaglianza di Clausius–Duhem, è opportuno considerare « l'azione » [6], che nel nostro caso con ovvio significato dei simboli assume l'espressione:

$$\int_0^t \frac{1}{\mathrm{T}} \left[\partial_{\mathbf{E}} e \cdot \dot{\mathbf{E}} + \partial_{\mathbf{H}} e \cdot \dot{\mathbf{H}} + \partial_{q} e \cdot \dot{q} + \partial_{\mathrm{J}} e \cdot \dot{\mathbf{J}} + \frac{1}{\mathrm{T}} q \cdot g - (\mathbf{E} \cdot \dot{\mathbf{D}} + \right.$$

$$\left. + \mathbf{H} \cdot \dot{\mathbf{B}} + \mathbf{E} \cdot \mathbf{J}) \right] \mathrm{d}\xi ,$$

(*) Lavoro eseguito sotto gli auspici del G.N.F.M. del C.N.R. e nell'ambito dei progetti di ricerca finanziati con i fondi M.P.I.

(**) M. Ciarletta, Istituto di Matematica, Fisica e Informatica della Fac. di Ing. dell'Università di Salerno.

G. Matarazzo, Dipartimento di Matematica e Applicazioni « R. Caccioppoli » dell'Università di Napoli, Fac. di Ing., via Claudio n. 21, 80125 Napoli.

(***) Nella seduta del 20 giugno 1986.

dove ξ è un'assegnata parametrizzazione di una curva regolare a tratti localizzata nello spazio degli stati (1).

Si formula poi la Seconda Legge della Termodinamica imponendo all'azione di avere la proprietà di Clausius per ogni stato σ [2], [6], [9].

Dopo aver provato che l'azione può essere espressa come somma di due termini, di cui uno è limitato e non positivo mentre l'altro risulta nullo su ogni ciclo chiuso, si dimostra l'esistenza del soprapotenziale entropia $\eta(\sigma)$ in conseguenza di un noto teorema sull'esistenza del potenziale per campi vettoriali e della Seconda Legge della Termodinamica.

Infine, in virtù delle ipotesi costitutive per il flusso di calore $\boldsymbol{q}$ e per la corrente elettrica $\mathbf{J}$, si può provare con estrema semplicità che l'entalpia libera specifica risulta un potenziale termodinamico non solo rispetto alle funzioni $\mathbf{D}, \mathbf{B}, \eta$, ma anche rispetto a $\boldsymbol{q}$ e a $\mathbf{J}$.

§ 2. Sia Ω un materiale che occupa la regione Ω^* dello spazio euclideo R^3. Con $X \in \Omega^*$ indicheremo la posizione occupata dal generico punto materiale di Ω, mentre $t \in [0, d_p)$, $d_p \in R^+$, indica la variabile temporale e V è lo spazio traslato di R^3.

La termodinamica dei materiali elettromagnetici è caratterizzata dalle seguenti grandezze: il campo elettrico $\mathbf{E}(X, t)$, l'induzione magnetica $\mathbf{B}(X, t)$, il campo magnetico $\mathbf{H}(X, t)$, lo spostamento elettrico $\mathbf{D}(X, t)$, il vettore densità di corrente elettrica $\mathbf{J}(X, t)$, il vettore flusso di calore $\boldsymbol{q}(X, t)$, la potenza calorica $h(X, t)$, le densità per unità di volume di energia interna $e(X, t)$ e di entropia $\eta(X, t)$, il campo della temperatura assoluta $T(X, t) > 0$ e il suo gradiente $\boldsymbol{g}(X, t)$.

DEFINIZIONE I. *Diremo sistema termoelettromagnetico semplice l'insieme ordinato* $(\mathscr{C}, \Pi, \hat{C}, \hat{\rho}, \hat{U})$ *così caratterizzato nel generico punto* $X \in \Omega^*$:

1) $\mathscr{C}$ è l'insieme delle *configurazioni* $C \doteq (\mathbf{E}, \mathbf{H}, T) \in V \times V \times R^+$ definite su $\Omega^* \times [0, d_p)$.

2) Π è l'insieme dei *processi termoelettromagnetici* $p \doteq (\dot{\mathbf{E}}, \dot{\mathbf{H}}, \dot{T}, \boldsymbol{g}) \in V \times V \times R \times V$ definiti su $\Omega^* \times [0, d_p)$ e continui a tratti su $[0, d_p)$, tale che ogni restrizione di $p(t)$ all'intervallo $[t_1, t_2) \subset [0, d_p)$ è ancora un elemento di Π; indichiamo in particolare con p_t la restrizione di $p(t)$ all'intervallo $[0, t)$, $t \leqq d_p$.

Se inoltre $p_1, p_2 \in \Pi$ la *continuazione* di p_1 con p_2 definita come:

$$p_1 * p_2 = \begin{cases} p_1(t) & \text{se } t \in [0, d_{p_1}) \\ p_2(t - d_{p_1}) & \text{se } t \in [d_{p_1}, d_{p_1} + d_{p_2}) . \end{cases}$$

è ancora un processo di Π.

(1) Comunque tutte le grandezze presenti nella formula scritta sopra saranno richiamate poco innanzi.

3) Σ è uno spazio topologico denominato *Spazio degli stati*, i cui elementi sono detti *stati.*

4) $\hat{C} : \Sigma \rightarrow \mathscr{C}$ è un proiettore su $\mathscr{C}$, cioè lo stato deve sempre contenere la configurazione

5) $\hat{\rho} : \Sigma \diamond \Pi \rightarrow \Sigma$, detta *funzione di transizione degli stati*, associa alla coppia (σ , p), stato processo fra loro compatibili, lo stato raggiunto mediante il processo $p(t)$ che ha inizio da σ.

La funzione ρ è tale che:

se $(\sigma , p_1) \in \Sigma \diamond \Pi$ e $(\hat{\rho}(\sigma , p_1), p_2) \in \Sigma \diamond \Pi$ allora $\hat{\rho}(\sigma , p_1 * p_2) = \hat{\rho}(\hat{\rho}(\sigma , p_1) , p_2) \in \Sigma$.

6) L'*uscita termoelettromagnetica* del sistema è definita dalla funzione $\hat{U} : \Sigma \times \Gamma \rightarrow V \times V \times V \times R \times V$, dove Γ è un sottoinsieme aperto e connesso di $V \times V \times R \times V$, che associa alla coppia $(\sigma_t , p(t))$, rispettivamente stato attuale e processo all'istante t , *i* valori attuali dello spostamento elettrico $\hat{\mathbf{D}}(\sigma_t , p(t))$, del campo magnetico $\hat{\mathbf{B}}(\sigma_t , p(t))$, del vettore densità di corrente elettrica $\hat{\mathbf{J}}(\sigma_t , p(t))$, della quantità di calore assorbita o ceduta per unità di volume $\hat{h}(\sigma_t , p(t))$, del vettore flusso di calore $\hat{\boldsymbol{q}}(\sigma_t , p(t))$.

7) L'insieme $\Sigma_\sigma \equiv \{\hat{\rho}(\sigma , p) : p \in \Pi , (\sigma , p) \in \Sigma \diamond \Pi\} \equiv \Sigma$.

Consideriamo ora un sistema termoelettromagnetico, la cui uscita $\hat{U} \equiv (\hat{\mathbf{D}} , \hat{\mathbf{B}} , \hat{\mathbf{J}} , \hat{h} , \hat{\boldsymbol{q}})$ sia caratterizzata dalle seguenti equazioni costitutive:

$$
\begin{aligned}
&\dot{\hat{\mathbf{J}}}(\sigma_t , p(t)) + \alpha\hat{\mathbf{J}}(\sigma_t , p(t)) = b\mathbf{E}(X , t)\\
&\dot{\hat{\boldsymbol{q}}}(\sigma_t , p(t)) + a\hat{\boldsymbol{q}}(\sigma_t , p(t)) = - ak\boldsymbol{g}(X , t)\\
&\hat{\mathbf{B}}(\sigma_t , p(t)) = \hat{\mathbf{B}}(\mathbf{E}(X , t) , \mathbf{H}(X , t) , T(X , t) , \hat{\mathbf{J}}(\sigma_t , p(t)) ,\\
&\quad \hat{\boldsymbol{q}}(\sigma_t , p(t))) ,\\
&\hat{\mathbf{D}}(\sigma_t , p(t)) = \hat{\mathbf{D}}(\mathrm{E}(X , t) , \mathbf{H}(X , t) , T(X , t) , \hat{\mathbf{J}}(\sigma_t , p(t)) ,\\
&\quad \hat{\boldsymbol{q}}(\sigma_t , p(t))) ,\\
&\hat{\boldsymbol{h}}(\sigma_t , p(t)) = \hat{\boldsymbol{h}}(\mathbf{E}(X , t) , \mathbf{H}(X , t) , T(X , t) , \hat{\mathbf{J}}(X , t) , \hat{\boldsymbol{q}}(X , t)) ,
\end{aligned}
\tag{2.1}
$$

dove α , b , a , k sono parametri che caratterizzano la natura del materiale.

Osserviamo che è possibile determinare l'espressione dello stato $\sigma(t)$ del sistema caratterizzato dalle equazioni costitutive (2.1) come soluzione del seguente problema di Cauchy [5]:

$$
(2.2)\qquad \begin{cases} \dot{\mathbf{J}}(t) + \alpha \mathbf{J}(t) = b\mathbf{E}(t) \\ \dot{\boldsymbol{q}}(t) + a\boldsymbol{q}(t) = -ak\boldsymbol{g}(t) \\ \dot{\mathrm{C}}(t) = \tilde{p}(t) \\ \mathbf{J}(0) = \mathbf{J}_0 \,,\, \boldsymbol{q}(0) = \boldsymbol{q}_0 \,,\, \mathrm{C}(0) \equiv (\mathbf{E}(0) \,,\, \mathbf{H}(0) \,,\, \mathrm{T}(0)) = \mathrm{C}_0 \equiv \\ \equiv (\mathbf{E}_0 \,,\, \mathbf{H}_0 \,,\, \mathrm{T}_0) \,, \end{cases}
$$

dove $\tilde{p}(t) \equiv (\dot{\mathbf{E}}_p(t) \,,\, \dot{\mathbf{H}}_p(t) \,,\, \dot{\mathrm{T}}_p(t))$.

Infatti è immediato osservare che una scelta dello stato del tipo $\sigma = (\mathbf{E} \,,\, \mathbf{H} \,,\, \mathrm{T} \,,\, \mathbf{J} \,,\, \boldsymbol{q})$ è in accordo con la struttura richiesta in 6) dall'unicità della soluzione del proplema (2.2); inoltre è possibile esprimere la funzione di transizione degli stati $\hat{\rho}$ come integrale generale del sistema (2.2).

§ 3. Supporremo le funzioni $\mathbf{E} \,,\, \mathbf{H} \,,\, \mathrm{T} \,,\, \hat{\mathbf{J}} \,,\, \hat{\boldsymbol{q}}$ continue a tratti su $[0 \,,\, d_p)$ insieme alle loro derivate prime, mentre $\boldsymbol{g}$ sarà supposta continua a tratti [3].

Il significato di ciclo chiuso è precisato dalla seguente

Definizione II. *Diremo che la coppia* $(\sigma \,,\, p) \in \Sigma \diamond \Pi$ *è un ciclo chiuso se lo stato che si ottiene partendo da* σ *ed eseguendo il processo* p, *coincide con* σ *stesso, cioè* $\hat{\rho}(\sigma \,,\, p) = \sigma$.

Enunciamo ora la Prima Legge della Termodinamica in forma debole [4], [6], [7]:

Prima legge. *Su ogni ciclo chiuso* $(\sigma \,,\, p)$ *risulta*

$$
(3.1)\qquad \oint_0^{d_p} [\hat{h}(\sigma_t \,,\, p(t)) + \mathbf{E}(t) \cdot \dot{\hat{\mathbf{D}}}(\sigma_t \,,\, p(t)) + \mathbf{H}(t) \cdot \dot{\hat{\mathbf{B}}}(\sigma_t \,,\, p(t)) + \\ + \mathbf{E}(t) \cdot \hat{\mathbf{J}}(\sigma_t \,,\, p(t))] \,\mathrm{d}t = 0 \,,
$$

dove $\sigma_t = \hat{\rho}(\sigma \,,\, p_t)$.

Consideriamo la funzione $\tilde{e} : \Sigma \diamond \Pi \to \mathrm{R}$ così definita

$$
(3.2)\qquad \tilde{e}(\sigma \,,\, p) = \int_0^{d_p} [\hat{h}(\sigma_t \,,\, p(t)) + \mathbf{E}(t) \cdot \dot{\hat{\mathbf{D}}}(\sigma_t \,,\, p(t)) + \\ + \dot{\hat{\mathbf{B}}}(\sigma_t \,,\, p(t)) \cdot \mathbf{H}(t) + \mathbf{E}(t) \cdot \hat{\mathbf{J}}(\sigma_t \,,\, p(t)] \,\mathrm{d}t \,.
$$

Definizione III. *Una funzione* $f : \Sigma \to \mathrm{R}$ *è detta potenziale per* $\tilde{e}(\sigma \,,\, p)$ *se per ogni* $\sigma_1 \,,\, \sigma_2 \in \Sigma$ *e per ogni processo* $p \in \Pi$ *tale che* $\hat{\rho}(\sigma_1 \,,\, p) = \sigma_2$ *si ha*:

$$
f(\sigma_2) - f(\sigma_1) = \tilde{e}(\sigma_1 \,,\, p) \,.
$$

TEOREMA I. *Dalla Prima Legge della termodinamica segue che* $\tilde{e}(\sigma, p)$ *ammette un potenziale* $e : \Sigma \to \mathrm{R}$, *detto energia interna, univocamente determinato a meno di una costante.*

Dimostrazione. Per ogni $\sigma_0, \sigma \in \Sigma$ definiamo l'insieme:

$$\varepsilon_{(\sigma_0, \sigma)} \equiv \{\tilde{e}(\sigma_0, p) \text{ per ogni } p \in \Pi \text{ tale che } \hat{\rho}(\sigma_0, p) = \sigma\} .$$

Tale insieme $\varepsilon_{(\sigma_0, \sigma)}$ risulta limitato, anzi costituito da un unico elemento, come segue dalla Prima Legge della termodinamica e dalla proprietà di additività della funzione $\tilde{e}(\sigma, p)$ (cfr. [8]).

Fissato uno stato $\sigma_0 \in \Sigma$ consideriamo la funzione:

$$e(\sigma) = \varepsilon_{(\sigma_0, \sigma)} .$$

Ora comunque si scelgano due stati $\sigma_1, \sigma_2 \in \Sigma$ avremo:

$$e(\sigma_2) - e(\sigma_1) = \varepsilon_{(\sigma_0, \sigma_2)} - \varepsilon_{(\sigma_0, \sigma_1)} \tag{3.3}$$

e ricordando che l'insieme $\varepsilon_{(\sigma_0, \sigma)}$ è limitato, anzi costituito da un unico elemento, otterremo:

$$\varepsilon_{(\sigma_0, \sigma_2)} = \tilde{e}(\sigma_0, p_2) , \; \varepsilon_{(\sigma_0, \sigma_1)} = \tilde{e}(\sigma_0, p_1) ,$$

con p_1 e $p_2 \in \Pi$ tali che $\hat{\rho}(\sigma_0, p_1) = \sigma_1$ e $\hat{\rho}(\sigma_0, p_2) = \sigma_2$; allora dalla (3.3) avremo:

$$e(\sigma_2) - e(\sigma_1) = \tilde{e}(\sigma_0, p_2) - \tilde{e}(\sigma_0, p_1) .$$

Per ogni processo $p \in \Pi$ tale che $\hat{\rho}(\sigma_1, p) = \sigma_2$, risulterà per l'additività della funzione $\tilde{e}(\sigma, p)$ che:

$$\begin{aligned} e(\sigma_1) - e(\sigma_2) &= \tilde{e}(\sigma_0, p_1 * p) - \tilde{e}(\sigma_0, p_1) = \\ &= \tilde{e}(\hat{\rho}(\sigma_0, p_1), p) = \tilde{e}(\sigma_1, p) , \end{aligned}$$

da tale eguaglianza e dalla Definizione III segue infine l'asserto del Teorema I.

Nell'ipotesi di limitatezza dell'uscita termoelettromagnetica $\hat{\mathrm{U}}(\sigma_t, p(t))$ su $[0, d_p)$ per ogni $(\sigma, p) \in \Sigma \diamond \Pi$, consegue dalla Prima Legge che l'energia interna $e(\hat{\rho}(\sigma, p(t))$ è una funzione continua su $[0, d_p)$ ed ivi differenziabile in ogni t di $[0, \mathrm{d}_p)$ in cui la funzione integranda di (3.1) è continua; in tali punti è possibile formulare localmente la Prima Legge nella forma seguente:

$$\begin{aligned} \dot{e}(\sigma(t)) &= \hat{h}(\sigma_t, p(t)) + \mathbf{E}(t) \cdot \dot{\hat{\mathbf{D}}}(\sigma_t, p(t)) + \\ &+ \mathbf{H}(t) \cdot \dot{\hat{\mathbf{B}}}(\sigma_t, p(t)) + \mathbf{E}(t) \cdot \hat{\mathbf{J}}(\sigma_t, p(t)) . \end{aligned} \tag{3.4}$$

§ 4. Sia c una curva orientata $p - C^1$ (differenziabile a tratti con continuità) localizzata in Σ; la funzione $\xi \to (\mathbf{E}(\xi), \mathbf{H}(\xi), \mathrm{T}(\xi), \hat{\boldsymbol{q}}(\xi), \hat{\mathbf{J}}(\xi))$, definita in $[0, t)$ ed a valori in Σ, sia una $p - C^1$ parametrizzazione di c; con σ_0 indichiamo il « punto » iniziale di c mentre $\hat{\rho}(\sigma_0, p(t))$ individua il « punto » finale [2].

Consideriamo la seguente « azione » lungo la traiettoria assegnata:

$$a(\sigma, p(t)) = \int_0^t \frac{1}{\mathrm{T}} \left(\hat{h}(\xi) + \frac{1}{\mathrm{T}} \hat{\boldsymbol{q}}(\xi) \cdot \boldsymbol{g}(\xi) \right) d\xi ; \tag{4.1}$$

se si tiene conto che $e = e(\mathbf{E}(\xi), \mathbf{H}(\xi), \mathrm{T}(\xi), \hat{\boldsymbol{q}}(\xi), \hat{\mathbf{J}}(\xi))$, da (3.4) e (4.1) segue:

$$\begin{aligned} a(\sigma, p(t)) = \int_0^t \frac{1}{\mathrm{T}} \Big[& \partial_{\mathbf{E}} e \cdot \dot{\mathbf{E}} + \partial_{\mathbf{H}} e \cdot \dot{\mathbf{H}} + \partial_{\mathrm{T}} e \dot{\mathrm{T}} + \partial_{\hat{\boldsymbol{q}}} e \cdot \dot{\hat{\boldsymbol{q}}} + \\ & + \partial_{\hat{\mathbf{J}}} e \cdot \dot{\hat{\mathbf{J}}} + \frac{1}{\mathrm{T}} \hat{\boldsymbol{q}} \cdot \boldsymbol{g} - (\mathbf{E} \cdot \dot{\hat{\mathbf{D}}} + \mathbf{H} \cdot \dot{\hat{\mathbf{B}}} + \mathbf{E} \cdot \hat{\mathbf{J}}) \Big] d\xi . \end{aligned} \tag{4.2}$$

DEFINIZIONE IV. *Diremo che l'azione a ha la proprietà di Clausius nello stato* σ_0 *se essa è non positiva ogniqualvolta la traiettoria è chiusa in* Σ (cfr. [9]).

Come in [2], [6], [9] formuliamo la Seconda Legge della termodinamica nel modo seguente:

II Legge. *L'azione a ha la proprietà di Clausius su ogni stato di* Σ.

Dalla seconda legge discende pertanto (cfr. [9]) che per ogni $(\sigma, p) \in \Sigma \diamond \Pi$, tale che $\hat{\rho}(\sigma, p) = \sigma$, $a(\sigma, p(t)) \leq 0$.

Con riferimento alle coppie $(\sigma, p(t)) \in \Sigma \diamond \Pi$, ricordando $(2.1)_{2,3,4}$ possiamo scrivere la (4.2) nel seguente modo:

$$\begin{aligned} a(\sigma, p(t)) = \int_0^t \frac{1}{\mathrm{T}} \Big[& \partial_{\mathbf{E}} e \cdot \dot{\mathbf{E}} + \partial_{\mathbf{H}} e \cdot \dot{\mathbf{H}} + \partial_{\mathrm{T}} e \dot{\mathrm{T}} + \\ & + \left(\partial_{\hat{\boldsymbol{q}}} e - \frac{1}{a k \mathrm{T}} \hat{\boldsymbol{q}} \right) \cdot \dot{\hat{\boldsymbol{q}}} - \frac{1}{k\mathrm{T}} \hat{\boldsymbol{q}}^2 + \partial_{\hat{\mathbf{J}}} e \cdot \dot{\hat{\mathbf{J}}} + \\ & - \mathbf{E} \cdot (\partial_{\mathbf{E}} \hat{\mathbf{D}} \cdot \dot{\mathbf{E}} + \partial_{\mathbf{H}} \hat{\mathbf{D}} \cdot \dot{\mathbf{H}} + \partial_{\mathrm{T}} \hat{\mathbf{D}} \dot{\mathrm{T}} + \partial_{\hat{\boldsymbol{q}}} \hat{\mathbf{D}} \cdot \dot{\hat{\boldsymbol{q}}} + \partial_{\hat{\mathbf{J}}} \hat{\mathbf{D}} \cdot \dot{\hat{\mathbf{J}}}) + \\ & - \mathbf{H} \cdot (\partial_{\mathbf{E}} \hat{\mathbf{B}} \cdot \dot{\mathbf{E}} + \partial_{\mathbf{H}} \hat{\mathbf{B}} \cdot \dot{\mathbf{H}} + \partial_{\mathrm{T}} \hat{\mathbf{B}} \dot{\mathrm{T}} + \partial_{\hat{\boldsymbol{q}}} \hat{\mathbf{B}} \cdot \dot{\hat{\boldsymbol{q}}} + \partial_{\hat{\mathbf{J}}} \hat{\mathbf{B}} \cdot \dot{\hat{\mathbf{J}}}) - \mathbf{E} \cdot \hat{\mathbf{J}} \Big] d\xi . \end{aligned} \tag{4.3}$$

Da $(2.1)_1$ e (4.3) segue che l'azione $a(\sigma, p(t))$ può essere posta nella forma

$$a(\sigma, p(t)) = \mathrm{A}_1 + \mathrm{A}_2 , \tag{4.4}$$

(2) Per parametrizzazione della curva c si deve intendere la corrispondenza fra c ed una coppia (σ, p) tale che la funzione $\sigma_t = \hat{\rho}(\sigma, p_t)$ descriva la curva c al variare di t.

dove:

$$A_1 = \int_0^t -\left(\frac{\hat{q}^2}{kT^2} + \frac{\alpha\hat{\mathbf{J}}^2}{bT}\right) d\xi\,, \tag{4.5}$$

$$\begin{aligned} A_2 = \int_c \frac{1}{T} \Big[&(\partial_{\mathbf{E}}\, e - \mathbf{E}\cdot\partial_{\mathbf{E}}\,\hat{\mathbf{D}} - \mathbf{H}\cdot\partial_{\mathbf{E}}\,\hat{\mathbf{B}})\cdot d\mathbf{E} + (\partial_{\mathbf{H}}\, e - \\ &- \mathbf{E}\cdot\partial_{\mathbf{H}}\,\hat{\mathbf{D}} - \mathbf{H}\cdot\partial_{\mathbf{H}}\,\hat{\mathbf{B}})\cdot d\mathbf{H} + \\ &(\partial_T\, e - \mathbf{E}\cdot\partial_T\,\hat{\mathbf{D}} - \mathbf{H}\cdot\partial_T\,\hat{\mathbf{B}})\, dT + \left(\partial_{\hat{q}}\, e - \frac{1}{akT}\,\hat{q} - \right. \\ &\left. - \mathbf{E}\cdot\partial_{\hat{q}}\hat{\mathbf{D}} - \mathbf{H}\cdot\partial_{\hat{q}}\,\hat{\mathbf{B}}\right)\cdot d\,\hat{q} + \\ &\left(\partial_{\hat{\mathbf{J}}}\, e - \mathbf{E}\cdot\partial_{\hat{\mathbf{J}}}\,\hat{\mathbf{D}} - \mathbf{H}\cdot\partial_{\hat{\mathbf{J}}}\,\hat{\mathbf{B}} - \frac{1}{b}\hat{\mathbf{J}}\right)\cdot d\,\hat{\mathbf{J}}\Big]\,. \end{aligned} \tag{4.6}$$

L'integrale A_2 è indipendente dalla parametrizzazione di c, mentre il primo integrale A_1 dipende dalla parametrizzazione di c mediante la durata $t \in [0\,,\, d_p)$ del processo $p \in \Pi$; in fatti:

$$|\,A_1\,| \leqq Mt\,, \tag{4.7}$$

dove

$$M = \sup_c \left| -\frac{\hat{q}^2}{kT^2} - \frac{\alpha\hat{\mathbf{J}}^2}{bT} \right| \tag{4.8}$$

è finito per le proprietà di compattezza di c e di regolarità dei campi che lo definiscono.

Se ora supponiamo che c sia chiusa, allora $\sigma = \hat{\rho}\,(\sigma\,,\,p\,(t))$ e

$$A_1 + A_2\,(c) \leqq 0\,, \tag{4.9}$$

per la limitatezza di M e l'arbitrarietà di $t \in [0\,,\, d_p)$ da (4.9) segue:

$$A_2\,(c) \leq 0; \tag{4.10}$$

poiché risulta $A_2\,(-c) = -A_2\,(c)$ e $A_2\,(-c) \leq 0$, si ha:

$$A_2\,(c) = 0\,. \tag{4.11}$$

Pertanto da (4.6), tenendo conto delle ipotesi di regolarità sui funzionali costitutivi e nell'ipotesi che Σ sia un aperto connesso, ne viene per un noto teorema sull'esistenza del potenziale per campi vettoriali, che esiste una funzione differenziabile $\eta : \Sigma \to R$ tale che:

$$
\begin{aligned}
&\partial_{\mathbf{E}} e - \mathbf{E} \cdot \partial_{\mathbf{E}} \hat{\mathbf{D}} - \mathbf{H} \cdot \partial_{\mathbf{E}} \hat{\mathbf{B}} = \mathrm{T}\, \partial_{\mathbf{E}} \eta \\
&\partial_{\mathbf{H}} e - \mathbf{E} \cdot \partial_{\mathbf{H}} \hat{\mathbf{D}} - \mathbf{H} \cdot \partial_{\mathbf{H}} \hat{\mathbf{B}} = \mathrm{T}\, \partial_{\mathbf{H}} \eta \\
&\partial_{\mathrm{T}} e - \mathbf{E} \cdot \partial_{\mathrm{T}} \hat{\mathbf{D}} - \mathbf{H} \cdot \partial_{\mathrm{T}} \hat{\mathbf{B}} = \mathrm{T}\, \partial_{\mathrm{T}} \eta \qquad (4.12)\\
&\partial_{\hat{q}} e - \mathbf{E} \cdot \partial_{\hat{q}} \hat{\mathbf{D}} - \mathbf{H} \cdot \partial_{\hat{q}} \hat{\mathbf{B}} - \frac{1}{ak\mathrm{T}}\, \hat{\boldsymbol{q}} = \mathrm{T} \partial_{\hat{q}} \eta \\
&\partial_{\hat{\mathbf{J}}} e - \mathbf{E} \cdot \partial_{\hat{\mathbf{J}}} \hat{\mathbf{D}} - \mathbf{H} \cdot \partial_{\hat{\mathbf{J}}} \hat{\mathbf{B}} - \frac{1}{b}\, \hat{\mathbf{J}} = \mathrm{T} \partial_{\hat{\mathbf{J}}} \eta\,.
\end{aligned}
$$

Dimostriamo ora il seguente

TEOREMA II. *Dalla Seconda Legge segue che esiste una funzione di stato* $\eta(\sigma(t)) : \Sigma \to R$, *detta entropia, univocamente determinata a meno di una costante dalle relazioni* (4.12).

Inoltre sussistono le seguenti restrizioni sulle equazioni costitutive (2.1).

$$k > 0 \quad , \quad \frac{\alpha}{b} > 0\,.$$

Dimostrazione. L'esistenza della funzione $\eta(\sigma(t))$ è già stata precedentemente provata; per dimostrare che $\eta(\sigma(t))$ è una funzione entropia mostreremo che la suddetta funzione risulta essere un soprapotenziale per l'azione $a(\sigma, p)$ (3).

Se si tiene conto di (4.4), (4.5), (4.6) e (4.12), risulta:

$$a(c, p(t)) = \eta(\hat{\rho}(\sigma, p(t))) - \eta(\sigma) + \mathrm{A}_1\,. \tag{4.13}$$

Consideriamo ora il problema di Cauchy (2.2) e osserviamo che comunque si fissi lo stato $\sigma_0 \equiv (\mathbf{E}_0, \mathbf{H}_0, \mathrm{T}_0, \hat{\mathbf{J}}_0, \hat{q}_0) \in \Sigma$ è possibile determinare per ogni $t \in [0, d_p)$ il processo $p_0(t) \equiv \left(\mathbf{0}, \mathbf{0}, 0, -\frac{1}{k}\hat{q}_0\right) \in \Pi$, durante il quale lo stato σ del nostro sistema si mantenga costante ed assuma il prefissato valore σ_0, ove si scelga $\hat{\mathbf{J}}_0 = \frac{b}{\alpha}\mathbf{E}_0$.

(3) Una funzione $\mathrm{A} : \Sigma \to R$ è detta « soprapotenziale » per $a(\sigma, p)$ se comunque si fissi $\sigma_1, \sigma_2 \in \Sigma$ e un processo $p \in \Pi$ tale che $\hat{\rho}(\sigma_1, p) = \sigma_2$ risulti

$$\mathrm{A}(\sigma_2) - \mathrm{A}(\sigma_1) \geq a(\sigma_1, p)\,.$$

Pertanto la coppia $(\sigma_0, p_0) \in \Sigma \diamond \Pi$ risulta un ciclo chiuso e ricordando (4.5) e (4.13) otteniamo:

$$a(\sigma_0, p_0) = -\frac{1}{T_0^2}\left(\frac{\hat{q}_0^2}{k} + \frac{\alpha}{b}\hat{\mathbf{J}}_0^2 T_0\right) t \leq 0 . \tag{4.14}$$

Dalla (4.14) e dalla Seconda Legge consegue allora:

$$\frac{1}{k}\hat{q}^2 + \frac{\alpha}{b}\hat{\mathbf{J}}^2 T \geq 0 \text{ per tutti i } (T, \hat{\mathbf{J}}, \hat{q}) \in R^+ \times V \times V \tag{4.15}$$

e quindi:

$$k > 0 \quad , \quad \frac{\alpha}{b} > 0 . \tag{4.16}$$

Poiché le (4.16) comportano

$$A_1 \leq 0 \text{ per ogni } (\sigma, p) \in \Sigma \diamond \Pi ,$$

dalla (4.13) abbiamo:

$$a(\sigma, p(t)) \leq \eta(\hat{\rho}(\sigma, p(t))) - \eta(\sigma)$$

e quest'ultima diseguaglianza conclude la dimostrazione del Teorema II.

Consideriamo ora l'entalpia libera specifica:

$$\Psi = e - T\eta - \mathbf{E}\cdot\hat{\mathbf{D}} - \mathbf{H}\cdot\hat{\mathbf{B}} . \tag{4.17}$$

Derivando la (4.17) rispetto a $\mathbf{E}, \mathbf{H}, T, \hat{q}, \hat{\mathbf{J}}$ abbiamo:

$$\begin{aligned}
\partial_{\mathbf{E}}\Psi &= \partial_{\mathbf{E}} e - T\partial_{\mathbf{E}}\eta - \hat{\mathbf{D}} - \mathbf{H}\cdot\partial_{\mathbf{E}}\hat{\mathbf{B}} - \mathbf{E}\cdot\partial_{\mathbf{E}}\hat{\mathbf{D}}\\
\partial_{\mathbf{H}}\Psi &= \partial_{\mathbf{H}} e - T\partial_{\mathbf{H}}\eta - \mathbf{E}\cdot\partial_{\mathbf{H}}\hat{\mathbf{D}} - \hat{\mathbf{B}} - \mathbf{H}\cdot\partial_{\mathbf{H}}\hat{\mathbf{B}}\\
\partial_{T}\Psi &= \partial_{T} e - \eta - T\partial_{T}\eta - \mathbf{E}\cdot\partial_{T}\hat{\mathbf{D}} - \mathbf{H}\cdot\partial_{T}\hat{\mathbf{B}}\\
\partial_{\hat{q}}\Psi &= \partial_{\hat{q}} e - T\partial_{\hat{q}}\eta - \mathbf{E}\cdot\partial_{\hat{q}}\hat{\mathbf{D}} - \mathbf{H}\cdot\partial_{\hat{q}}\hat{\mathbf{B}}\\
\partial_{\hat{\mathbf{J}}}\Psi &= \partial_{\hat{\mathbf{J}}} e - T\partial_{\hat{\mathbf{J}}}\eta - \mathbf{E}\cdot\partial_{\hat{\mathbf{J}}}\hat{\mathbf{D}} - \mathbf{H}\cdot\partial_{\hat{\mathbf{J}}}\hat{\mathbf{B}} .
\end{aligned} \tag{4.18}$$

Dalle (4.12) e (4.18) segue infine il seguente

TEOREMA III. *Nelle precisate ipotesi di regolarità dei funzionali costitutivi e del generico processo termoelettromagnetico di* Π, *dalla seconda legge della termodinamica si ha*:

I) $\hat{\mathbf{D}} = -\partial_{\mathbf{E}}\Psi$ III) $\eta = -\partial_{T}\Psi$ V) $\hat{\mathbf{J}} = b\partial_{\hat{\mathbf{J}}}\Psi$.

II) $\hat{\mathbf{B}} = -\partial_{\mathbf{H}}\Psi$ IV) $\hat{q} = akT\partial_{\hat{q}}\Psi$.

BIBLIOGRAFIA

[1] M. FABRIZIO (1976) – *Teoria matematica per la termodinamica dei materiali elastici ed anelastici*, « Boll. U.M.I. », *13-P*, 712-725.

[2] B.D. COLEMAN, M. FABRIZIO e D.R. OWEN (1982) – *Il secondo suono nei cristalli: Termodinamica ed equazioni costitutive*, « Rend. Sem. Mat. Univ. Padova », *68*, 207-227.

[3] M. CIARLETTA (1984) – *Sulle restrizioni termodinamiche per continui del tipo Cattaneo-Maxwell*, « Boll. U.M.I. », *3-A*, 275-281.

[4] M. CIARLETTA e G. MATARAZZO (1985) – *Sulla termodinamica dei sistemi elettromagnetici: equazione dell'entropia e temperatura assoluta*, in corso di stampa su « Boll. U.M.I. ».

[5] E. LASERRA e G. MATARAZZO (1983) – *Superconduttori e conduttori perfetti come sistemi elettromagnetici*, « Suppl. B.U.M.I. » (Fisica Matematica), *2*, 273-282.

[6] B.D. COLEMAN e D.R. OWEN (1974) – *A mathematical foundation for Thermodynamics*, « Arch. Rat. Mech. Anal. », *54*, 1-104.

[7] B.D. COLEMAN e D.R. OWEN (1976) – *On Thermodynamics and elastic-plastic materials*, « Arch. Rat. Mech. Anal. », *59*, 25-51.

[8] M. FABRIZIO e C. GIORGI (1985) – *Sulla Termodinamica dei Materiali Semplici*, in corso di stampa sul « Bollettino U.M.I. ».

[9] B.D. COLEMAN, D.R. OWEN e J.B. SERRIN (1982) – *The second Law of Thermodynamics for systems with approximate Cycles*, « Arch. Rat. Mech. Anal. », 77, 103-142