

Thermodynamique en Relativité Générale

Autor(en): **Stueckelberg, E.C.G. / Wanders, G.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Helvetica Physica Acta**

Band (Jahr): **26 (1953)**

Heft III-IV

PDF erstellt am: **09.08.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-112418>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Thermodynamique en Relativité Générale

par E. C. G. Stueckelberg et G. Wanders*) (Genève).

(17 IV 1953.)

Summary. Non-relativistic phenomenological Thermodynamics is extended to the space-time of General Relativity¹). One finds an unique energy—momentum tensor, entropy—and substance current and irreversibility.

La *Thermodynamique phénoménologique et non-relativiste* est basée sur deux principes exprimant l'impossibilité de perpetuum mobile de première et seconde espèce. Le premier principe se traduit par le principe de conservation de l'énergie H (au cours de l'évolution temporelle $t' \leq t'' \leq t''' \leq \dots$) auquel s'ajoutent les principes de conservation des trois composantes de la quantité de mouvement π_i et de C quantités de substances indépendantes N_A , ($A = 1, 2, \dots, C$):

$$H' = H'' = H''' = \dots \quad (1)$$

$$\pi'_i = \pi''_i = \dots; \quad i = 1 \text{ à } d (= 3) \quad (2)$$

$$N'_A = N''_A = \dots; \quad A = 1 \text{ à } C \quad (3)$$

Le deuxième principe localise d'abord ces quantités dans différents systèmes, ou phases: I, II, ...:

$$H = H(I) + H(II) + \dots \quad (4)$$

$$\pi_i = \pi_i(I) + \pi_i(II) + \dots \quad (5)$$

$$N_A = N_A(I) + N_A(II) + \dots \quad (6)$$

Il décompose ensuite le transfert d'énergie d'un système à un autre en deux termes: *travail* et *chaleur*. Le postulat de l'impossibilité de transformer une quantité de chaleur retirée d'un système I intégralement en du travail fourni à un autre système II, sans que l'état des autres systèmes III, IV, ... ne soit modifié est la forme

*) Recherche subventionnée par la Commission Suisse de l'Energie Atomique (C. S. A.).

¹) B. LEAF, Phys. Rev. **84**, 345 (1952), a fait récemment l'analyse correspondante en relativité restreinte.

classique du deuxième principe. On en déduit: d'une part, l'existence de l'entropie S , également localisable:

$$S = S(I) + S(II) + \dots \quad (7)$$

qui ne peut qu'augmenter au cours du temps:

$$S' \leq S'' \leq S''' \leq \dots \quad (8)$$

D'autre part, on démontre qu'en tout système et à toute époque doivent exister une fonction d'état positive, la température T , et un certain nombre de coefficients positifs ou nuls: les viscosités transversale et longitudinale η et ξ , la conductibilité thermique α et les coefficients de diffusion $\lambda_A, \lambda_B, \dots$ des différentes substances, qui sont aussi des fonctions d'état, ainsi que les C potentiels chimiques μ_A .

En Théorie de la Relativité, le transfert s'exprime par le flux d'énergie à travers une surface. Mais, la décomposition de ce flux en travail et chaleur n'est plus univoquement possible. Ceci a amené certains auteurs (PAULI, TOLMAN) à introduire, en Relativité Restreinte, la notion d'une température d'un corps en mouvement. Quant à nous, il nous semble que la seule manière d'introduire le deuxième principe en Théorie de la Relativité est de remplacer son énoncé classique par sa conséquence (7) et (8), c'est-à-dire, le postulat d'une grandeur S , extensive au même titre que H, π_i et N_A , qui augmente au cours du temps pour tout observateur.

Dans un continu Riemannien quadri-dimensionnel, le correspondant d'un terme des sommes (4), (5), est:

$$dH_\beta = d\sigma_\alpha \Theta_\beta^\alpha; \quad dH_i = d\pi_i; \quad dH_4 = -dH \quad (4') \quad (5')$$

où $d\sigma_\alpha$ est l'élément d'une hypersurface tridimensionnelle caractérisant une époque; il n'est pas possible de définir une quantité de mouvement et une énergie totales. Par contre, la quantité totale de substance A et l'entropie totale sont données par:

$$N'_A = \int_{t'} d\sigma_\alpha n_A^\alpha \quad (6')$$

$$S' = \int_{t'} d\sigma_\alpha s^\alpha. \quad (7')$$

Les $(d + C + 1)$ équations d'évolution (1), (2) et (3) se traduisent en:

$$D_\beta \Theta_\alpha^\beta = 0 \quad (1') \quad (2')$$

$$D_\beta n_A^\beta = 0 \quad (3')$$

où D_α est le symbole de la dérivée covariante par rapport à x^α . Le deuxième principe prend la forme ($i = \text{irréversibilité}$):

$$D_\alpha s^\alpha - i = 0; \quad i \geq 0. \quad (8')$$

Comme il fallait s'y attendre, le remplacement du deuxième principe par une de ses conséquences est insuffisant pour définir la température. Par contre, *deux axiomes* supplémentaires introduisent d'une manière univoque les fonctions $T\mu_A$, ξ , η , \varkappa et λ_A , ainsi que la quadri-(d -) vitesse v^α , comme nous le montrons dans cet article. Ces axiomes sont:

1° Les $(d + C + 2)$ principes (1'), (2'), (3') et (8') réglant l'évolution des courants de quantité de mouvement, d'énergie, des substances chimiques indépendantes et de l'entropie ne sont pas indépendants (en d'autres termes: l'état ne dépend que de $(d + C + 1)$ variables d'état: $f_1, f_2, \dots, f_{(d+C+1)}$).

2° Les $(d + C + 1)$ variables d'état peuvent être choisies telles que les $(d + C + 2)$ courants Θ_α^β , n_A^β et s^β ne dépendent que linéairement des dérivées $D_\alpha f_1, D_\alpha f_2, \dots, D_\alpha f_{(d+C+1)}$.*).

Cependant, ces axiomes n'imposent que des relations entre les signes des fonctions, sans fixer individuellement le signe de chacune d'elles. En particulier, le caractère positif de la température est perdu.

De l'axiome 1° suit l'existence de $(d + C + 2)$ coefficients homogènes εv^α , μ_A , T reliant les $(d + C + 2)$ principes par:

$$\varepsilon v^\alpha D_\beta \Theta_\alpha^\beta + \sum_A \mu_A D_\beta n_A^\beta + T (D_\beta s^\beta - i) = 0 \quad (9)$$

qui sont univoquement définis (au signe de v^α près) si on normalise la quadri-vitesse v^α à:

$$v^2 = v_\alpha v^\alpha = g_{\alpha\beta} v^\alpha v^\beta = -\varepsilon; \quad \varepsilon^2 = 1. \quad (10)$$

Partant du tenseur $\Theta^{\alpha\beta}$, symétrique, le plus général satisfaisant l'axiome 2°, nous cherchons les restrictions qui doivent lui être imposées pour que (9) soit une identité, et nous trouvons les expressions de n_A^α , s^α , et i . Il s'agit donc de calculer:

$$r = -\varepsilon v^\alpha D_\beta \Theta_\alpha^\beta = D_\alpha u^\alpha + \varepsilon \Theta^{\beta\alpha} v_{\beta\alpha} \quad (11)$$

où

$$u^\alpha = -\varepsilon v_\beta \Theta_\alpha^\beta \quad (12)$$

est la projection sur la quadri-vitesse v^α du courant d'énergie-impulsion, c'est-à-dire, le *flux d'énergie interne*, et:

$$v_{\beta\alpha} = \frac{1}{2} (D_\beta v_\alpha + D_\alpha v_\beta). \quad (13)$$

*) L'axiome 2° exprime que ces courants décrivent le *phénomène du transport*.

Choisissons les champs v^α , μ_A , et T comme variables d'état, nous décomposons $\Theta^{\alpha\beta}$ en une somme de termes ne contenant chacun essentiellement que les dérivées d'un seul champ et nous analysons séparément ces différents termes.

Le fluide parfait. Un premier terme $\Theta_{(0)}^{\alpha\beta}$ ne contient aucune dérivée; sa forme générale est:

$$\Theta_{(0)}^{\alpha\beta} = m v^\alpha v^\beta + \varepsilon p g^{\alpha\beta} \quad (14)$$

$$\text{où: } m = m(T, \mu_A, \mu_B, \dots) \quad \text{et} \quad p = p(T, \mu_A, \mu_B, \dots).$$

On trouve:

$$u_{(0)}^\alpha = \varphi v^\alpha \quad \text{avec} \quad \varphi = m - p \quad (15)$$

et:

$$r_{(0)} = \dot{\varphi} + m D_\alpha v^\alpha \quad (16)$$

$$\dot{\varphi} = (\text{dérivée hydrodynamique de } \varphi) = v^\alpha D_\alpha \varphi.$$

En introduisant les variables σ , v_A , v_B , ... conjuguées de T , μ_A , μ_B , ...:

$$\text{où} \quad T = \varphi_\sigma; \quad \mu_A = \varphi_{v_A} \quad (17)$$

$$\varphi_\sigma = \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \sigma} \right)_{v_A} \quad \varphi_{v_A} = \left(\frac{\partial \varphi}{\partial v_A} \right)_{\sigma, v_{B \neq A}}$$

$$\dot{\varphi} = T \dot{\sigma} + \sum_A \mu_A \dot{v}_A$$

et $r_{(0)}$ prend la forme exigée par (9) si:

$$m = T \sigma + \sum_A \mu_A v_A \quad (18)$$

en effet, on a alors:

$$r_{(0)} = T D_\alpha (\sigma v^\alpha) + \sum_A \mu_A D_\alpha (v_A v^\alpha). \quad (19)$$

Nous montrons dans l'Appendice qu'étant données deux fonctions m et φ de $(C+1)$ variables x_1, x_2, \dots, x_{C+1} il est toujours possible d'effectuer un changement de variables $x_1, x_2, \dots \rightarrow T, \mu_A, \mu_B, \dots$ tel que (18) soit vérifiée. Ainsi (18) choisit le système de variables qui doit être identifié au système: température, potentiels chimiques, pour que (9) soit satisfaite.

(19) montre que $\Theta_{(0)}^{\alpha\beta}$ fournit des contributions au courant d'entropie et aux courants de substances parallèles à la quadri-vitesse:

$$s_{(0)}^\alpha = \sigma v^\alpha \quad n_{A(0)}^\alpha = \nu_A v^\alpha \quad (20)$$

mais ne donne pas de contribution à l'irréversibilité i : $i_{(0)} = 0$.

Si $\Theta^{\alpha\beta}$ se réduit à $\Theta_{(0)}^{\alpha\beta}$, l'équation d'évolution $D_\alpha \Theta^{\alpha\beta} = 0$ devient, en tenant compte de

$$D_\alpha (m v^\alpha) = \dot{p}$$

et en passant au référentiel lorentzien local de repos au point x , dans le cas $d = 3$ ($g_{ii} = 1$, $g_{44} = -1$, $g_{\alpha\beta} = 0$ pour $\alpha \neq \beta$; $v^i = 0$, $v^4 = 1$, au point x , $\varepsilon = 1$):

$$m \partial_4 v^i = -m G_4^i - \partial^i p$$

avec

$$G_{\mu\nu}^e = \frac{1}{2} g^{e e'} (\partial_\mu g_{e'\nu} - \partial_{e'} g_{\mu\nu} + \partial_\nu g_{e'\mu})$$

qui est l'équation du mouvement d'un fluide parfait dans le champ gravifique G_4^i , m étant la densité de masse (au repos), p la pression.

La viscosité. Le terme de $\Theta^{\alpha\beta}$ contenant les dérivées du champ v^α a la forme générale:

$$\Theta_{(1)}^{\alpha\beta} = \Theta_{(\eta)}^{\alpha\beta} + \Theta_{(\xi)}^{\alpha\beta} \quad (21)$$

où:

$$\Theta_{(\eta)}^{\alpha\beta} = -\varepsilon \eta (2 v^{\alpha\beta} + \varepsilon (v^\alpha \dot{v}^\beta + v^\beta \dot{v}^\alpha)) - \zeta (v^\alpha \dot{v}^\beta + v^\beta \dot{v}^\alpha) \quad (22)$$

et:

$$\Theta_{(\xi)}^{\alpha\beta} = -\varepsilon \xi (g^{\alpha\beta} + \varepsilon v^\alpha v^\beta) v_e^e - \chi v^\alpha v^\beta v_e^e \quad (23)$$

$$\eta = \eta(T, \mu_A, \dots); \quad \zeta = \zeta(T, \mu_A, \dots) \dots$$

$\Theta_{(\eta)}^{\alpha\beta}$ donne:

$$u_{(\eta)}^\alpha = \zeta \dot{v}^\alpha$$

$$r_{(\eta)} = D_\alpha (\zeta \dot{v}^\alpha) - \eta (2 v^{\alpha\beta} v_{\alpha\beta} + \varepsilon \dot{v}^\alpha \dot{v}_\alpha) - \zeta (\dot{v}^\alpha \dot{v}_\alpha)$$

Le premier terme de $r_{(\eta)}$ est une divergence dont le développement contient des dérivées de T et de μ_A dont est fonction ζ . Tandis que les deuxième et troisième termes sont des formes définies, ce premier

terme ne peut pas être écrit : $(TD_\alpha s_{(\eta)}^\alpha + \text{forme définie})$, comme l'exige (9). Nous enlevons donc de (22) le terme en ζ . Alors :

$$u_{(\eta)}^\alpha = 0 \quad (24)$$

$$r_{(\eta)} = -\eta (2 v^{\alpha\beta} v_{\alpha\beta} + \varepsilon \dot{v}^\alpha \dot{v}_\alpha). \quad (25)$$

(24) entraîne $\Theta_{(\eta)}^{\alpha\beta} \Theta_{(\eta)\alpha\beta} \geq 0$ comme on le voit en passant au référentiel lorentzien local de repos. Or :

$$\Theta_{(\eta)}^{\alpha\beta} \Theta_{(\eta)\alpha\beta} = \eta^2 (2 v^{\alpha\beta} v_{\alpha\beta} + \varepsilon v^\alpha v_\alpha).$$

Ainsi la contribution à l'irréversibilité due à $\Theta_{(\eta)}^{\alpha\beta}$

$$i_{(\eta)} = -\frac{1}{T} r_{(\eta)} \quad (26)$$

est positive si η et T sont toujours de même signe. Plus exactement : $i_{(\eta)}$ n'est une forme définie que si la métrique est définie (statique pure) ou indéfinie avec une seule dimension privilégiée (temps)* ; v^α doit être alors un vecteur temporel.

En passant au référentiel lorentzien local de repos, et dans le cas limite d'un champ gravifique nul :

$$\Theta_{(\eta)}^{i4} = \Theta_{(\eta)}^{44} = 0 \quad (27)$$

$$\Theta_{(\eta)}^{ij} = -\eta (\partial^i v^j + \partial^j v^i) = -\tau_{(\eta)}^{ij} \quad (28)$$

on retrouve le tenseur des tensions $\tau_{(\eta)}^{ij}$ dû à la viscosité transversale ; η est donc identifié comme coefficient de viscosité transversale. (27) exprime que l'existence de la viscosité transversale ne contribue pas à la densité d'énergie de repos, ni au courant d'énergie.

Dans le référentiel lorentzien local de repos la densité d'énergie $\Theta_{(\xi)}^{44}$ est proportionnelle à la divergence v_ρ^e de la quadri-vitesse v^α . Raisonnant comme plus haut on voit que $\chi = 0$. Alors :

$$u_{(\xi)}^\alpha = 0 \quad (29)$$

$$r_{(\xi)} = -\xi (v_\rho^e)^2. \quad (30)$$

On a ainsi une contribution positive à l'irréversibilité

$$i_{(\xi)} = \frac{\xi}{T} (v_\rho^e)^2 \quad (31)$$

*) $\varepsilon = 1$ implique les signatures du $g_{\alpha\beta}$ diagonalisé $(-1, -1, \dots, -1)$ ou $(1, 1, \dots, 1, -1)$; $\varepsilon = -1$ les signatures $(1, 1, \dots, 1)$ ou $(1, -1, \dots, -1, -1)$.

si ξ et T sont toujours de même signe. Dans le référentiel lorentzien local de repos, et si le champ gravifique est nul:

$$\Theta_{(\xi)}^{i4} = \Theta_{(\xi)}^{44} = 0 \quad (32)$$

$$\Theta_{(\xi)}^{ij} = -\xi (\partial_e v^e) g^{ij} = -\tau_{(\xi)}^{ij}. \quad (33)$$

$\tau_{(\xi)}^{ij}$ est le tenseur des tensions dû à la viscosité longitudinale et ξ est identifié comme coefficient de viscosité longitudinale. (32) s'interprète comme (27).

La conduction thermique. Les dérivées du champ T donnent le terme $\Theta_{(q)}^{\alpha\beta}$:

$$\begin{aligned} \Theta_{(q)}^{\alpha\beta} = & -\varepsilon \kappa (v^\alpha \partial^\beta T + v^\beta \partial^\alpha T) - (2\kappa + \omega) v^\alpha v^\beta \dot{T} \\ & - \varepsilon \psi g^{\alpha\beta} \dot{T} - \varrho T (v^\alpha \dot{v}^\beta + v^\beta \dot{v}^\alpha) \end{aligned} \quad (34)$$

où le dernier terme est une première partie du terme retranché de $\Theta_{(q)}^{\alpha\beta}$ (la seconde partie sera introduite dans les composantes de $\Theta^{\alpha\beta}$ contenant les dérivées du champ μ_A). (34) peut être écrit:

$$\Theta_{(q)}^{\alpha\beta} = q^\alpha v^\beta + q^\beta v^\alpha - \lambda (v^\alpha v^\beta + \varepsilon \frac{\psi}{\lambda} g^{\alpha\beta}) \dot{T} \quad (35)$$

où:

$$q^\alpha = -\varepsilon \kappa T_{\perp}^\alpha - \varrho T \dot{v}^\alpha; \quad v_\alpha q^\alpha = 0$$

$$T_{\alpha\perp} = (\text{dérivée normale de } T) = \partial_\alpha T + \varepsilon v_\alpha \dot{T}; \quad v_\alpha T_{\perp}^\alpha = 0.$$

L'argument qui entraîna $\zeta = \chi = 0$ nécessite ici $\omega = \psi = 0$. On a donc:

$$u_{(q)}^\alpha = q^\alpha \quad (36)$$

et, en posant: $q^\alpha = T s_{(q)}^\alpha$, ($v_\alpha s_{(q)}^\alpha = 0$)

$$r_{(q)} = T D_\alpha s_{(q)}^\alpha - \frac{1}{T} \frac{\varepsilon}{\kappa} (q^\alpha q_\alpha) + \frac{1}{\kappa} q^\alpha \dot{v}_\alpha (\kappa - \varrho). \quad (37)$$

Pour que la contribution à l'irréversibilité soit positive, il faut que: $\kappa = \varrho$, $\kappa \geq 0$; alors:

$$i_{(q)} = \frac{1}{T^2} \frac{\varepsilon}{\kappa} (q^\alpha q_\alpha) \geq 0 \text{ car } \varepsilon q^\alpha q_\alpha \geq 0. \quad (38)$$

La contribution au courant d'entropie $s_{(q)}^\alpha$ est définie plus haut, elle est normale à la quadri-vitesse.

Dans le référentiel lorentzien local de repos:

$$\Theta_{(q)}^{ij} = \Theta_{(q)}^{44} = 0 \quad (39)$$

$$\Theta_{(q)}^{4i} = -\kappa \partial^i T - \kappa T \partial_4 v^i - \kappa T G_{44}^i. \quad (40)$$

Lorsque $\partial_4 v^i = 0$ et en absence de champ gravifique, on retrouve le courant d'énergie dû à la *conduction thermique*, κ étant le *coefficient de conductibilité thermique*. Dans le cas général, les deux derniers termes de (40) ne permettent plus d'identifier $\Theta_{(q)}^{4i}$ à un courant de chaleur; en Thermodynamique relativiste la décomposition du courant d'énergie en chaleur et travail n'a plus de sens. Dans le cas statique ($\partial_4 v^i = 0$ et $\Theta_{(q)}^{4i} = 0$), (40) montre que la température n'est pas uniforme dans un champ gravifique non nul.

La diffusion des substances. La discussion du terme de $\Theta^{\alpha\beta}$ contenant les dérivées du champ μ_A est semblable à la précédente. On trouve:

$$\Theta_{(A)}^{\alpha\beta} = j_A^\alpha v^\beta + j_A^\beta v^\alpha \quad (41)$$

où

$$j_A^\alpha = -\varepsilon \lambda_A (\mu_{A\perp}^\alpha + \varepsilon \mu_A \dot{v}^A) \quad (42)$$

$$u_{(A)}^\alpha = j_A^\alpha. \quad (43)$$

$\Theta_{(A)}^{\alpha\beta}$ donne une *contribution au courant de la substance A, normal à la quadri-vitesse*:

$$n_{(A)}^\alpha = \frac{1}{\mu_A} j_A^\alpha; \quad v_\alpha n_{(A)}^\alpha = 0 \quad (44)$$

et une *contribution à l'irréversibilité*:

$$i_{(A)} = \frac{1}{T} \frac{\varepsilon}{\mu_A \lambda_A} (j_A^\alpha j_{\alpha A}) \quad (45)$$

positive si $\mu_A \lambda_A$ a même signe que T .

Dans le référentiel lorentzien local de repos:

$$\Theta_{(A)}^{ij} = \Theta_{(A)}^{44} = 0 \quad (46)$$

$$\Theta_{(A)}^{4i} = -\lambda_A \partial^i \mu_A - \lambda_A \mu_A \partial^4 v^i - \lambda_A \mu_A G_{44}^i. \quad (47)$$

Si $\partial_4 v^i = 0$ et $G_{44}^i = 0$, $\Theta_{(q)}^{4i}$ est le courant d'énergie familier dû à la *diffusion de la substance A*, avec *coefficient de diffusion* λ_A . Si l'on tient compte de la diffusion et de la conduction thermique, les potentiels chimiques et la température sont liées au champ gravifique, dans le cas statique, par l'équation:

$$\kappa \partial^i T + \sum_A \lambda_A \partial^i \mu_A = -(\kappa T + \sum_A \lambda_A \mu_A) G_{44}^i (v^4)^2. \quad (48) **$$

Les réactions chimiques. Si les substances A, B, \dots peuvent réagir entre elles (3') doit être remplacée par ($r_A =$ "rate of production")*):

$$D_\alpha n_A^\alpha - r_A = 0 \quad (49)$$

*) A ne pas confondre avec le r introduit plus haut.

**) Vu qu'on doit encore satisfaire à $m \dot{v}^i = -\partial^i p$, la solution de (48) ne peut être que $T/T_0 = \mu_A/\mu_{A0} = (g_{44})^{-\frac{1}{2}}$.

où r_A est la vitesse de production (≥ 0) de la substance A . La chimie relie les r_A par la loi des proportions constantes:

$$\sum_A c_{aA} r_A = 0 \quad a = 1, 2, \dots, c \leq C \quad (50)$$

a dénombrant les espèces atomiques.

Dans (9), $D_\alpha n_A^\alpha$ est remplacé par $(D_\alpha n_A^\alpha - r_A)$ et un terme i' s'ajoute à l'irréversibilité:

$$i' = - \sum_A \frac{1}{T} \mu_A r_A. \quad (51)$$

La substance A peut participer à une série de réactions possibles p, q, \dots : $r_A = \sum_p r_{Ap}$, de vitesses de réaction a_p , i. e. $r_{Ap} = c_{Ap} a_p$ où les c_{Ap} sont des entiers positifs ou négatifs. Posant ensuite:

$$a_p = - \zeta_p \sum_A c_{Ap} \mu_A \quad (52)$$

il vient:

$$i' = \sum_p i'_p \quad \text{avec} \quad i'_p = \frac{\zeta_p}{T} \left(\sum_A c_{Ap} \mu_A \right)^2 \quad (53)$$

Les réactions chimiques donnent une contribution positive à l'irréversibilité si ζ_p et T ont le même signe.

En résumé (9) est une identité, c'est-à-dire: le deuxième principe est une conséquence des autres principes d'évolution si:

$$\Theta^{\alpha\beta} = \Theta_{(o)}^{\alpha\beta} + \Theta_{(\eta)}^{\alpha\beta} + \Theta_{(\xi)}^{\alpha\beta} + \Theta_{(q)}^{\alpha\beta} + \sum_A \Theta_{(A)}^{\alpha\beta}$$

avec:

$$\Theta_{(o)}^{\alpha\beta} = m v^\alpha v^\beta + \varepsilon p g^{\alpha\beta}$$

$$\Theta_{(\eta)}^{\alpha\beta} = - \varepsilon \eta (2 v^\alpha v^\beta + \varepsilon (v^\alpha \dot{v}^\beta + v^\beta \dot{v}^\alpha))$$

$$\Theta_{(\xi)}^{\alpha\beta} = - \varepsilon \xi (g^{\alpha\beta} + \varepsilon v^\alpha v^\beta) v^\alpha v^\beta$$

$$\Theta_{(q)}^{\alpha\beta} = v^\alpha q^\beta + v^\beta q^\alpha \quad q^\alpha = - \varepsilon \kappa (T_{\perp}^\alpha + \varepsilon T \dot{v}^\alpha)$$

$$\Theta_{(A)}^{\alpha\beta} = v^\alpha j_A^\beta + v^\beta j_A^\alpha \quad j_A^\alpha = - \varepsilon \lambda_A (\mu_{A\perp}^\alpha + \varepsilon \mu_A \dot{v}^\alpha)$$

et:

$$m = T\sigma + \sum \mu_A \nu_A; \quad T = \varphi_\sigma; \quad \mu_A = \varphi_{\nu_A}; \quad \varphi = m - p$$

$$\eta(T, \mu_A, \dots) T \geq 0 \quad \xi(T, \mu_A, \dots) T \geq 0$$

$$\kappa(T, \mu_A, \dots) \geq 0 \quad \lambda_A(T, \mu_A, \dots) T \mu_A \geq 0 \quad \zeta_p(T, \mu_A, \dots) T \geq 0$$

$$n_A^\alpha = n_{A//}^\alpha + n_{A\perp}^\alpha \quad n_{A//}^\alpha = \nu_A v^\alpha \quad n_{A\perp}^\alpha = \frac{1}{\mu_A} j_A^\alpha.$$

Le courant d'entropie vaut alors:

$$s^\alpha = s_{//}^\alpha + s_{\perp}^\alpha \quad s_{//}^\alpha = \sigma v^\alpha \quad s_{\perp}^\alpha = \frac{1}{T} q^\alpha$$

et l'irréversibilité est donnée par :

$$i = \frac{\eta}{T} (2 v^{\alpha\beta} v_{\alpha\beta} + \varepsilon \dot{v}^\alpha \dot{v}_\alpha) + \frac{\xi}{T} (v^p)^2 + \frac{1}{T} \frac{\varepsilon}{\varkappa T} (q^\alpha q_\alpha) \\ + \sum_A \frac{1}{T} \frac{\varepsilon}{\mu_A \lambda_A} (j_A^\alpha j_{\alpha A}) + \sum_p \frac{\zeta_p}{T} \left(\sum_A c_{A p} \mu_A \right)^2.$$

APPENDICE.

Il est possible de définir les variables T, μ_A, μ_B, \dots de telle façon que : $m = T\sigma + \sum_A \mu_A v_A$.

Soient deux fonctions m et φ données en termes de variables quelconques, σ'', v_A'', \dots :

$$m = m''(\sigma'', v_A'') \quad \varphi = \varphi''(\sigma'', v_A'').$$

Il est possible de définir un changement de variables :

$$\sigma' = \sigma'(\sigma'', v_A'') \quad v'_A = v''_A$$

tel que :

$$m = \sigma' \frac{\partial \varphi}{\partial \sigma'}.$$

En effet : $\frac{\partial \varphi}{\partial \sigma'} = \frac{\partial \varphi''}{\partial \sigma''} \frac{\partial \sigma''}{\partial \sigma'}$ et la relation exigée s'écrit :

$$\frac{\partial}{\partial \sigma''} \log \sigma' = \frac{1}{m''} \frac{\partial \varphi''}{\partial \sigma''}(\sigma'', v_A'')$$

équation différentielle en σ'' dépendant paramétriquement de v''_A, \dots et définissant la fonction : $\sigma' = \sigma'(\sigma'', v''_A)$ cherchée.

Opérons le changement de variables :

$$\sigma = \sigma' \quad v_A = v'_A \sigma'.$$

Alors :

$$m = \frac{\partial \varphi}{\partial \sigma} \sigma + \sum_A \frac{\partial \varphi}{\partial v_A} v_A$$

et en définissant T et μ_A comme conjuguées de σ et v_A : $T = \frac{\partial \varphi}{\partial \sigma}$
 $\mu_A = \frac{\partial \varphi}{\partial v_A}$, on obtient la relation exigée.