

Historique en grandes enjambées de la thermodynamique de l'équilibre

J. Hertz

*Professeur Honoraire, Fondateur du Laboratoire de Thermodynamique Métallurgique,
Université Henri Poincaré- Nancy I. Laboratoire de Chimie du Solide Minéral-UMR 7555
BP. 239, 54506 Vandoeuvre les Nancy Cedex, France*

Résumé. La Thermodynamique, une science totalement nouvelle au XIXème siècle, a germé en France en contrepoint des idées du siècle des Lumières, dans le milieu particulier des anciens élèves de l'Ecole Polytechnique, officiers supérieurs formés pour l'armée républicaine ou napoléonienne, mais qui ne trouvaient plus leur place dans l'armée de la Restauration. Ils se convertissaient en ingénieurs civils des métiers industriels en pleine expansion, comme le développement de la machine à vapeur ou des chemins de fer. La plupart d'entre eux, plutôt libre-penseurs, adhéraient aux idées scientifiques du « positivisme », véhiculées dans les Loges de la Franc-Maçonnerie du Grand Orient de France et plus particulièrement dans les cercles Saint-Simoniens, premiers adeptes du socialisme industriel. C'est ainsi que naquit en 1824, dans le cerveau subtil mais brouillon de Sadi Carnot toute la vision illuminée de cette science nouvelle, incompréhensible pour ses contemporains. Elle ressuscita en 1834 sous la plume d'un Emile Clapeyron qui avait pris conscience de l'immensité de l'œuvre de Sadi Carnot. Mais le rappel de Clapeyron demeura également sans écho pendant dix années. Le réveil de la Thermodynamique se fera désormais hors de France par des hommes de grande pratique religieuse et généralement protestants. C'est ainsi que William Thomson en Ecosse et Rudolph Clausius, venu de Prusse, achevèrent l'œuvre de leurs deux prédécesseurs et que la Thermodynamique mécano-thermique fut définitivement établie en 1864. La thermodynamique chimique peut être attribuée à un seul génie mathématicien, Josiah Willard Gibbs qui travaillait tout seul au Yale College de New-Haven, dans le Connecticut, et rédigea sa nouvelle théorie entre 1875 et 1878. Enfin l'interprétation statistique du second principe sera l'œuvre en 1877 d'un Autrichien, Ludwig Boltzmann, homme génial mais fragile qui eut le temps d'insuffler ses idées sur la quantification de l'énergie à l'Allemand Max Planck, premier prix Nobel de la nouvelle discipline.

1 SADI CARNOT

La Thermodynamique est née exactement en mai 1824 avec la publication d'un opuscule de 118 pages [1], édité à compte d'auteur par Sadi Carnot : « **Réflexions sur la Puissance Motrice du Feu, et sur les Machines propres à développer cette Puissance** ». Ce tout petit traité contient en son essence toutes les notions fondamentales que nous désignons aujourd'hui sous le nom de deuxième principe, premier principe, cycle fermé bitherme, réversibilité, irréversibilité, chaleur, entropie (calorique), température thermodynamique... bref **la Thermodynamique**. Un grand mystère entoure ce génial petit livre pratiquement incompréhensible en son temps ainsi que la vie de son auteur, mystère lié à l'impact considérable de la famille Carnot dans la politique de la France depuis la Révolution française de 1789 jusqu'à l'assassinat à Lyon, en 1894, du troisième Sadi Carnot, alors

Président de la troisième République. La fin de ce siècle et le XIX^{ème} siècle furent une période chaotique de « l'Histoire de France ». On y vivra la création éphémère de la première République française en 1792, puis le Consulat en 1799, l'Empire en 1804, la Restauration de la Royauté en 1815, la Monarchie de Juillet en 1830, la seconde République en 1848, le second Empire en 1852 et le retour à la République, troisième du nom, en 1870. Une suite très mouvementée d'événements tragiques dont le moteur était la mise en application des doctrines du Siècle des Lumières avec une foi démesurée dans les bienfaits espérés de la Science pour le Progrès de l'Humanité. La Thermodynamique se devait de naître en France en cette époque si particulière du XIX^{ème} siècle, parce qu'elle est la Science de l'Universel et que ce siècle fut une quête effrénée d'Humanisme Universel gâchée par la folie meurtrière des hommes, et plus particulièrement de Napoléon Bonaparte, qui trouva son déclin à Moscou.

L'invention fulgurante de la Thermodynamique par un seul génie, Sadi Carnot, (portrait en figure 1), est intimement liée à l'histoire de **l'Ecole Polytechnique, l'X**, créée en 1794 par Monge et par le propre père de Sadi Carnot, Lazare Carnot désigné comme « l'Organisateur de la Victoire », parce qu'il avait sauvé la révolution française des invasions étrangères. L'Ecole Polytechnique était destinée à former les cadres scientifiques et techniques de l'Armée de la Révolution. Son statut militaire fut définitivement établi par Napoléon Bonaparte en 1804.

Fils d'un influent notaire et avocat de la bourgeoisie de Nolay en Bourgogne, Lazare Carnot (1753-1823) fut lui-même avocat à l'âge de 20 ans. Il reçut ensuite à Paris, et par dérogation royale spéciale, une formation d'officier militaire bien qu'il appartint à la bourgeoisie et que cette école était, par principe, réservée à des hommes possédant quatre quartiers de noblesse. Il y acquit un solide bagage de connaissances en mathématiques et en mécanique. C'est pourquoi il fut capable de préparer lui-même son fils aîné Sadi au concours d'entrée de l'X. Cette formation accélérée permit au jeune Sadi de réussir brillamment le concours d'entrée en 1812, alors qu'il n'était âgé que de seize ans. En effet Sadi naquit le 13 prairial de l'an IV de la république française, c'est à dire le 1^{er} juin 1796, au petit Palais du Luxembourg à Paris, (actuellement le Sénat), où sa mère, née Sophie Dupont, partageait avec Lazare, son époux, un appartement de fonction. Lazare était alors l'un des cinq membres du Directoire, gouvernement de la France. La scolarité de Sadi à l'X fut de deux années, durée normale à cette époque, mais fut tronquée par l'entrée dans Paris des troupes étrangères en 1814. Sadi prit une part active à la défense militaire de la Capitale française, ses idées politiques étaient nettement républicaines.

Cependant le jeune Sadi poursuivit ses études à l'Ecole Militaire d'application de Metz où il reçut, à partir de la fin de l'année 1814, une double formation technique au génie civil et militaire et à l'artillerie. Il y demeura jusqu'en mars 1817 : il réussit l'examen de sortie avec un rang moyen et fut nommé sous-lieutenant. Son père Lazare avait été Ministre de l'Intérieur pendant la courte période dite des « Cent Jours » au cours de laquelle Napoléon tenta de reprendre le pouvoir en 1815. C'est pourquoi, après la défaite de Waterloo, Lazare dut s'expatrier définitivement en 1816 à Magdebourg avec son fils cadet Hippolyte, où il mourut en septembre 1823.

Cette époque est marquée en France par l'essor de la machine à vapeur en remplacement progressif de la force hydraulique dans l'industrie, et par la construction des premières lignes de chemin de fer. La France présente un grand retard de développement sur sa concurrente britannique. Cette particularité n'est sans doute pas étrangère à l'invention de la Thermodynamique par Sadi Carnot. Une ordonnance du 5 décembre 1816 charge l'Ecole des Mines d'établir un relevé des richesses minéralogiques de la France; il s'agissait en particulier de découvrir les sites de réserve de houille. Mais les pompes à feu de cette période étaient caractérisées par des émissions nauséabondes de fumées et par des explosions catastrophiques de chaudières, ce qui obligea l'Etat centralisé à légiférer dans ces deux domaines. En cette période la France disposait d'une pléthore d'officiers formés par Napoléon, devenus inutiles

dans l'armée de la Restauration et qui furent nombreux à se reconvertir dans l'art industriel. C'est pourquoi Sadi n'eut aucun mal à obtenir une mise en disponibilité de l'armée, tout en percevant les deux-tiers de sa solde. Par simple curiosité intellectuelle Sadi s'employa à suivre l'enseignement du Conservatoire des Arts et Métiers.

Sadi habitait Paris et fréquentait les anciens élèves de l'X. A l'opposé de son camarade de promotion Michel Chasles qui était devenu un brillant mathématicien, Sadi n'avait guère de goût pour la rigueur des mathématiques mais il fréquentait quotidiennement les bibliothèques du Collège de France, de la Sorbonne ou de l'Ecole des Mines. Il n'y a jamais rencontré Clapeyron qui fut élève dans cette école de 1818 à 1820 et à qui l'on devra, vingt années plus tard, la découverte de l'oeuvre unique de Sadi Carnot. Les deux hommes ne se sont pas connus. Aux Arts et Métiers Sadi suivait les cours de Clément-Desormes (qui avait accolé le nom de son épouse à son patronyme). Nicolas Clément et Bernard Charles Desormes s'intéressaient à la mécanique des fluides gazeux et probablement le lien d'amitié qui s'établit entre Nicolas Clément-Desormes et Sadi Carnot joua-t-il un certain rôle dans la vocation de Sadi pour l'étude théorique des machines à feu.

Pour justifier la perception de sa solde militaire Sadi restait cependant astreint à faire des relevés topographiques de terrain sur des zones bien déterminées en vue d'établir la carte d'état-major de la France au 1/20000^{ème}. On estime qu'il y consacra en tout quinze mois de sa courte vie. On sait aussi que Sadi rendit visite à son Père à Magdebourg en 1821 où il résida trois mois.

La même année Sadi fit un exposé devant des anciens élèves de l'X sur *la recherche d'une formule propre à représenter la puissance motrice de la vapeur*, exposé qui fit l'objet d'un manuscrit inédit mais retrouvé en 1966. Après la mort de Lazare en 1823 Hippolyte rejoignit son frère à Paris mais les deux frères habitaient en des lieux distincts. Ils se partagèrent équitablement l'héritage de leur père. Un an plus tard Sadi Carnot publiait à ses frais ses « *Réflexions sur la Puissance Motrice du Feu, et sur les Machines propres à développer cette Puissance* ». Pour imprimer son traité Sadi s'était adressé à un ancien X comme lui, également ancien élève-officier de l'école d'application de Metz : Alexandre Guiraudet Saint-Amé, qui tira l'opuscule en 600 exemplaires. L'éditeur chargé de la diffusion de l'ouvrage était Bachelier à Paris qui ne fit aucun effort ni publicité pour faire connaître ce traité si particulier. La *Bibliographie de la France*, hebdomadaire professionnel des libraires, signala l'ouvrage une seule fois le 12 juin 1824. C'est à quelques jours près la date de naissance à Belfast de William Thomson, futur Lord Kelvin qui devait comprendre en 1849 la partie du traité de Carnot qui définissait (de façon encore un peu confuse) l'échelle de température thermodynamique à laquelle le nom de Kelvin restera définitivement attaché...Bien que Carnot ait porté dans la page de titre de son traité juste sous son nom la mention : ANCIEN ELEVE DE L'ECOLE POLYTECHNIQUE le catalogue de la bibliothèque de cette école, publié en 1881, ne mentionne même pas la présence de cet ouvrage dans sa collection. Carnot aurait-il omis d'y déposer son traité? De la même façon ni l'Ecole des Mines ni celle des Ponts et Chaussées ne possèdent d'exemplaire original de l'ouvrage de Sadi Carnot. A l'inverse la bibliothèque des Arts et Métiers possède un exemplaire de l'édition originale, probablement remis par Carnot lui-même à Clément-Desormes.

La publication des *Réflexions sur la Puissance Motrice du Feu* n'eut que très peu d'écho dans les milieux scientifiques contemporains. Sadi demanda à l'Académicien Girard de présenter son ouvrage à l'Académie des Sciences, ce qu'il fit le 14 juin 1824 avec un commentaire élogieux; Girard rédigea même un compte rendu analytique du traité de Carnot, publié le 28 juillet 1824. Clément-Desormes recommanda la lecture du traité de Carnot à ses auditeurs des Arts et Métiers le 20 janvier 1825; Sadi qui assistait à cette séance prit la parole. Mais finalement l'ouvrage n'intéressa en son temps ni les scientifiques qui ne le comprirent pas, ni les ingénieurs qui n'y trouvaient aucune recette pratique pour le développement technologique des moteurs thermiques.

Voici sommairement résumé ce que l'on peut trouver dans le traité de Sadi Carnot concernant la Thermodynamique fondamentale :

- ∄ La conservation globale de l'énergie et la transformation chaleur-travail ainsi que l'impossibilité du mouvement perpétuel dissipant de l'énergie (page 21 le mot figure explicitement). Mais dans le traité lui-même cette proposition du premier principe reste implicite. Une note manuscrite de Sadi Carnot, postérieure à la rédaction du traité, écrite probablement en 1832, est parfaitement explicite sur ce point et donne une très bonne estimation de l'équivalence travail-chaleur, déduite des mesures de Dalton. Cette note avait été conservée par Hippolyte, qui ne la restitua à l'Académie des Sciences qu'en 1878. Sadi Carnot est bien le père du premier principe.
- ∄ La conservation de l'entropie, le calorique de Carnot, dans les opérations réversibles. Bien que Carnot ait lui-même écrit, dans une note page 15, qu'il « employait indifféremment les expressions de quantité de *calorique* et de quantité de *chaleur* », la lecture du texte montre au contraire la différence de nature des deux entités. Dans le cycle bitherme réversible le calorique est intégralement transporté de la source chaude à la source froide ou l'inverse, au contraire la chaleur de compression isotherme est « d'autant plus considérable que la température est plus élevée », page 72. Sadi Carnot est bien le père du second principe.
- ∄ Sadi Carnot a très bien compris qu'une échelle mesurable de température thermodynamique pouvait se relier à l'échelle centésimale du thermomètre à gaz par une simple translation estimée par lui-même, selon les mesures de Dalton à 267 °C (ce qui est presque la bonne valeur 273°) et dans l'expression de la loi de Mariotte et Gay-Lussac il utilise explicitement, page 67, l'échelle de température thermodynamique.
- ∄ Sadi Carnot a parfaitement défini le cycle réversible d'une machine thermique bitherme et explicitement décrit, page 36, le principe de fonctionnement des réfrigérateurs ou des pompes de chaleur, machines inconnues à cette époque.
- ∄ Carnot a bien établi et explicitement écrit (page 38) que l'énergie mécanique de transformation d'une quantité donnée de chaleur dans un cycle bitherme réversible est indépendante de l'agent mis en oeuvre pour transporter le calorique de la source chaude à la source froide et qu'elle ne dépend que des températures des deux sources. Il a explicité les conditions pratiques de cette réversibilité : « aucun changement de température du fluide qui ne soit dû à un changement de volume » ce qui équivaut dit-il à ce « qu'il n'y ait jamais de contact entre des corps de températures sensiblement différentes ».

On trouvera une analyse plus détaillée du texte de Carnot dans les XIII^{es} JEEP de Hammamet [2]

Mais Sadi Carnot, malgré ou peut-être en raison de son immense génie, manifestait souvent un esprit pathologiquement brouillon, voire approximatif, qui n'était pas toujours à l'écoute de ses propres mises en garde, en particulier dans le calcul des bilans de chaleur sur des cycles irréversibles. Son génie était de caractère intuitif, probablement guidé par une extraordinaire lucidité du sens physique qui savait toujours le ramener sur le droit chemin, hors de ses propres errances. Le lecteur qui désirerait mieux connaître la vie et l'oeuvre de Sadi Carnot pourra se reporter à la remarquable Table Ronde du CNRS qui s'est tenue à l'Ecole Polytechnique du 11 au 13 juin 1974, pour les 150 ans de la publication des *Réflexions : Sadi Carnot et l'essor de la thermodynamique* [3].

L'histoire de la famille Carnot serait racontée de façon incomplète si l'on ne soulignait l'appartenance de certains de ses membres à la Franc-Maçonnerie du Grand Orient de France, ordre fondamentalement attaché à la République. Curieusement Lazare ne fut pas Franc-Maçon, comme le furent la plupart des hauts dignitaires de Napoléon. Hippolyte et Sadi furent l'un et l'autre Franc-Maçons et c'est dans les Loges qu'ils exprimaient le plus ouvertement leurs idées républicaines. Sadi appartenait à la Loge parisienne : « les Amis Incomparables ». Comme beaucoup de Franc-Maçons de

cette époque Hippolyte fut un ardent saint-simonien : le saint-simonisme est la première doctrine du socialisme industriel, elle fut créée en 1825 par Claude-Henri de Rouvroy, Comte de Saint-Simon, historien moraliste, dernier encyclopédiste, élève de d'Alembert, Maître Franc-Maçon, grand industriel, et précurseur du communisme. C'est d'ailleurs une revue saint-simonienne qui fut la seule à publier en 1832 la notice nécrologique de Sadi Carnot [4] ainsi d'ailleurs que celle d'Evariste Galois, deux génies morts trop jeunes, à quatre mois d'intervalle. Hippolyte avocat-journaliste avait milité pour le renversement des Bourbon sans effusion de sang et il devint député de Paris sous Louis-Philippe, puis Ministre de l'Instruction Publique de la deuxième République en 1848. Attaché à la réputation de la famille Carnot, Hippolyte a probablement falsifié la biographie de son frère Sadi et perdu ou détruit une grande partie de ses notes manuscrites. Hippolyte voulut probablement cacher au public que son frère était mort dans un asile d'aliénés à l'âge de trente-six ans. Hippolyte avait suivi en 1826 les enseignements du philosophe positiviste Auguste Comte. L'illustre philosophe fut interné en avril 1826 dans la maison de santé du Docteur aliéniste Esquirol, sise rue Buffon, à la suite d'une crise de délire général. Hippolyte fit probablement connaissance à cette occasion du Docteur Esquirol, aujourd'hui considéré comme le fondateur de la psychiatrie française. Ses méthodes étaient plutôt douces, à base de bains chauds. Auguste Comte fut traité durant neuf mois...

Sadi Carnot qui n'avait pas exercé dans l'armée d'active depuis sa sortie de l'Ecole de Metz en 1817, démissionna de l'armée en 1827, démission acceptée en 1828. Il avait alors trente-deux ans. Il vécut encore quatre années, sur l'héritage paternel; il se présentait officiellement comme « constructeur de machines à vapeur », ce qui était peut-être son projet, jamais réalisé. C'est en juillet 1830 que fut créée l'Association Polytechnique, à laquelle Sadi adhéra immédiatement. Il suivait régulièrement et avec beaucoup d'intérêt les travaux des diverses sociétés savantes qui établissaient les propriétés de la vapeur d'eau saturée (en raison des fréquentes explosions de réservoirs de vapeur, il fallait établir une réglementation, en particulier pour l'installation de soupapes de sûreté). Sadi suivait aussi les travaux de Dulong sur l'élasticité des gaz. Il est même probable que Sadi procéda lui-même à des expérimentations mais on ignore dans quel laboratoire. Sadi rédigea durant ces quatre années (1828-1832) divers textes manuscrits qui ne nous sont pas tous parvenus. Heureusement Hippolyte ne détruisit pas une note qui posait en principe la conservation globale de l'énergie et donnait même une très bonne estimation de l'équivalent mécanique de la chaleur obtenue à l'aide d'un raisonnement erroné dans son principe mais applicable à des variations de températures infinitésimales (ici 1°C). « *On peut donc poser en théorie générale, écrivait Carnot, que la force motrice est une quantité invariable dans la nature qu'elle n'est jamais ni produite ni détruite. La vérité elle change de forme...* ». Cette note non datée fut écrite évidemment avant la mort de son auteur en 1832, ce qui démontre que ni Mayer ni Joule ne sont les véritables fondateurs du principe d'équivalence, lesquels se disputaient en 1848 la primauté de publication de ce principe. Le premier principe ressort d'ailleurs clairement d'une lecture attentive du traité de Carnot de 1824.

Sadi Carnot développa la scarlatine en 1832 ce qui l'affaiblit énormément. Il fut ensuite enfermé à Ivry, pour état maniaque, dans le nouvel établissement du Docteur aliéniste Esquirol, où il décéda le 24 août 1832, trois semaines après son admission, ainsi qu'en atteste le registre de l'établissement portant la mention : « guéri de sa manie, mort du choléra ». C'est très probablement Hippolyte qui fit porter cette mention erronée. Hippolyte fit une seconde déclaration mensongère du décès de son frère à la mairie du 12^{ème} arrondissement et il vida le logement de son frère. En réalité Sadi n'est pas mort du choléra et la majorité de ses notes furent perdues. Hippolyte remit cependant le manuscrit original du traité de Sadi Carnot avec quelques autres feuillets manuscrits de son frère aîné à l'Académie des Sciences en 1878.

Sadi est le seul prénom légal de l'inventeur de la thermodynamique, (portrait en figure 1), qui figure à l'état-civil, même s'il fut baptisé clandestinement à l'initiative de son grand-père paternel sous le double prénom de Léonard-Nicolas et le patronyme Dupont de sa mère. Sa'di est le nom d'un poète

persan (1213-1292) très populaire en Orient, qui avait chanté les roses d'Ispahan, et qu'appréciait particulièrement Lazare Carnot, lui-même poète à ses heures. Ce prénom original fut réutilisé plusieurs fois dans la lignée de la famille Carnot. Mais Sadi fut surtout un nom maudit dans cette famille.

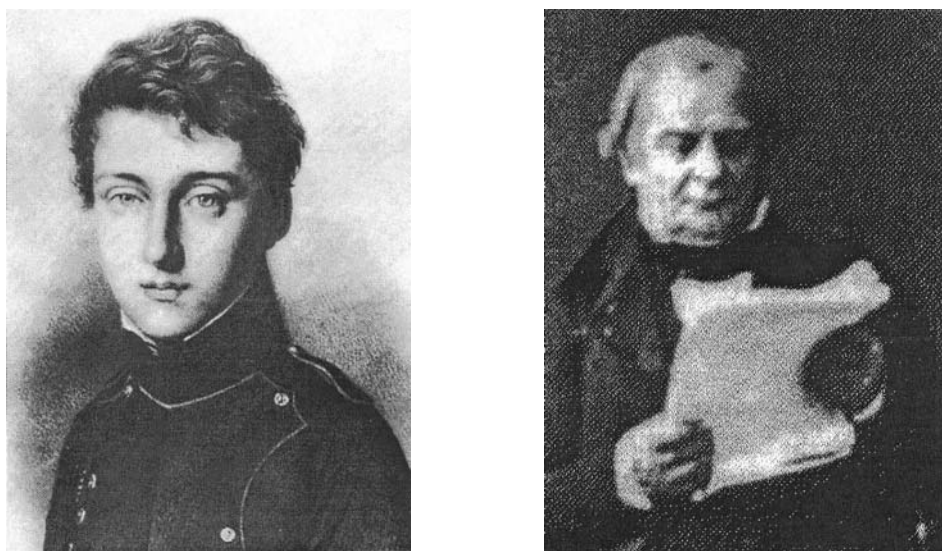


Figure 1. Portait du jeune Sadi Carnot à 17 ans et daguerréotype d'Emile Clapeyron.

Le premier Sadi fils de Lazare mourut à l'âge de un an, en 1795, et son prénom fut réattribué à son frère, l'année suivante. Sadi le second est donc mort à trente-six ans dans un asile d'aliéné. Le troisième Sadi, fils d'Hippolyte fut Président de la troisième république et fut assassiné à Lyon dans l'exercice de sa fonction, par un anarchiste. Un quatrième Sadi fut colonel dans l'armée durant la première guerre mondiale.

2 LA REDECOUVERTE DE CARNOT PAR ÉMILE CLAPEYRON ET LE PASSAGE DU FLAMBEAU À WILLIAM THOMSON

Emile Clapeyron, (portrait en figure 1), né à Paris le 26 janvier 1799 entra à Polytechnique en janvier 1817, sortit 16^{ème} du classement et choisit le Corps des Mines. Il intégra donc l'Ecole de Mines de Paris le 15 novembre 1818. Il y termina sa scolarité en un temps record et fut nommé Professeur à l'Ecole des Travaux Publics de Saint-Petersbourg, ville qu'il rejoignit en juin 1820 avec pour mission intermédiaire de visiter les mines et les installations métallurgiques le long du trajet. A cette époque le français était encore la langue de l'intelligentsia russe. Il partit avec l'ingénieur Lamé (X 1814). Ils restèrent onze années à Saint-Petersbourg. Ils y enseignèrent aux ingénieurs russes la mécanique théorique et pratique. Ils y fréquentaient de nombreux autres polytechniciens également présents. Durant ce séjour Clapeyron adressa plusieurs articles aux *Annales des Mines* de Paris qui furent tous publiés sans problème. De retour à Paris en 1831 Clapeyron retrouva à l'Association Polytechnique de nombreux saint-simoniens. Le 1^{er} octobre 1832 il fut nommé professeur d'exploitation des mines à l'Ecole des Mineurs de Saint-Etienne. Un chemin de fer pour le transport de la houille avait été mis

en service en 1827 entre Saint-Etienne et Andrézieux. C'est dans le cercle des jeunes ingénieurs passionnés par cette nouvelle technique que Clapeyron découvrit un exemplaire des *Réflexions* de Sadi Carnot, dont il jugea la lecture ardue. Clapeyron décida d'ajouter la rigueur mathématique à l'œuvre de Carnot en utilisant un diagramme de la vapeur d'eau représentant le volume spécifique du fluide en abscisse et la pression en ordonnée. Clapeyron rédigea alors un mémoire inspiré de l'œuvre de Sadi Carnot dont il cita le nom à cinq reprises [5]. Il ignorait que Sadi, qu'il n'avait jamais rencontré, se mourait. A cette époque Clapeyron ne comprenait pas encore la conservation du calorique de Carnot (la future entropie) dans les opérations réversibles. Clapeyron adressa son mémoire à Dufrénoy (X, 1811) Secrétaire des *Annales des Mines*, qui présidait à la sélection des articles, assisté de Le Play (X, 1827), secrétaire adjoint. Le 10 juin 1832 Dufrénoy présenta effectivement le mémoire au comité de lecture des *Annales des Mines* qui le refusa et le retourna à son auteur. Entre temps Clapeyron était rentré à Paris pour se marier et il ne renvoya son manuscrit au *Journal de l'Ecole Polytechnique* que plusieurs mois plus tard. Ce journal publia enfin le mémoire de Clapeyron en 1834 [5]. C'est cette version modifiée et cependant appauvrie de l'oeuvre de Carnot qui allait attirer l'attention de William Thomson (le futur Lord Kelvin) en 1845 lors de son stage au Laboratoire de Régnault. Par la suite Clapeyron consacra sa vie à la création du réseau français de chemins de fer : ligne Paris-Versailles, réseau du Nord et réseau du midi. Il améliora considérablement les locomotives à vapeur en agissant principalement sur l'échappement et le recouvrement des détentes. Il fut élu à l'Académie des Sciences en 1858 au fauteuil de l'illustre Cauchy.

3 L'OEUVRE POSTHUME DE SADI CARNOT DANS LES TRAVAUX DE WILLIAM THOMSON ET DE RUDOLPH JULIUS EMMANUEL CLAUSIUS

William Thomson (portrait et photographie en figure 2) naquit à Belfast en Irlande en 1824, l'année même d'impression des *Réflexions* de Carnot. Son père avait été tenté de s'orienter vers le ministère presbytérien mais il avait finalement opté pour les mathématiques. William perdit sa mère à l'âge de six ans et deux ans plus tard son père obtint la chaire de mathématiques de l'Université de Glasgow. Il y emmena le jeune William et ses deux soeurs et c'est dans cette ville que William Thomson fera toute sa carrière. William et ses deux soeurs seront élevés strictement par ce père presbytérien, avec deux lectures bibliques quotidiennes, l'une dans l'Ancien Testament, l'autre dans le Nouveau. Initié très jeune par son père aux mathématiques, même aux développements les plus récents de l'école française, William fit toutes ses études secondaires à l'Université de Glasgow, ce qui n'était pas rare à cette époque, et entama son cycle universitaire à quatorze ans. A quinze ans il rencontra Baptiste Fourier (futur Baron Joseph Fourier) et il comprit tout seul sa théorie analytique de la transmission de la chaleur qu'il estima juste et rigoureuse. A dix sept ans il entra à l'Université de Cambridge et commença ses propres recherches sous la direction de William Hopkins. En langage actuel son domaine d'étude serait « Mathématiques appliquées à la Physique ». Il obtiendra son diplôme en quatre ans, avec tous les honneurs. Cette fin d'étude lui donna l'occasion d'effectuer un stage à Paris dans le laboratoire de Henri-Victor Régnault, qui travaillait sur l'élasticité des fluides et des gaz et sur leurs chaleurs spécifiques. C'était en 1845, Thomson avait vingt-et-un ans. Il trouva là le mémoire de Clapeyron [5] qui retint son attention. Un an plus tard William était nommé Professeur à l'Université de Glasgow sur la chaire de Physique. Partant du mémoire de Clapeyron il retourna à sa source, c'est à dire aux *Réflexions* de Sadi Carnot. Entre 1849 et 1852 Thomson publia trois articles sur la théorie de la chaleur. Dans le mémoire de 1849 il mettait au point l'idée de Carnot de l'échelle thermodynamique de température. Cette échelle est définitivement appelée échelle Kelvin de température mais le nom de Kelvin est lié à une toute autre invention de William Thomson, bien plus tardive : le câble télégraphique transatlantique dont le brevet procura à son inventeur une fortune

personnelle. C'est pour cette invention qu'il fut anobli en 1866 avec le titre de Baron Kelvin of Largs, Kelvin étant le nom de la rivière qui traverse Glasgow et Largs la ville côtière où Thomson avait construit sa somptueuse maison et dans le port duquel il amarrait un yacht de 126 tonneaux. En 1849 Thomson collaborait avec James Prescott Joule qui avait mesuré deux fois l'équivalent calorique du travail par deux expériences calorimétriques. En 1843 Joule dissipait une énergie électrique connue dans une résistance immergée dans le calorimètre, en 1847 il dissipait à l'aide d'un moulin dont les pales battaient l'eau du calorimètre, l'énergie de chute de deux masses. En 1852 Thomson et Joule publièrent leurs résultats sur la détente isobarique des gaz, aujourd'hui appelée « détente Joule-Thomson ». Mais dans le domaine de la théorie thermodynamique, après la lecture de Sadi Carnot, Thomson avait échoué à concilier les deux principes : la conservation globale de l'énergie et la conservation du « calorique » dans les opérations réversibles. C'est Rudolph Clausius qui allait y parvenir à partir de 1854. Thomson devait aussi tenter sans grand succès d'unifier les théories physiques de l'électricité, du magnétisme et de la chaleur. Il publia dans sa vie six cents mémoires. Il fut élu à la Royal Society of London en 1851 et fut honoré par de très nombreuses sociétés savantes.

Le père de **Rudolf Julius Emmanuel Clausius** était conciliateur au Gouvernement Royal de Prusse. Il exerçait la fonction de Principal dans une école privée qu'il avait lui-même fondée. Il était aussi Ministre de l'église de Koslin et y servait fréquemment de Pasteur. Rudolf, né le 2 janvier 1822 à Koslin était le sixième fils d'une famille nombreuse (photographie figure 2). Il étudia quelque temps dans l'école paternelle, puis fut inscrit au Gymnasium de Stettin, une école secondaire et supérieure qu'il fréquenta jusqu'à l'âge de 18 ans. Il entra alors à l'Université de Berlin. Après des hésitations sur le choix d'un cursus d'Histoire il opta finalement pour les Mathématiques et la Physique, comme Thomson. Comme Thomson aussi il tenta d'interpréter théoriquement la couleur bleue du ciel mais il échoua tandis que Thomson faisait la bonne hypothèse de la diffusion. Les deux savants échangeaient leurs publications. La première publication importante de Clausius fut d'ailleurs inspirée par la lecture du mémoire de Thomson sur la théorie mécanique de la chaleur. Clausius retourna au papier original de Clapeyron [5] mais il ne lut probablement pas les *Réflexions* de Carnot, ce qui est regrettable. Il ne lui fallut qu'une année pour mettre au point « *Ueber die bewegende Kraft der Wärme* », c'est à dire « *Sur la force motrice de la chaleur* » [6].

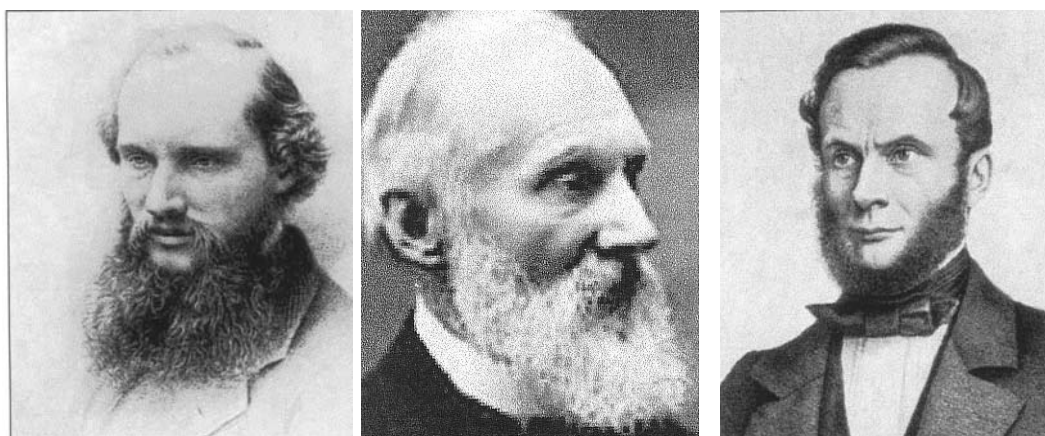


Figure 2. Portrait et photographie de William Thomson (Lord Kelvin) et de Rudolph Clausius.

Dans ce mémoire Clausius pose le problème de l'origine du travail mécanique développé par la chaleur. Cette énergie correspond-elle à une consommation de chaleur ou à un simple transfert de chaleur d'une source chaude

à une source froide? Se référant aux expériences de Joule, Clausius rappelle que la chaleur est produite par dissipation de l'énergie mécanique en proportion égale à ce travail. Le cycle bitherme de Carnot est représenté en coordonnées de Clapeyron. N'ayant pas lu Carnot dans le texte original, Clausius suppose que Carnot, dans ses *Réflexions*, affirmerait que le travail mécanique produit dans un tel cycle serait simplement lié au transfert de la chaleur de la source chaude à la source froide, sans aucune consommation de cette chaleur. En réalité Carnot parlait du « calorique » et non de la chaleur, (même s'il est vrai que Carnot lui-même écrivait que les deux mots étaient équivalents). Mais nous savons aujourd'hui que le calorique de Carnot est l'entropie et non la chaleur et que Carnot n'ignorait pas que, pour fournir du travail, il fallait consommer de la chaleur. Il n'est que de lire ses pages sur l'impossibilité du mouvement perpétuel. Clausius souligne qu'il y a diverses façons de transférer la chaleur d'une source à l'autre et que, par simple conduction, la chaleur ne fournit aucun travail mécanique. D'où l'idée qu'il y a un rendement optimal pour la production du travail mécanique, lorsqu'aucun transfert direct de chaleur ne s'effectue entre les sources à températures différentes. Carnot l'avait déjà compris. Clausius retrouve ainsi la réversibilité du cycle de Carnot, déjà parfaitement explicitée dans l'oeuvre originale. C'est dans ce mémoire cependant que Clausius introduit la fonction U d'un corps, comme la somme de la chaleur et du travail reçus, (le nom d'énergie interne sera attribué à cette fonction U par Thomson en 1851).

Bien qu'à posteriori cette publication [6] de Clausius ne soit pas décisive dans la compréhension de la transformation chaleur-travail, et qu'elle ne contienne aucune idée vraiment novatrice par rapport au traité original de Carnot, elle apporta immédiatement à son auteur une très grande notoriété en Allemagne. Peut-être cette célébrité n'est-elle pas tout à fait étrangère à des considérations politiques car le texte de Clausius, en minimisant l'oeuvre de Carnot, rendait cette nouvelle science allemande. Thomson lui même en 1851 loua la clarté de l'exposé de Clausius dont il estima qu'il posait pour la première fois sur un principe correct le théorème de Carnot. Toujours est-il que Clausius fut nommé dès 1850 Professeur à l'Ecole Royale d'Ingénieurs et d'Artillerie de Berlin et Dozent à l'Université, la même année. Cinq ans plus tard il fut nommé Professeur sur la chaire de Mathématiques Physiques du Polytechnikum et aussi à l'Université de Zurich. A partir de ce moment Clausius se trouva écartelé entre son désir de demeurer au sein de cette Université de très bon niveau et celui de retrouver un poste équivalent en Allemagne, le pays auquel il restait sentimentalement attaché. En 1858 il déclina une proposition de l'Ecole Polytechnique de Karlsruhe et se maria la même année. C'est donc à Zurich qu'il rédigea en 1864 son deuxième mémoire [7] sur le second principe de la thermodynamique : « *Ueber verschiedene für die Anwendung bequeme Formen der Hauptgleichungen der mechanische Wärmetheorie* », c'est à dire sensiblement « *Sur l'utilisation d'une forme différente particulièrement aisée du fondement de la théorie mécanique de la chaleur* ». Cette publication était déjà partiellement élaborée par Clausius dès 1854 mais il lui fallut dix années encore pour lui donner sa forme définitive.

Cette publication [7] contient la définition d'une nouvelle fonction S qui fait le pendant de la fonction énergie U . La première fonction de Clausius, U , représente le contenu total de la chaleur et du travail dans les corps, elle caractérise le premier principe. La seconde fonction de Clausius S représente *le contenu de la transformation* et Clausius lui donne le nom d'**entropie** (du grec $\xi\theta\upsilon\pi\eta$). La désinence choisie par Clausius pour le nouveau concept est la même que celle du mot énergie. Pour poser la définition de la fonction S Clausius établit d'abord la forme intégrale la plus générale de la réversibilité thermodynamique sur un cycle fermé polytherme $\oint \frac{dQ}{T} = 0$, d'où il découle que l'élément différentiel $dS = \frac{dQ}{T}$ est une différentielle de Cauchy. L'entropie

S est définie à une constante additive près. C'est dans cette même publication que Clausius résume de la façon la plus concise possible les deux principes de la thermodynamique :

- ≠ **L'énergie de l'univers est constante.**
- ≠ **L'entropie de l'univers tend vers un maximum.**

Cette exceptionnelle publication impose sans conteste Clausius comme l'un de pères fondateurs de la thermodynamique. En 1867 il reçut une proposition de poste universitaire à Brunswik, la ville de son épouse, ainsi qu'à Vienne, mais il les refusa l'une et l'autre. Il accepta cependant un poste à

Würzburg en 1868 et finalement changea définitivement pour l'Université de Bonn deux ans plus tard, à la veille de la guerre de 1870. Son frère Robert écrit : « *son patriotisme brûlant ne lui permettait pas de rester inactif à la maison durant la guerre de 1870-71. Il prit la tête d'un corps ambulancier formé avec des étudiants de Bonn. Au cours des grandes batailles de Vionville et de Gravelotte il aida au transport des blessés et à la diminution de leurs souffrances* ». Clausius fut blessé à la jambe au cours de la dernière bataille et il claudiquera le reste de ses jours. Il fut décoré de la Croix de Fer en 1871. Pour compenser son infirmité il s'adonna à l'équitation et devint un cavalier émérite. Mais à partir de ces événements son chauvinisme allemand fut exacerbé, il se disputa avec Thomson sur la primauté de la théorie de la chaleur qu'il affirmait totalement germanique, minimisant en particulier l'œuvre de Joule. Il se querella aussi avec Tait sur le même sujet attribuant la primauté du principe d'équivalence à l'Allemand Mayer plutôt qu'au Britannique Joule. Peut-être même Clausius s'était-il lui-même inspiré de bien plus d'auteurs étrangers à l'Allemagne qu'il ne voulut bien le reconnaître, par simple xénophobie.

Il fut décoré par de nombreuses sociétés savantes notamment la Royal Society of London en 1868. Veuf il se remaria en 1886, deux ans avant sa mort, et il eut encore un fils.

A partir des *Réflexions sur la Puissance Motrice du Feu* de Sadi Carnot (1824) et par le cheminement de pensée allant d'Emile Clapeyron (1834) à William Thomson (1849) et finalement à Rudolph Clausius (1864), la théorie phénoménologique de la Thermodynamique mécano-thermique fut complètement élaborée en quarante ans.

4 LA THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE DE JOSIAH WILLARD GIBBS

4.1 Création de la thermodynamique chimique

Au milieu du XIX^{ème} siècle aucune corrélation n'avait encore été établie entre ce que nous appelons aujourd'hui l'affinité chimique et la thermodynamique phénoménologique. Dans ses *Réflexions* Carnot avait déjà écrit (1824), « *l'action chimique dans le foyer est un processus préliminaire, ne donnant pas immédiatement la puissance motrice mais créant la différence de température* »...ce qui est tout à fait correct. De nombreuses tentatives de caractérisation de l'énergie chimique par la chaleur de réaction avaient été réalisées par calorimétrie. Initiées par les travaux de Lavoisier et Laplace (1780), elles se sont poursuivies au siècle suivant avec Thomsen (1854), Sainte-Claire Deville (1857), Berthelot (1865) et Horstmann (1873). Mais la thermodynamique chimique a été totalement créée dans sa forme pratiquement définitive par un seul savant américain **Josiah Willard Gibbs**, (portraits figure 3) qui publia sa théorie dans un journal scientifique local *The Transactions of the Connecticut Academy* entre 1875 et 1878.

Il est aujourd'hui universellement reconnu que Gibbs fonda dans les trois cents pages de son important mémoire intitulé *Equilibrium of Heterogeneous Substances* [8], tous les aspects d'une nouvelle branche de la thermodynamique que nous appelons aujourd'hui la thermodynamique chimique et qui concerne aussi bien la réaction chimique que l'équilibre dans la matière. Malheureusement Gibbs publia son oeuvre dans ce journal totalement ignoré du monde scientifique international et il faudra plusieurs années pour qu'elle soit découverte. En 1882, Helmholtz publia sa propre théorie « *Zur Thermodynamik Chemischer Vorgänge* » dans laquelle, indépendamment de Gibbs, il proposait certains des théorèmes importants précédemment établis par Gibbs. Dix ans plus tard, après la première traduction partielle en allemand de l'oeuvre de Gibbs (Oswald, 1892),

Helmholtz reconnu, avec beaucoup de fair play, que le savant américain, qu'il avait lui-même rencontré à Heidelberg en 1868, avait l'antériorité.

Pour bien apprécier la théorie de Gibbs il faut garder en mémoire qu'il n'a jamais fait lui-même la moindre expérience. Il était mathématicien et travaillait à partir des résultats expérimentaux antérieurs dont il avait connaissance. Aucun de ses théorèmes ne fut jamais l'objet d'une confirmation expérimentale par Gibbs lui-même, cependant il ne commit jamais aucune erreur. Un des exemples les plus significatifs est le théorème aujourd'hui appelé théorème de Gibbs-Konovalov : en 1876 Gibbs établissait que dans un système physico-chimique contenant un nombre quelconque de constituants, l'équilibre liquide-gaz entre deux phases de même composition, ne pouvait se produire qu'en un extremum de température et de pression (azéotropie). Ce n'est que six années plus tard qu'un élève de Mendéléev du nom de Konovalov et qui préparait sa thèse à Saint-Petersbourg et aussi à Leipzig publia en 1884 de nombreux exemples de systèmes à vaporisation azéotropique. Plus tard l'école de thermodynamique chimique hollandaise avec Van der Waals, Bakhuis Roozboom et Van't Hoff apporta aussi de très nombreuses confirmations expérimentales de la validité de « **la règle des phases** » de Gibbs et contribua largement à diffuser la pensée du savant américain. Sans aucun doute tous les théorèmes de la thermodynamique chimique peuvent être appelés théorèmes de Gibbs mais pour les distinguer entre eux on leur attribua les noms de différents savants. Par exemple l'équation dite de « Gibbs-Duhem », parfaitement établie par Gibbs lui-même, retient le nom du Français Pierre Duhem (1861-1916) qui fut le premier et le plus efficace à diffuser en France l'oeuvre de Gibbs à la fin du XIX^{ème} siècle. Il établit un enseignement spécial de thermodynamique chimique à l'Université de Bordeaux et publia un livre qui reprenait la théorie du potentiel chimique de Gibbs avec diverses applications à la chimie et à l'électricité [9]. En réalité le contenu de ce livre était la première thèse préparée par Duhem mais qui fut interdite d'imprimatur par Berthelot en 1884, alors Ministre de l'Instruction Publique, parce qu'elle contredisait son faux « principe du travail maximum » selon lequel seules les réactions exothermiques étaient possibles. Berthelot oubliait l'entropie de réaction...

L'approche très originale de Gibbs consiste à mettre en oeuvre simultanément les deux principes de Clausius-Carnot en postulant l'existence d'une **fonction potentielle fondamentale** qui lie entre elles toutes les grandeurs extensives d'un système physico-chimique, lorsque l'état d'équilibre thermodynamique est réalisé. Cette fonction que nous appelons ici E est la fonction U, énergie interne de Clausius $E = E(S, V, n_1, \dots)$. S est l'entropie du système (la seconde fonction de Clausius), V le volume et n_i le nombre de moles du constituant i dans le système, (dans le mémoire original Gibbs utilisait les masses et non les moles, mais cela ne change rien à son axiomatique). Selon le postulat de Gibbs E est une forme linéaire de ses variables, minimale à l'état d'équilibre thermodynamique. De la même façon $S = S(E, V, n_1, \dots)$ est une autre forme de la fonction potentielle fondamentale, qui est maximale à l'état d'équilibre thermodynamique. Ainsi les deux fonctions de Clausius sont traitées de façon totalement symétrique. E est une fonction convexe et S une fonction concave. Ce qui est totalement nouveau dans l'approche de Gibbs en 1875 c'est de traiter les quantités de matière de chaque constituant du système exactement comme les autres variables extensives mécano-thermiques. Cette hypothèse simple en apparence permet à Gibbs de « brancher » la chimie sur le formalisme de la thermodynamique mécano-thermique. Dans cette approche les variables intensives sont les dérivées partielles de la fonction fondamentale:

$$T = \left. \frac{\partial E}{\partial S} \right|_{V, n_i} \quad 4 \quad p = \left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_{S, n_i} \quad \sigma_i = \left. \frac{\partial E}{\partial n_i} \right|_{S, V, n_{j \neq i}}$$

C'est ainsi que Gibbs crée le **potentiel chimique** du constituant i, σ_i qui est la variable clef pour traduire l'équilibre chimique : σ_i , comme les variables mécano-thermiques T et p doit demeurer constant à l'équilibre en tous les points du système et de même pour tous les constituants.

Partant de l'équation d'Euler pour les formes linéaires Gibbs établit la forme mathématique de l'équation fondamentale :

$$E = T S - p V + \sum_i \sigma_i n_i$$

qui, peut aussi s'écrire

$$S = -\frac{E}{T} + \frac{p}{T} V - \sum_i \frac{\sigma_i}{T} n_i$$

forme entropique de l'équation fondamentale.

Utilisant la transformation aujourd'hui dite de Legendre, Gibbs établit les autres formes possibles de l'équation fondamentale parmi lesquelles:

$$\notin H = H(S, p, n_i \dots) = E + p V ;$$

aujourd'hui appelée enthalpie

$$\notin F = F(T, V, n_i \dots) = E - TS ;$$

aujourd'hui appelée énergie libre de Helmholtz

$$\notin G = G(T, p, n_i \dots) = E + p V - TS ;$$

la seule fonction encore appelée fonction de Gibbs

Et finalement la fonction implicite liant entre elles toutes les variables intensives : $T, p, \sigma_i \dots$

$$0(T, p, \sigma_i \dots) = E - T S + p V - \sum_i \sigma_i n_i = 0$$

Cette manière de transformer l'équation fondamentale avait été suggérée à Gibbs par la lecture de la publication d'un Français, Massieu, cité par Gibbs [10], mais qui évidemment n'avait pas utilisé les variables chimiques. Massieu parlait de la fonction entropie alors que Gibbs privilégie le formalisme énergétique.

Chaque nouvelle fonction potentielle devient minimale à l'équilibre dans certaines conditions imposées au contour du système. Ainsi la fonction G est minimale à pression et température imposées de l'extérieur. C'est pourquoi elle est la fonction privilégiée des chimistes. Partant de cette équation fondamentale le potentiel chimique s'écrit :

$$\sigma_i = \left. \begin{array}{l} \frac{\partial E}{\partial n_i} \\ \frac{\partial G}{\partial n_i} \end{array} \right|_{T, p, n_j \neq i} \quad \text{et} \quad G = \sum_i \sigma_i n_i$$

Gibbs a créé la notion de « phase » et il a immédiatement établi la « règle des phases » qui donne le nombre de variables indépendantes parmi l'ensemble $T, p, x_i^\pi \dots$, où x_i^π est la fraction molaire du constituant i dans la phase π (naturellement Gibbs utilisait les fractions massiques puisqu'il travaillait avec les masses) : $v = c + 2 - \pi$, avec c nombre de constituants et π nombre de phases en équilibre. La très courte démonstration de Gibbs repose sur la constance des potentiels chimiques à travers toutes les phases coexistantes. Cette règle est devenue la « Bible » de toutes les études de diagrammes de phases. Le Châtelier disait « *qu'avec la règle des phases, Gibbs avait rendu à la chimie un service équivalent à la loi de conservation des masses de Lavoisier* ». C'est Duhem dans son enseignement à Bordeaux qui donna le nom de **variance** au nombre v .

Gibbs aussi donna la forme la plus générale de la relation de Clausius-Clapeyron pour les chaleurs latentes de transition dans les systèmes multiconstitués de variance 1. Pour cela il adopta les déterminants dans ses notations.

Surtout en partant de la condition du second ordre qui traduit le passage par un minimum de la fonction E à l'équilibre, Gibbs posa dès 1875 la forme la plus générale de la stabilité thermodynamique :

$$dT dS - dp dV + \sum_i d\sigma_i dn_i > 0 .$$

Il faut souligner qu'en 1884 Berthelot croyait encore à son principe du travail maximum, qui contredit évidemment l'inégalité de Gibbs, et qu'il interdisait la soutenance de thèse de Pierre Duhem.

Gibbs examina aussi le cas particulier, (équilibres indifférents de variance 1), pour lesquels l'inégalité de Gibbs se change en égalité :

$$dT dS - dP dV + \sum_i d\sigma_i dn_i = 0$$

En partant de l'inégalité bilinéaire de stabilité, Gibbs établit aussi le tenseur de stabilité chimique, aujourd'hui dit de Hessian, dont tous les déterminants mineurs principaux doivent être positifs pour assurer la stabilité chimique d'un système multiconstitué (sauf le dernier qui vaut toujours zéro) :

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial \sigma_1}{\partial n_1} & \frac{\partial \sigma_1}{\partial n_2} & \dots & \frac{\partial \sigma_1}{\partial n_c} \\ \frac{\partial \sigma_2}{\partial n_1} & \frac{\partial \sigma_2}{\partial n_2} & \dots & \frac{\partial \sigma_2}{\partial n_c} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \frac{\partial \sigma_c}{\partial n_1} & \frac{\partial \sigma_c}{\partial n_2} & \dots & \frac{\partial \sigma_c}{\partial n_c} \end{vmatrix} .$$

Dans son traité Gibbs utilisa de nombreux schémas pédagogiques qui sont la représentation de diverses situations diagrammatiques telles que les eutectiques ou les quasipéritectiques ternaires, avec le tracé des conodes dans les domaines biphasés adjacents. Il traça aussi la tangente commune aux courbes d'enthalpie libre molaire de trois phases en équilibre, dans un système binaire triphasé.

Gibbs encore calcula l'entropie de mélange (idéale) des gaz parfaits utilisant une nouvelle constante qu'on nommera plus tard la constante de Boltzmann.

On trouve aussi dans son traité la théorie thermodynamique de la capillarité et de la pression osmotique ainsi que le calcul thermodynamique des angles de raccordement entre trois phases.

Plus important encore Gibbs écrivit la relation générale donnant la F.E.M. d'une cellule électrochimique réversible.

On ignore en général dans le milieu des thermochimistes que Gibbs a même considéré la règle des phases qui s'applique aux équilibres critiques dans les lacunes de démixtion : $v = c - 1$. Ainsi dans un diagramme ternaire les lieux critiques isobares sont des courbes gauches.

On trouvera dans la publication [11] un commentaire plus complet du traité de Gibbs illustré par des extraits du texte original avec les notations de son auteur.

4.2 Le caractère de Gibbs et sa vie (1839-1903)

Selon son biographe H.A. Bumstead [12], toute la vie du Professeur Gibbs se passa sans aucun événement marquant en dehors de son activité scientifique. Il travaillait tout seul sans l'aide ni la stimulation d'échanges avec des collègues. Il jouissait d'un esprit critique suffisant pour n'avoir jamais fait une seule erreur. A l'inverse d'un Sadi Carnot, Gibbs était d'abord un grand mathématicien qui avait apporté une contribution importante à la théorie des vecteurs et de l'algèbre multilinéaire : on lui doit le produit mixte. Aussi ses écrits étaient-ils concis et rigoureux dans leur forme définitive dès leur parution. Né à New Haven le 11 février 1839, ville où son Père (qui portait le même nom que lui, comme tous les premiers fils de la lignée) enseignait la théologie au Yale College, Josiah Willard Gibbs mourut dans la même ville le 28 avril 1903.

Il fut gradué du Yale College en 1858, avec les félicitations en latin et en mathématiques. Il obtint son PH. D. en 1863. Après sa soutenance il fut rémunéré par le Yale comme tuteur en latin et philosophie jusqu'en 1866. Au cours de l'hiver 1866 il s'embarqua avec ses deux sœurs pour l'Europe et fit durant trois ans l'unique voyage de toute sa vie. Il suivit à l'Université de Berlin les cours de mathématiques et de physique. On sait qu'il rencontra à Heidelberg Helmholtz et Kirchhoff en 1868. On en déduit, sans preuve, que cette rencontre aurait été le point de départ de son nouvel engouement pour la thermodynamique, à laquelle il consacra son travail de recherche dès son retour à New Haven

en 1869. Il fut nommé Professeur de mathématiques et de physique au Yale en 1871. Il y exercera jusqu'à sa mort. On le décrit comme un homme très digne, admiré de ses étudiants, ne manifestant jamais ni irritation ni impatience, et empreint d'une très grande modestie.

La santé de Gibbs était réputée fragile parce qu'il avait souffert d'une fièvre scarlatine (comme Sadi Carnot) durant ses jeunes années. Il adopta une vie régulière et répétitive, abrité par l'une de ses soeurs dans la maison paternelle. Il participait régulièrement aux travaux ménagers. Il ne se maria jamais; ses seuls déplacements furent quelques vacances estivales à la montagne.

En dehors de la thermodynamique chimique phénoménologique et des mathématiques la contribution scientifique de Gibbs est aussi significative dans le domaine de la théorie de la lumière et, vers la fin de sa vie, dans la thermodynamique statistique.

Bien que le génie de Gibbs mit une décennie avant d'être reconnu, il fut honoré de son vivant par l'attribution des plus hautes distinctions d'un vingtain de Sociétés Savantes prestigieuses en Amérique, en Allemagne, en Hollande, en Angleterre et en France, mais il ne se déplaça jamais nulle part pour recevoir ces diverses médailles. De même il fut nommé Docteur Honoris Causa de plusieurs Universités.

4.3 La diffusion de l'oeuvre de Gibbs

Après la publication de *Equilibrium of Heterogeneous Substances* la thermodynamique chimique phénoménologique était complètement établie dans sa théorie pure, mais il fallut attendre plusieurs décennies pour obtenir une tissu de confirmations expérimentales et pour que cette nouvelle extension de la thermodynamique se diffuse dans le monde scientifique. En Europe la première traduction partielle du mémoire de Gibbs en allemand fut celle d'**Oswald en 1892**, puis en français par **Le Chatelier, en 1899**. Mais c'est **Pierre Duhem**, considéré aujourd'hui comme l'épistémologiste des sciences, qui contribua le plus, **dès 1886**, à diffuser la pensée de Gibbs en France. Il compléta la règle des phases en considérant les systèmes sièges de plusieurs réactions chimiques entre les constituants et définit ainsi la notion de « constituants indépendants ». Il donna le nom « d'équilibres indifférents » aux systèmes univariants auxquels s'applique la relation de Clausius-Clapeyron et dont il rechercha de nombreux exemples. Il clarifia aussi la notion si importante en métallurgie des équilibres métastables, qu'il appelait les faux équilibres, et qui permit à Le Chatelier et Charpy d'interpréter correctement l'interpénétration des deux diagrammes de phases, métastable et stable, dans les alliages fer-carbone.

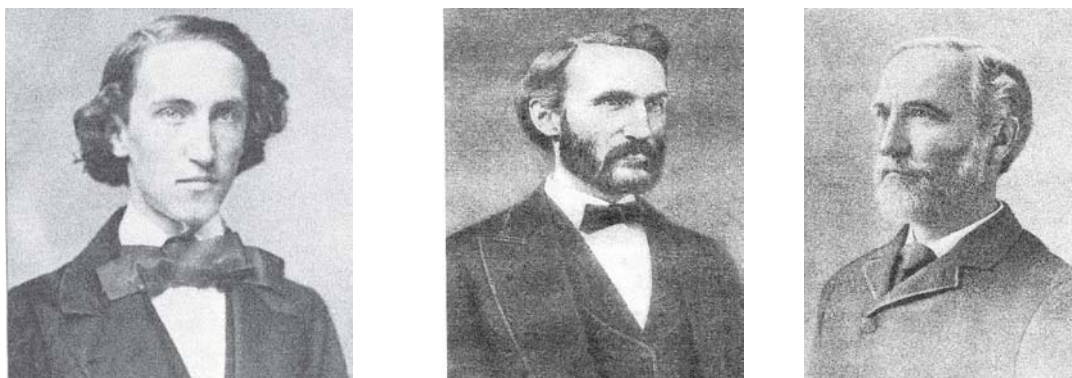


Figure 3. Trois photographies de Josiah Willard Gibbs.

5 THEOPHILE ERNEST DE DONDER (BRUXELLES 1872-1957) INTRODUIT L’AFFINITE CHIMIQUE

Théophile de Donder fit toute sa carrière à l’Université Libre de Bruxelles. Dans les années 20 il adhéra aux idées relativistes d’Einstein (prix Nobel) et devint son ami. Ses domaines de recherche ont concerné les mathématiques (calcul des variations), la relativité, l’électromagnétisme, la mécanique ondulatoire, la thermodynamique et l’affinité chimique. En 1929 il fut élu à l’Académie Royale de Belgique. Il influença Ilya Prigogine, futur prix Nobel.

Le cas des systèmes chimiques en équilibre dans lesquels interviennent une ou plusieurs réactions stoechiométriques ne fut traité qu’en 1922 par **de Donder** qui créa le concept de degré d’avancement d’une réaction ainsi que l’affinité chimique. Considérant la réaction chimique stoechiométrique $\sum_{i=1}^r \tau_i M_i = 0$ entre r espèces chimiques M_i . (τ_i sont des entiers positifs et négatifs), de Donder pose la définition du degré d’avancement \bullet de cette réaction $\frac{dn_1}{\tau_1} = \dots = \frac{dn_i}{\tau_i} = \dots = \frac{dn_r}{\tau_r} = d\bullet$, \bullet est une variable extensive. La différentielle de la fonction molaire intégrale de Gibbs du système s’écrit alors

$$dG = -S dT + V dp + A d\bullet \quad \text{avec} \quad A = \left. \frac{\partial G}{\partial \nu_i} \right|_{p,T} = \sum_{i=1}^r \tau_i \sigma_i$$

la grandeur intensive A est appelée **affinité chimique de la réaction**. Pour une réaction équilibrée $A = 0$ et la condition générale de stabilité de Gibbs implique $dA \leq 0$ pour toute évolution réversible de la réaction, $dA > 0$ pour toute réaction irréversible.

6 LUDWIG BOLTZMANN ET MAX PLANCK POSENT LES BASES DE LA THERMODYNAMIQUE STATISTIQUE

Ludwig Boltzmann (Portraits figure 4) naquit à Vienne le 20 février 1844, il passa son doctorat à l’Université de Vienne en 1866. Il enseigna successivement à Graz, Heidelberg, où il côtoya Helmholtz et Kirchhoff, puis Berlin, avant d’obtenir la chaire de physique théorique à Graz en 1869, puis celle de mathématiques à Vienne en 1873. Mais après quatre ans il retourna à Graz sur la chaire de physique expérimentale. On peut observer que Boltzmann aurait pu croiser Gibbs à Heidelberg en 1868.

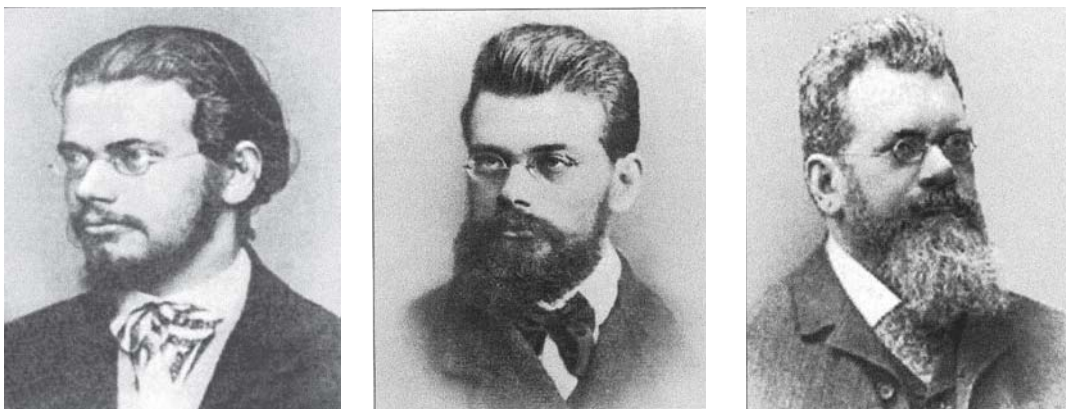


Figure 4. Trois photographies de Ludwig Boltzmann.

Boltzmann était maniaco-dépressif avec de fréquentes phases d'excitation, suivies de dépressions. C'est sans doute la raison de ses fréquents changements de postes. En 1894 on le retrouve à Vienne sur la chaire de physique théorique laissée vacante par la mort de Stefan. Là il développa une forte animosité à l'encontre de son collègue Mach, qui avait en charge l'enseignement de la philosophie des sciences, antipathie parfaitement réciproque. C'est pourquoi en 1900 il prit un poste à Leipzig où il dut collaborer avec son plus farouche opposant scientifique Ostwald, avec lequel cependant il entretenait de bons rapports privés. C'est là qu'il fit sa première tentative de suicide. En 1902 il revint à Vienne sur sa propre chaire, restée vacante, et on lui confia également le cours de philosophie des sciences dans lequel il eut un tel succès qu'aucun amphithéâtre ne fut assez vaste pour contenir son public de plus en plus nombreux. Cette notoriété lui valut d'être l'hôte d'honneur de l'Empereur François-Joseph.

L'idée scientifique fondamentalement nouvelle de Boltzmann fut de considérer la physique sous le jour de la théorie des probabilités. Il développa en 1871 la statistique de distribution des énergies des particules dite de Maxwell-Boltzmann. Son approche de la physique était probabiliste et non déterministe et il souhaitait rattacher la seconde loi de la thermodynamique à ce concept probabiliste. Il voulait interpréter ce principe à partir des lois de la mécanique, appliquée à un très grand nombre de particules. En cela il s'opposait à Ostwald qui estimait que l'irréversibilité ne pourrait pas s'interpréter à partir des lois de la mécanique. Dans cette bataille très rude les jeunes mathématiciens soutenaient Boltzmann.

Ludwig Boltzmann initia ainsi la thermodynamique statistique et donna en 1877 la signification statistique de l'entropie, qui est la mesure du désordre : $S = k \ln(W)$, expression dans laquelle k , la constante universelle de Boltzmann, est égale à la constante des gaz parfaits divisée par le nombre d'Avogadro. W représente le nombre d'états microscopiques dont l'état moyen est l'état d'équilibre macroscopique ou phénoménologique du système. La croissance universelle de l'entropie s'interprète simplement comme l'évolution du système vers son état le plus probable.

Cette nouvelle branche de la thermodynamique de l'équilibre ne prit réellement son essor qu'avec la mécanique quantique initiée en 1900 par **Max Planck** (portraits figure 5), suivi par une longue liste de physiciens nobélisés. Cependant l'idée initiale d'une discrétisation de l'énergie n'est pas une idée de Planck mais bien encore celle de Boltzmann. Dans une correspondance adressée à Planck, Boltzmann lui suggéra en 1897, de traiter le problème du rayonnement du corps noir par la méthode statistique; à cette époque Planck n'y était pas du tout favorable. Cette voie allait pourtant, trois ans plus tard, faire sa notoriété. Boltzmann avait lui même utilisé cette méthode pour établir en 1872 son fameux théorème H. A la Halle-Conference de 1891, répondant à une intervention d'Ostwald, Boltzmann s'était soudain écrié : *« je ne vois aucune raison pour laquelle l'énergie ne pourrait pas elle aussi se diviser atomiquement ! »* On ignore si Boltzmann considérait cette hypothèse de discrétisation de l'énergie comme un simple processus de calcul ou bien s'il lui attribuait un véritable sens physique. On ne sait pas non plus si la disparition prématurée de Ludwig Boltzmann, le génie visionnaire de la physique moderne, est due aux souffrances qu'il éprouvait à rencontrer, face à ses avancées scientifiques, tant de contradicteurs féroces, même en Amérique où il se rendit en 1904. Peut-être sa triste fin était-telle l'inéluctable issue de son état périodiquement dépressif. En vacances avec son épouse et sa fille sur les plages de Duino, près de Trieste, il profita d'un moment où elles étaient allées nager pour se pendre, le 5 octobre 1906.



Figure 5. Trois photographies de Max Planck.

Max Karl Ernst Ludwig Planck (portraits figure 5) est né à Kiel (Schleswig-Holstein) le 23 avril 1858. Plusieurs de ses ancêtres avaient été professeur de théologie à Göttingen. Son père était professeur de droit constitutionnel à Kiel. Max était d'une famille nombreuse et ses parents étaient déjà quadragénaires à sa naissance. Il fut élevé dans une haute tradition de rigueur morale. Max avait neuf ans lorsque son Père fut nommé à Munich, ville qu'il apprécia immédiatement pour son environnement musical. Le jeune Max étudiait le piano. Il aima aussi les excursions en Bavière. Il fut inscrit au Gymnase Maximilien, école très réputée, où il fit des études normales sans être très brillant, sauf en musique, en catéchisme et en bonne conduite... Il termina ses études secondaires à 16 ans et fut distingué pour ses aptitudes au piano et à l'orgue. Il entra à l'Université de Munich et hésita à s'inscrire en section musicale mais finalement choisit mathématiques et physique. Il tomba malade l'année suivante et reprit ses études universitaires à l'Université de Berlin à la rentrée d'octobre 1877. Il eut là comme professeurs Weierstrass mais surtout Helmholtz et Kirchhoff. C'est à cette époque qu'il découvrit par lui-même les articles de Clausius et s'intéressa à celui concernant le second principe [7] qui le fit énormément réfléchir. Il retourna préparer sa Thèse de Doctorat à Munich sur le second principe. Il soutint son doctorat en 1879 et un an plus tard son habilitation. Il fut immédiatement engagé comme Privatdozent, c'est à dire enseignant bénévole et il vécut ainsi chez ses parents et à leurs frais jusqu'en 1885. Il obtint alors la chaire de physique théorique à l'Université de Kiel poste qu'il occupa quatre années. Cette autonomie matérielle lui permit enfin d'épouser en 1887 Marie Merck qu'il connaissait de longue date. Elle lui donna deux fils et deux filles jumelles.

Cette année 1888 Kirchhoff mourut et l'Université de Berlin proposa à Boltzmann d'occuper sa chaire et de travailler avec Helmholtz. Mais Boltzmann déclina cette offre. Sur la recommandation de Helmholtz, Planck fut alors nommé à l'Université de Berlin comme professeur sans chaire en physique théorique et il prit la direction de l'Institut de Physique Théorique. Il fut titularisé en 1892 et conserva sa position jusqu'à sa retraite en 1927. C'est là qu'il publia ses plus remarquables travaux et donna un enseignement de très haute qualité. La théorie des quanta énergétiques pour l'interprétation du rayonnement du corps noir fut publiée en 1900. Max Planck avait 42 ans. Il interpréta de la sorte la loi de Wien et souscrivit définitivement à l'interprétation probabiliste du second principe par Boltzmann qualifiant sa conversion à la théorie probabiliste d'un « acte de désespoir après plusieurs semaines du plus dur travail de sa vie ». Il obtint le prix Nobel en 1918. La théorie des quanta ne perça pas immédiatement, il fallut attendre les travaux d'**Einstein**, de **Niels Bohr**, de **Poincaré** et de **Dirac** pour obtenir la confirmation irréfutable de la nouvelle théorie.

Planck a appartenu à de très nombreuses sociétés savantes, il fut pendant 31 ans Secrétaire de l'Académie Prussienne des Sciences en section Mathématiques et Sciences Physiques. Mais son destin familial fut tragiquement funeste jusqu'à la fin de sa vie. Son épouse Marie mourut en 1909 et il se remaria deux ans plus tard à la nièce de sa première femme, qui lui donna un fils. Le fils cadet de son premier mariage tomba au front, durant la première guerre mondiale. Ses deux filles jumelles moururent toutes deux en couche, la première en 1917, la seconde en 1919. Max se rapprocha alors de son fils aîné Erwin qui devint son plus proche ami et son confident. En 1937 Max refusa d'être nommé par les nazis à la tête de la Kaiser Wilhelm Gesellschaft, la plus importante organisation scientifique allemande, qui deviendra plus tard le Max Planck Institut. Mais il demeura à Berlin durant la seconde guerre mondiale jusqu'en 1943, date à laquelle il se mit à l'abri près de Magdebourg. Après son départ en 1943 sa maison de Berlin s'écroula sous les bombes et il y perdit ses biens et toutes ses notes. Erwin, son fils aîné et son ami le plus cher, fut fusillé par la Gestapo en avril 1945, juste un mois avant l'armistice, accusé d'avoir participé à une tentative d'assassinat d'Hitler. Après la capitulation de l'Allemagne Planck fut déplacé à Göttingen par les alliés et chargé à 87 ans, de reconstruire la science allemande, tâche qu'il accepta et dont il s'acquitta avec succès malgré les difficultés de l'heure, étant placé à la tête de la Kaiser Wilhelm Gesellschaft jusqu'en 1946, un an avant sa mort à Göttingen.

Références

- [1] Sadi Carnot, « *Réflexions sur la Puissance Motrice du Feu et sur les Machines propres à développer cette Puissance* », (1824), Bachelier, Paris
- [2] Hertz J., « *Réflexions sur la prégnance morbide de feu Sadi Carnot* », XXIII^{es} JEEP, Hammamet, (1997), 19-30
- [3] Table Ronde du C.N.R.S, Paris, ECOLE POLYTECHNIQUE 11-13 juin 1974 : *Sadi Carnot et l'essor de la thermodynamique* (1976), Editions du CNRS : ISBN 2-222-01818-8
- [4] Robelin Cl. P., « *Nécrologie. Sadi Carnot* », *Revue Encyclopédique*, **55**, (1832), 528-530
- [5] Clapeyron E., « *Mémoire sur la Force motrice de la chaleur* », *Journal de l'Ecole Polytechnique*, **14**, 23, (1834), 153-190
- [6] Clausius E. R., « *Ueber die bewegende Kraft der Wärme* », *Ann. Phys. Chem.* **79**, (1850), 368-397 et 500-524
- [7] Clausius E. R., *Abhandlungen über die mechanische Wärmetheorie* (1864), Braunschweig, republié par Poggenorf *Annalen*, 125, (1865)
- [8] Josiah Willard Gibbs, « *Equilibrium of Heterogeneous Substances* », *The transactions of the Connecticut Academy* III (Oct.1875-Mai 1876), 108-248 et (Mai 1877-Juil. 1878) 343-524
- [9] Duhem P. : « *Le POTENTIEL THERMODYNAMIQUE et ses Applications à la Mécanique Chimique et à l'étude des Phénomènes Electriques* », Hermann, Paris (1886)
- [10] Massieu, C. R. A. S., Paris, (1869), 858 et 1057
- [11] Hertz J., *Josiah Willard Gibbs and Teaching Thermodynamics of Materials*, *Journal of Phase Equilibria*, **13**, 5, (1992), 450-458
- [12] H. A. Bumstead, *American Journal of Science*, **4**, 14, (1903)

Nota : les biographies de Clapeyron, Thomson, Clausius, Boltzmann et Planck sont librement inspirées des biographies diffusées sur le réseau internet par **School of Mathematics and Statistics, University St Andrews, Scotland** :

<http://www-history.mcs.st-andrews.ac.uk/history/mathematicians>