



François Massieu et les potentiels thermodynamiques

par Roger Balian, membre de l'Académie des sciences

Tables des matières

1. Qu'est-ce qu'un potentiel thermodynamique ?
2. François Massieu : de Vatteville à Rennes
3. Les fonctions caractéristiques de Massieu
4. De Rennes à Paris

1. Qu'est-ce qu'un potentiel thermodynamique ?

Après la découverte en 1824 du Deuxième Principe par Sadi Carnot, et après l'élaboration au cours des années 1840 du Premier Principe énonçant la conservation de l'énergie¹, les applications concrètes de la thermodynamique ont nécessité l'introduction d'outils mathématiques élaborés. Parmi ceux-ci, les potentiels thermodynamiques présentent une importance pratique capitale : Etant donné un ensemble de variables caractérisant les états d'équilibre d'un matériau, par exemple la température T et le volume V pour un échantillon de fluide dont le nombre de particules est donné, un potentiel thermodynamique est une fonction de ces variables dont la connaissance suffit à déterminer toutes les propriétés d'équilibre du matériau. Celles-ci s'obtiennent en calculant les dérivées de cette fonction. Un unique objet mathématique condense ainsi toutes sortes de phénomènes physiques, aussi divers que l'équation d'état du fluide (reliant pression, volume et température) ou que ses chaleurs spécifiques. L'existence même de potentiels thermodynamiques est un fait remarquable, non intuitif ; nous indiquerons plus loin comment elle découle seulement des deux principes fondamentaux de la thermodynamique et résume toutes leurs conséquences.

A chaque choix des variables qui déterminent l'état du corps est associé un potentiel thermodynamique spécifique. Ainsi, celui que l'on doit utiliser lorsqu'on caractérise l'état d'un fluide par les variables T et V



est une fonction $A(T, V) \equiv U - TS$ (où U est l'énergie interne et S l'entropie), introduite par Hermann von Helmholtz en 1882 et appelée « énergie libre ». Si l'on souhaite remplacer parmi ces variables T et V le volume V par la pression P , il faut se baser sur un nouveau potentiel thermodynamique, la fonction $G(T, P) \equiv F + PV$ des variables T et P , introduite par J. Willard Gibbs en 1876 et appelée « enthalpie libre ».

La plupart des ouvrages de thermodynamique attribuent l'introduction des potentiels thermodynamiques à Gibbs, dans son œuvre monumentale² publiée en 1876 et 1878, ou à des auteurs plus tardifs ; mais en fait, ce concept avait déjà été inventé en 1869 par François Massieu³ sous le nom de fonctions caractéristiques. Nous verrons par exemple que la première fonction de Massieu $\Psi(1/T, V)$ n'est autre que le potentiel thermodynamique associé aux variables $1/T$ et V , et qu'elle est directement reliée à l'énergie libre de Helmholtz $A(T, V) = -T\Psi(1/T, V)$, potentiel thermodynamique associé aux variables T et V .

2. François Massieu : de Vatteville à Rennes

François, Jacques, Dominique Massieu⁴ naquit en 1832 à Vatteville-la-Rue (Seine-Inférieure, aujourd'hui Seine-Maritime). De famille modeste, il avait perdu son père avant sa naissance. Grâce à un instituteur ayant reconnu ses qualités, il put poursuivre ses études à Rouen, et entra à l'Ecole Polytechnique en 1851. Il parfit sa formation grâce à des cours à l'Ecole des Mines et à des stages dans les chemins de fer, les mines et l'industrie. Devenu Ingénieur au Corps des Mines, il fut nommé en 1857 Professeur à l'Ecole de Mines de Saint-Étienne, puis affecté en 1859 au Service des Mines à Caen. A côté des tâches administratives afférentes à ce poste, il consacrait ses loisirs aux mathématiques et à la physique. Ceci lui permit dès 1861 de soutenir à la Sorbonne deux thèses de doctorat ; leurs sujets montrent la variété de ses intérêts.

La première, dans le domaine de la mécanique analytique, est consacrée à la recherche d'« intégrales premières », c'est-à-dire de fonctions dépendant des positions et vitesses des points matériels du système qui restent constantes au cours du temps (comme le fait l'énergie mécanique totale, somme des énergies cinétique et potentielle) ; leur existence facilite la résolution des équations du mouvement. La seconde thèse, en physique mathématique, porte sur l'optique des cristaux dont l'indice de réfraction dépend de la polarisation de la lumière. Massieu y détermine la géométrie des surfaces d'ondes issues d'une source lumineuse ponctuelle, étude difficile à une époque où les équations de Maxwell qui régissent la propagation de la lumière n'étaient pas encore établies.

Muni de ces titres, François Massieu put deux mois plus tard devenir Professeur de Minéralogie et Géologie à l'Université de Rennes, ville où il s'installa pour de longues années. En même temps, il fut promu en tant qu'Ingénieur des Mines à la tête de la circonscription minéralogique de Rennes. Il se maria



l'année suivante. Ses deux activités parallèles motivèrent des travaux sur la géologie et la minéralogie locales. A cette époque, il se préoccupa aussi de l'âge de la Terre, sujet de controverses scientifiques depuis le XVII^e siècle. En étudiant le refroidissement de la Terre considérée comme une sphère de roches initialement en fusion, il tenta d'expliquer comment la température s'élève lorsqu'on s'enfonce dans le sol. Cette approche, initiée par Buffon et reprise par Fourier, venait de permettre en 1862 à William Thomson, futur lord Kelvin, d'estimer à une centaine de millions d'années l'âge de la Terre. Face à celui-ci, Darwin prônait un âge beaucoup plus long en s'appuyant sur des considérations géologiques (temps de sédimentation et d'érosion) et biologiques (évolution des fossiles). Les polémiques n'ont cessé qu'au XX^e siècle grâce à la découverte de la radioactivité, ce qui a permis d'aboutir au chiffre actuel de 4,55 milliards d'années.

3. Les fonctions caractéristiques de Massieu

C'est en 1869 que fut publiée en quelques pages³ l'œuvre majeure de François Massieu, où il introduisit sous le nom de « fonctions caractéristiques » la notion de potentiels thermodynamiques. A la fois ingénieur et physicien, Massieu était comme Sadi Carnot motivé par les applications de la science aux machines à vapeur. Optimiser le fonctionnement de celles-ci suppose une maîtrise des propriétés de la vapeur d'eau, qui ne sont pas faciles à mesurer dans les conditions de fonctionnement des machines, notamment lorsque la vapeur est surchauffée ; les renseignements théoriques sont donc précieux. En pratique, on a besoin de connaître aussi bien l'équation d'état du fluide que ses comportements calorifiques. Or, si ces propriétés sont susceptibles de découler d'un seul et même potentiel thermodynamique, elles ne sont pas indépendantes. Il était donc essentiel de reconnaître ce fait, qui permet de relier des phénomènes différents ; on peut ainsi en particulier déduire à partir de données sûres des grandeurs expérimentalement peu accessibles. Massieu se lança aussi dans cette direction parce qu'il estimait que le rôle de la théorie était d'établir des liens entre faits d'observation, et parce qu'il souhaitait synthétiser les principes de la thermodynamique. Dès sa découverte des fonctions caractéristiques et sans avoir besoin de déterminer leur forme précise, il tira de leur simple existence des relations qui permirent en particulier de prouver l'incohérence de certains travaux existants.

Les fonctions caractéristiques de Massieu, redécouvertes par Max Planck⁵ (1897) et désignées sous des noms divers, n'ont été mises en avant que plus récemment par Herbert Callen⁶ (1960). Elles diffèrent des fonctions traditionnellement enseignées de Gibbs et de Helmholtz par le choix de $1/T$ au lieu de T comme variable caractérisant la température. Remarquablement, ce remplacement est naturel dans les présentations modernes de la thermodynamique. En effet, la thermodynamique apparaît aujourd'hui comme conséquence à notre échelle de la mécanique statistique⁷, science plus fondamentale basée sur la structure microscopique de la matière. L'entropie, grandeur importante mais quelque peu mystérieuse en thermodynamique, joue un rôle central à l'échelle microscopique où elle s'interprète comme une



mesure du désordre. Sa dérivée partielle $\partial S(U, V)/\partial U = 1/T$ sert alors à définir la température⁶, et les fonctions de Massieu s'identifient à des outils majeurs de la mécanique statistique, les logarithmes des « fonctions de partition ». Pour cette raison, nous allons présenter la construction moderne⁶ des fonctions de Massieu $\Psi(1/T, V)$ et $\Psi'(1/T, P/T)$ plutôt que celle du texte original³. L'une ou l'autre de ces fonctions fournit par dérivation toutes les propriétés d'équilibre du fluide considéré.

Dans l'approche de Callen⁶, on caractérise chaque état d'équilibre d'un échantillon de matériau homogène par ses variables « extensives » (c'est-à-dire proportionnelles à sa taille), à savoir pour un fluide l'énergie interne U et le volume V . On postule l'existence d'une fonction S de ces variables, l'entropie, et cet objet sert ensuite de base à un nouvel énoncé⁸ des principes de la thermodynamique.

Cette formulation fait ainsi jouer un rôle central à l'entropie, qui est une fonction $S(U, V)$ pour un échantillon de fluide. Examinons comment celle-ci varie lorsque l'état d'équilibre est légèrement modifié. L'énergie interne U devient $U + dU$, le volume V devient $V + dV$. La variation d'énergie $dU = \delta Q + \delta W$ provient d'un apport δQ de chaleur et d'un apport δW de travail. Ce dernier, $\delta W = -P dV$, est proportionnel à la pression P et à la variation de volume, tandis que la quantité de chaleur reçue, $\delta Q = T dS$, est proportionnelle à la température absolue T et à la variation d'entropie. On obtient donc une variation d'entropie $dS = (1/T) dU + (P/T) dV$. Par suite, la fonction $S(U, V)$ a pour dérivées partielles $\partial S(U, V)/\partial U = 1/T$ et $\partial S(U, V)/\partial V = P/T$, ce qui engendre les variables « intensives » (indépendantes de la taille de l'échantillon) $1/T$ et P/T associées respectivement à U et V . La simple connaissance de la fonction $S(U, V)$ permet donc de trouver la température et la pression, et par suite toutes les propriétés d'équilibre du fluide, de sorte qu'on peut considérer l'entropie $S(U, V)$ en tant que fonction des variables naturelles U et V comme un potentiel thermodynamique.

Massieu souhaitait prendre comme variable la température au lieu de l'énergie. Afin de construire le potentiel thermodynamique correspondant à ce changement de variable, il suffit d'effectuer une opération appelée en mathématiques « transformation de Legendre ». Ici, partant de la fonction $S(U, V)$, on souhaite remplacer la variable U par la dérivée partielle $1/T = \partial S(U, V)/\partial U$ tout en conservant l'information contenue dans $S(U, V)$. Pour cela, on introduit la combinaison $\Psi(1/T, V) \equiv S - (1/T)U$ considérée comme fonction de $1/T$ et de V , ce qui va échanger les rôles de U et de $1/T$. En effet, la variation infinitésimale de Ψ , qui découle de celle de S , vaut $d\Psi = -U d(1/T) + (P/T) dV$. On en déduit l'énergie interne $U = -\partial \Psi(1/T, V)/\partial (1/T)$ comme fonction de la température et du volume, puis l'entropie $S = \Psi + (1/T)U$ et la chaleur spécifique $\partial U/\partial T$ à volume constant. On en déduit aussi l'équation d'état sous la forme $P = \partial \Psi(1/T, V)/\partial V$, d'où les coefficients de compressibilité et de dilatation. Par suite, comme $S(U, V)$, cette « première fonction caractéristique de Massieu » $\Psi(1/T, V)$ doit être considérée comme un potentiel thermodynamique.

La même démarche a permis à Massieu de construire une « seconde fonction caractéristique » $\Psi'(1/T, P/T)$, adaptée à la caractérisation de l'état du fluide par la température et la pression (au lieu du volume). En la définissant par $\Psi'(1/T, P/T) \equiv \Psi - (P/T)V$, on échange cette fois les rôles de V et de P/T ; et à partir de ses variations $d\Psi' = -U d(1/T) - V d(P/T)$, on tire encore par dérivation toutes les propriétés thermodynamiques.



Après ces articles fondateurs de 1869, Massieu rédigea sur le sujet en 1876 un mémoire plus détaillé, d'une grande clarté⁹. Il resta longtemps méconnu, peut-être parce que, comme Carnot, il était mi-ingénieur mi-chercheur, travaillant à l'écart de la communauté scientifique. Pourtant, il se tenait au courant des progrès les plus récents, puisqu'il s'était appuyé sur le concept d'entropie que Clausius venait d'élaborer (1865) et qu'il adhérait à la théorie moléculaire des fluides qui commençait seulement à se développer. Gibbs lui-même² avait inclus dans son ouvrage de 1876 une note précisant : "*Massieu appears to have been the first to solve the problem of representing all the properties of a body of invariable composition which are concerned in reversible processes by means of a single function.*" L'idée que, selon l'équation $dU = T dS - P dV$, entropie et température d'une part, volume et pression d'autre part sont des « variables conjuguées » par rapport à l'énergie semble également issue de ses articles de 1869.

4. De Rennes à Paris

Durant son séjour à Rennes de 1861 à 1887, François Massieu mena de front, en tant qu'ingénieur des Mines, professeur ou conseiller municipal, les occupations les plus diverses : contrôle technique des chemins de fer de l'Ouest, création d'un laboratoire de chimie pour applications industrielles et agricoles, adduction d'eau, établissement d'un réseau d'égouts, constructions scolaires. En 1887, il fut nommé à Paris Inspecteur général des Mines et Directeur du contrôle technique des chemins de fer de l'Etat, et se consacra désormais surtout à son métier d'ingénieur. Il n'avait cependant pas perdu contact avec la science, comme en témoigne son étude théorique de la stabilité et de l'adhérence, sur des voies en courbe serrée ou en forte pente, d'une locomotive articulée. Attentif aux questions de sécurité, il élaborait aussi une méthode de conception rationnelle d'enclenchements, appareils qui garantissent la compatibilité entre les diverses opérations d'aiguillage et de signalisation effectuées dans un poste ferroviaire.

Il mourut en 1896 et fut enterré à Vatteville, son village natal, laissant le souvenir d'un homme dévoué, exigeant envers lui-même comme avec les autres, affable et bienveillant. Son apport scientifique mérite d'être mieux connu.

¹ En ce qui concerne le premier principe, voir l'article "La longue élaboration du concept d'énergie" sur

http://www.academie-sciences.fr/activite/hds/hds_evol.htm

² J. Willard Gibbs, "On the equilibrium of heterogeneous substances", *Transactions of the Connecticut Academy of Arts and Sciences*, **3**, 108–248 (1876), 343–524 (1878).

³ François Massieu, "Sur les fonctions caractéristiques des divers fluides et sur la théorie des vapeurs", *Comptes Rendus*, **69**, 858–62, 1057–61 (1869).



⁴ Une biographie détaillée de François Massieu a été publiée peu après son décès ; on y trouve aussi des citations précisant ses conceptions de la méthode scientifique. Ce document, auquel font suite les discours prononcés à ses funérailles, est accessible sur <http://www.anales.org/archives/x/massieu.html>

⁵ Max Planck, "Vorlesungen über Thermodynamik", von Veit, Leipzig, 1897.

⁶ Herbert B. Callen, "Thermodynamics and an introduction to thermostatics", Deuxième édition, Wiley, New York, 1985 (première édition en 1960).

⁷ Roger Balian, "From Microphysics to Macrophysics: Methods and Applications of Statistical Physics", Springer, Berlin, 2006.

⁸ Dans la formulation de Callen, les principes de la thermodynamique se réfèrent à un système composite isolé constitué de parties homogènes différentes ; celles-ci peuvent être mises en contact, ce qui leur permet d'échanger des quantités extensives, telles qu'énergie ou volume. De tels transferts se font sans perte ni gain. Ils aboutissent à un état d'équilibre global du système composite, où les valeurs des variables extensives de chaque partie sont déterminées en imposant que l'entropie totale soit maximale. La même idée s'applique à des échanges de particules, par exemple par osmose à travers une paroi semi perméable, ou bien à des échanges d'atomes entre deux populations de molécules. Dans tous ces cas, le nombre de particules de chaque type est encore une variable extensive conservée. Cet énoncé des principes recouvre les formulations traditionnelles, et s'applique à des phénomènes divers : diffusion, équilibres chimiques, électro- et magnétostatique, électrochimie et thermochimie, etc.

⁹ François Massieu, " Thermodynamique, Mémoire sur les fonctions caractéristiques des divers fluides et sur la théorie des vapeurs", *Mémoires présentés par divers savants à l'Académie des Sciences de l'Institut National de France*, **XXII**, n°2, 1-92 (1876). Dans ce texte, publié l'année même où Gibbs introduisait la fonction $G(T, P) \equiv U - TS + PV$, Massieu proposa, « d'après les bons conseils de M. Bertrand », de substituer à sa première fonction caractéristique $\Psi(1/T, V) \equiv S - (1/T)U$ de 1869 la fonction $TS - U$, qui n'est autre (au signe près) que l'énergie libre de Helmholtz $A(T, V) \equiv U - TS$; pourtant, la mécanique statistique nous a montré que $\Psi(1/T, V) \equiv -A(T, V)/T$ joue un rôle plus fondamental que F , et que $1/T$ aurait été une meilleure mesure de la température que T . Ce mémoire (disponible sur Gallica) comprend une présentation systématique des relations entre coefficients thermodynamiques qui résultent de l'existence de fonctions caractéristiques, ainsi que de nombreuses applications à la vapeur d'eau saturante ou surchauffée.