J. N. BRØNSTED MEMORIAL ISSUE

**L'Energétique de Henry Le Chatelier et celle de
J. N. Brønsted**

PROSPER COLMANT

Facultés Notre-Dame de la Paix, Namur, Belgique

L'époque troublée durant laquelle le Professeur Brønsted élaborait et publia ses travaux sur les fondements de l'énergétique, les empêcha de retenir l'attention autant qu'ils l'auraient mérité. Aujourd'hui, le monde scientifique commence à s'y intéresser vivement. Sa terminologie très personnelle fait qu'il n'est pas toujours compris. Bien que toutes les critiques qu'on lui adresse ne soient pas également fondées, de sérieuses difficultés demeurent dans son système. C'est une raison de plus pour ses amis et ses admirateurs de regretter sa fin si brusque: nul doute qu'il aurait su défendre sa pensée, la faire comprendre et, au besoin, en retoucher certains aspects.

Le but de cet article n'est pas de développer cette apologie ni surtout cette mise au point, mais il est de faire connaître un fait qui, tout en ne manquant pas d'importance au point de vue de l'histoire des idées, éclairera quelque peu le débat. Les positions du Professeur Brønsted devant les thèses de la thermodynamique classique et sa façon d'aborder les problèmes paraîtront moins insolites quand on saura que l'illustre Le Chatelier professait les mêmes défiances et essayait d'édifier la thermochimie sur les mêmes bases. Que des positions à peu près identiques aient été adoptées indépendamment par des savants éminents qui les utilisèrent comme guides dans l'exécution et l'interprétation de travaux expérimentaux nombreux et de grande valeur, voilà un témoignage à ne pas négliger quand on voudra porter un jugement sur leur système. Ajoutons que l'énergétique de Brønsted aura chance d'être mieux comprise quand on aura vu présenter ses principes de base sous une autre forme et dans une terminologie moins déroutante. Enfin, il sera intéressant de noter à côté des similitudes, les divergences et surtout les prolongements que la logique hardie et intransigeante de Brønsted a donnés aux mêmes thèses fondamentales.

Le Chatelier vécut de 1850 à 1936. On consultera utilement l'importante notice que lui consacra P. Pascal dans le Bulletin de la Société Chimique de France, et la bibliographie qui l'accompagne¹. Les idées générales du savant français doivent se chercher dans les publications suivantes: Deux articles parus en 1894 dans le Journal de Physique théorique et appliquée sous le titre: «Les principes fondamentaux de l'énergétique et leur application aux phénomènes chimiques»², puis les quatorzième et quinzième leçons de l'ouvrage: Leçons sur le Carbone professées en 1907 à la Faculté des Sciences de Paris, éditées en 1908 et rééditées en 1926³, enfin un article particulièrement clair résumant ceux de 1894, paru dans la Revue des Questions Scientifiques en 1928 sous le titre: «Les Principes fondamentaux de l'Energétique»⁴ (cet article a été omis dans la bibliographie dressée par Pascal).

Le Chatelier n'était pas seul à avoir ces tendances, il en appelle volontiers à Mouret. Elles trouvèrent pourtant peu d'écho. Les grands traités français du début du siècle les passent sous silence. C'est le cas notamment de ceux de Duhem et de Poincaré. Et c'est ainsi que cette tentative proche de la sienne ne fut pas connue du Professeur Brønsted, bien qu'il eut dépouillé de nombreux traités de thermodynamique, comme en font foi ses articles. (cf. notamment: On the concept of heat⁵.)

Dès le début de ses articles, Le Chatelier indique son intention: «Je ferai complètement abstraction de la notion d'énergie et ferai systématiquement reparaître en son lieu et place la notion d'une réalité bien plus concrète de puissance motrice vers laquelle Sadi Carnot avait d'abord fait converger la nouvelle science de la chaleur. Enfin j'insisterai plus qu'on ne le fait habituellement, sur les analogies de tous les phénomènes naturels: calorifiques, électriques, chimiques, mécaniques»², p. 290.

Tous les phénomènes naturels se répartissent entre deux grandes classes qui les distinguent, non d'après leur nature mais d'après leur direction: la classe des phénomènes spontanés et celle des phénomènes provoqués. Ces derniers sont provoqués par le déroulement des premiers. Un système A provoque par son évolution dans un sens, l'évolution du système B dans l'autre sens; par le fait même il perd sa propriété d'évoluer spontanément en agissant sur les autres systèmes; par contre, B acquiert cette propriété. Cette propriété d'un système est sa puissance motrice. Elle décroît dans un système tandis qu'elle croît dans un autre qui lui est couplé. «Sa notion comprend à la fois une idée de causalité et de réciprocité»², p. 291. Il y aurait... «identité absolue de signification entre les termes suivants: Puissance motrice (Sadi Carnot); Motivity (Thomson); Available energy (Maxwell); Kraft (Mayer); Freie energy (Helmholtz). Les formules algébriques suivantes: Fonctions caractéristiques (Massieu); Potentiel thermodynamique (Gibbs, Duhem, Natanson etc.) en

expriment la mesure. Enfin l'expression d'énergie et parfois aussi celle de travail sont employées à tort dans le même sens». ², p. 201, note

Le Chatelier appelle système simple celui dans lequel se produit une variation de puissance motrice dans un seul sens, et système composé celui qui est constitué par deux systèmes simples couplés entre eux par une machine. L'expérience montre que dans un système simple, une unique variation de puissance motrice comporte deux variations de même type mais de sens opposés, en deux points du système. Une grandeur extensive: masse, volume, charge électrique, entropie, nombre de moles, décroît en un point et croît de la même quantité en un autre. C'est ce qu'exprime une première loi de l'Energétique de Le Chatelier: la Loi de la conservation des capacités de puissance motrice.

Les points où ont lieu ces variations inverses de capacités se distinguent par des valeurs différentes de propriétés de caractère intensif: potentiel gravifique électrique ou chimique, pression, température. On peut dire par analogie avec ce qui se passe au cours des déplacements de masses dans le champ de la pesanteur, que les phénomènes accompagnés de variation de puissance motrice consistent dans le transport d'une grandeur extensive qui se conserve, d'un point à un autre du système, caractérisés par des valeurs différentes de la propriété intensive correspondante.

Pour établir une relation quantitative entre la puissance perdue par un système et celle qui est gagnée par un autre dans une transformation réversible, Le Chatelier fait appel au principe de l'impossibilité du mouvement perpétuel sous la forme que lui avait donnée Carnot: «Il est impossible de créer de rien de la puissance motrice.» La considération de cycles bien choisis permet d'en déduire une série de conclusions: La variation de puissance motrice d'un système ne dépend que des états initial et final de ce système. Si l'on utilise cette puissance motrice à produire du travail mécanique par voie réversible, la perte d'une même quantité de puissance motrice correspondra à la production de la même quantité de travail; ce fait permettra de mesurer et de comparer entre elles les diverses espèces de puissance motrice.

La mesure d'une variation de puissance motrice doit être une fonction déterminée des grandeurs extensives et intensives caractérisant le transport. L'étude détaillée des divers types de puissance motrice révèle que le travail qu'elles peuvent fournir au cours de leurs variations s'exprime, moyennant choix convenable des unités par $\Delta K(P_1 - P_2)$ où ΔK mesure la quantité transportée, et P_1 et P_2 la propriété intensive, le potentiel dans l'état initial 1 et l'état final 2. Les notations que nous utilisons sont déjà empruntées à Brønsted.

Un type de puissance motrice spécialement intéressant est celui que possède un système du fait que deux parties sont à des températures différentes. Ce qui se conserve dans l'évolution réversible d'un tel système c'est le quotient de la chaleur disparaissant à la température supérieure T_1 , par cette température. Le Chatelier démontre cette conservation qui fonde la notion d'entropie, en considérant un cycle de Carnot fonctionnant entre deux températures infiniment voisines T et $T + dT$. S'appuyant sur des expériences qui ont prouvé que la chaleur absorbée ou dégagée dans le passage isothermique et réversible d'une mole de gaz voisin de l'état parfait, d'une pression p_1 à une pression p_2 était égale à $RT \ln p_1/p_2$, il montre que $\frac{Q_1}{T_1} = -\frac{Q_2}{T_1 + dT}$ et que le travail mécanique qui peut être obtenu par cette évolution est bien égal à $\frac{Q_1 dT}{T}$, soit donc $\Delta K(P_1 - P_2)$.

Voici maintenant l'énoncé de la seconde loi de l'énergétique de Le Chatelier: la Loi de la Conservation de la Puissance Motrice:

«La variation de puissance motrice disponible est nulle dans toute transformation réversible

1. d'un système complexe totalement isolé,
2. d'un système simple partiellement isolé qui revient à un état final identique à l'état initial». ^{4, p 390}

Les transformations irréversibles sont gouvernées par un troisième principe, celui de la conservation de l'énergie. Au cours de telles transformations, de la puissance motrice est détruite: un transport spontané de quantités a bien lieu d'un potentiel à un potentiel inférieur, mais un défaut de couplage a comme conséquence qu'aucune autre quantité n'est ailleurs transportée en sens inverse. Dans le cas où c'est de la puissance mécanique ou électrique qui se perd, l'expérience révèle aisément qu'une quantité de chaleur égale à la puissance perdue apparaît dans le système. Il semble légitime d'admettre qu'il en est ainsi dans tous les cas. Toutefois si l'évolution considérée donne déjà lieu à des manifestations thermiques lorsqu'elle est réversible (dilatation d'un gaz, chute d'entropie etc.) il est difficile de constater la production de chaleur due à l'irréversibilité. Mais même alors, on se rend compte que pour ramener un système simple ayant évolué irréversiblement, au même état qu'après une évolution réversible, il est nécessaire de lui enlever une quantité de chaleur précisément égale à la perte de puissance motrice et évidemment égale aussi au travail qu'aurait fourni l'évolution réversible.

Le Chatelier formule son principe en un long énoncé: «Lorsqu'un système thermodynamique simple ou complexe subit une transformation réversible ou irréversible, la somme de puissance motrice qu'il communique à l'extérieur

au moyen de machines appropriées et de la chaleur qu'il cède à un calorimètre à travers une paroi conductrice ne dépend que de l'état initial et de l'état final du système, c'est à dire qu'elle est indépendante des états intermédiaires par lesquels le système est passé, des machines mises en oeuvre et du moment où la chaleur a été enlevée au système». ⁴, p. 403

Il s'arrête un peu au transport irréversible de chaleur par conduction. La conservation des quantités énergétiques s'observe au cours des transports irréversibles aussi bien que des transports réversibles sauf, en apparence, pour l'énergie thermique. Au cours d'un transport irréversible d'entropie, celle-ci s'accroît, par contre la chaleur se conserve. Voici l'explication: au cours d'un transport réversible d'entropie, celle-ci se conserve et la quantité de chaleur décroît; l'irréversibilité du transport provoque une production d'entropie et donc de chaleur en quantité telle que la chaleur totale enregistrée à la température inférieure égale la chaleur ayant quitté la partie du système à température supérieure.

Le Chatelier indique alors comment la jonction peut se faire entre ses concepts et ceux de la thermodynamique classique. Nous le citons d'après le *Journal de Physique*. ², p. 305

«Puissance motrice des corps isolés (On peut) démontrer que l'expression de la variation de la puissance motrice d'un ensemble de corps peut être décomposée en une série de termes se rapportant chacun à l'un des corps et ne dépendant que de l'état initial et de l'état final de chacun d'eux. De telle sorte que, dans le développement de la puissance motrice, chaque corps, pour un changement déterminé qu'il aura éprouvé, interviendra d'une quantité qui sera toujours la même, quels que soient les corps avec lesquels il soit mis en relation et les changements éprouvés par ces corps. On peut donc faire une répartition de la puissance motrice d'un système entre chacun des corps qui le compose, et l'on retombe ainsi sur une expression identique à ce que l'on appelle habituellement l'énergie interne du corps.»

Telles sont les grandes lignes de l'énergétique de Le Chatelier. On aimerait le voir appliquer ses principes à la solution de problèmes, mais il évite l'utilisation exclusive de sa doctrine. C'est dans ses *Leçons sur le Carbone* que sa méthode est le plus élaborée. ³, p. 345 et sqq. L'objet essentiel de la mécanique chimique est de prévoir le sens des réactions et de déterminer leurs conditions d'équilibre. Une réaction spontanée s'accompagne d'une perte de puissance motrice qui peut du reste être récupérée par un autre système convenablement couplé. Une réaction provoquée s'accompagne au contraire d'accroissement de puissance motrice du système réagissant. En se déroulant dans l'état d'équilibre, elle ne comporte plus pour le système où elle se produit de variation de puissance motrice.

Si une réaction a comme équation: $H_2 + 1/2 O_2 = H_2O$, la variation de puissance motrice du système pendant qu'elle se produit sera: $\mu dn + 0,5 \mu' dn - \mu'' dn$. Cette expression doit être égale à zéro dans l'état d'équilibre, d'où dans cet état: $\mu + 0,5 \mu' - \mu'' = 0$. Malheureusement, dit Le Chatelier, nous ne savons rien des potentiels chimiques; il faut par divers artifices, trouver des expressions de la puissance chimique où ne figurent plus les potentiels mais des grandeurs accessibles: la température, les pressions, le volume, les chaleurs de réaction. C'est ce qu'il fait en suivant des voies très classiques. Il aurait été plus satisfaisant de le voir utiliser les potentiels chimiques après les avoir mis en relation de façon générale avec les grandeurs expérimentales. Mais il faut remarquer en outre que sa formule de départ: $\mu dn + 0,5 \mu' dn - \mu'' dn = 0$, ne se raccorde pas directement aux lignes essentielles de son énergétique. Le développement de puissance motrice n'exige-t-il pas des différences de potentiel en deux états du système entre lesquels se fait un transport de quantités? Sa formule devrait comporter pour chaque corps des différences de potentiels au moins infinitésimales, des $d\mu$ au lieu de dn . Si exacte qu'elle soit, elle se rattache aux considérations, accessoires pour lui, relatives à la puissance motrice des corps isolés et à l'énergie interne des systèmes.

Comparons maintenant à l'Energétique de Henry Le Chatelier celle de Jean Nicolas Brønsted. Cette dernière, tout en ayant les mêmes tendances et des principes fondamentaux identiques sous une terminologie différente, est beaucoup plus complète et plus radicale dans ses jugements.

Comme Le Chatelier, Brønsted aime à en appeler à Carnot contre Clausius, cf. par ex. 7. p. 450 et comme lui, il préfère se passer de l'énergie interne: «The summary and unspecified character of the concept of internal energy makes it useless as a means of interpreting natural phenomena and establishing these natural principles». ⁹, p. 42

Les «variations de puissance motrice» qu'éprouve un système deviennent chez lui les «travaux» exécutés dans ce système. La diminution de puissance motrice accompagnant une évolution spontanée devient la mesure du «travail fourni» par le système: $+\Delta A = (P_1 - P_2) \Delta K$. L'augmentation de puissance motrice accompagnant une évolution provoquée est la mesure du «travail reçu» par le système. Cette mesure a une valeur négative, le potentiel P_1 étant dans ce cas plus petit que P_2 .

L'exécution d'un travail signifie une évolution du système et non le résultat extérieur de cette évolution. Un système dans lequel un poids descendrait fournirait du travail, et ce travail serait la chute même du poids; c'est de façon générale le transport même d'une quantité. Le travail est encore fourni

si, par défaut de couplage, le phénomène est irréversible et improductif. Si l'évolution est réversible, un poids différent de celui qui descend pourra être soulevé dans une autre partie du système: ce qui est le travail reçu dans cette partie. La machine à vapeur fournit du travail; ce travail consiste dans la descente d'entropie du générateur au condenseur, les couplages permettront de recevoir à l'extérieur du travail mécanique ou électrique.

Le choix du mot travail est contestable: le mot avait un sens si défini dans une science aussi générale que la mécanique et il était continuellement utilisé dans ce sens par la thermodynamique classique. Que de confusions en perspective! Mais au dire de Brønsted la confusion existait avant lui: Il serait difficile de garder toujours en thermodynamique, son sens mécanique au mot travail. De nombreux auteurs auraient en fait employé ce mot dans des sens variables et impossibles à préciser; certains déconseilleraient même à leurs lecteurs de chercher à en préciser le sens!.

⁹ p. 14 Il se permet donc de lui donner un sens précis et adapté aux besoins de l'énergétique, sens auquel il se tiendra. La réalité qu'il désigne est de telle importance qu'elle appelle un nom bref, faisant image, suggérant immédiatement une transformation précise du système. Le mot «travail» a sur l'expression «variation de puissance motrice» l'avantage de ne pas suggérer qu'il s'agit de la variation d'une fonction dont on se désintéresse par ailleurs. Quand des confusions seraient possibles nous dirons «travail brønstedien».

Le Chatelier semble ne pas avoir aperçu les singularités du «travail spatial», il lui accorde peu d'attention. Brønsted fait remarquer que ce travail dont les facteurs conjugués sont le volume et les pressions, ne consiste pas, comme une fausse intuition le ferait croire, dans le passage spontané d'un volume d'une pression plus haute à une pression plus faible, mais au contraire de la plus faible à la plus haute. C'est en effet la partie du système à basse pression, dont le volume va diminuer de ΔV tandis que la partie à haute pression accroîtra son volume de ce ΔV . L'expression du travail fourni: $(p_1 - p_2) \Delta V$ serait négative: p_1 pression de départ étant plus petit que p_2 ; mais précisément les potentiels correspondant au volume ne sont pas p mais $-p$: la pression est un potentiel négatif.

⁵ p. 5 La confusion vient de ce que l'on considère comme potentiel correspondant au volume, la tendance d'un gaz à quitter la partie du système à haute pression, et qu'en effet cette tendance est d'autant plus grande que la pression y est plus grande. Mais la quantité transportée dans cette fuite n'est pas le volume mais la quantité de matière. Le processus considéré est le processus chimique au sens large et non le processus spatial; le potentiel intéressé dans ce processus, le potentiel chimique, est comme on le sait d'autant plus grand que pression et température sont plus grandes.

Un gaz qui se détend réversiblement ou non fournit donc du travail. Le travail élémentaire fourni est $-(p_0 - p)dV$, où p est la pression du gaz dans le système et p_0 la pression extérieure. Ce n'est que si la détente se fait en repoussant un piston derrière lequel règne une pression gazeuse nulle, que le travail élémentaire prendra la forme $p dV$. S'il s'agit d'un gaz parfait dont on connaît les pressions initiale p_1 et finale p_2 , on pourra par intégration calculer le travail fourni au total soit $nRT \ln p_1/p_2$. Ce travail brønstedien est fourni, insistons-y, que la détente soit réversible ou non, à condition qu'elle soit isothermique. On s'étonnera peut-être d'entendre parler d'une détente réversible contre une pression nulle. C'est la pression gazeuse qui doit être nulle; au cours de la détente réversible le piston que le gaz repousse devra évidemment être équilibré par des dispositifs mécaniques qui permettront de recueillir dans une autre partie du système un travail égal à celui que fournit la détente.

La thermodynamique classique suppose généralement que l'enveloppe de ses systèmes est susceptible de se déformer; le système effectue un travail et perd de l'énergie en accroissant son volume aux dépens d'un espace extérieur. Brønsted est obligé de considérer comme partie intégrante de ses systèmes la portion d'espace extérieur dont le volume va s'adjoindre à celui qui était primitivement occupé par le gaz. On rencontrera souvent sous sa plume une curieuse expression telle que «the gaseous system, *i. e.*, the gas + the surrounding vacuum» Par ex. 8, p. 700. Si la partie gazeuse du système ne reçoit de ce milieu environnant que du volume, il n'y a pas lieu de se préoccuper de la température et de la composition chimique de ce milieu; seule sa pression a de l'importance. Cela étonne les classiques qui désirent faire l'exact bilan de toutes les formes d'énergie présentes dans leurs systèmes. Mais le travail utile qu'un fluide remplissant une enveloppe peut fournir du fait de sa pression dépend de sa propre pression et de sa température, et pour ce qui concerne l'extérieur exclusivement de la pression.

L'énergétique de Brønsted n'élève pas au rang de principe, l'affirmation de la conservation de la quantité de puissance motrice. Il la considère comme un fait d'expérience. Les considérations de Le Chatelier plus élaborées sur ce point, complètent heureusement son exposé.

Le second principe de Le Chatelier, celui de la conservation de la puissance motrice dans les transformations réversibles, devient le premier principe de Brønsted: son «Principe du Travail»: La somme algébrique des travaux fournis et reçus dans un processus réversible est nulle: $\sum \Delta A = 0$.

De même que Le Chatelier voyait des «rapports de causalité et de réciprocité» entre les évolutions couplées, Brønsted voit entre les travaux reliés par son principe, des «relations génétiques». cf. par ex. 10, p. 16 Les relations établies par la thermodynamique classique sont des relations mathématiques, descripti-

ves plutôt que causales. La chaleur absorbée lors de la dilatation isothermique d'un gaz parfait est égale au travail extérieur fourni. Est-ce l'absorption de chaleur qui fournit le travail? ou la chaleur qui se transforme en travail? On emploie souvent cette dernière expression, mais dans quel sens? Ou encore: La variation d'entropie au cours d'un phénomène irréversible est égale à $\int dQ/T$, dQ étant la quantité de chaleur que le système absorberait à chaque température T , s'il passait réversiblement de l'état initial à l'état final caractérisant la transformation irréversible. Il est trop clair que ce n'est pas l'absorption de chaleur dans un processus hypothétique qui est génétiquement responsable de l'accroissement réel d'entropie, ce n'en est que la mesure. Brønsted veut un exposé thermodynamique calqué sur les processus et leurs rapports de causalité. La cause du travail extérieur obtenu dans la dilatation du gaz parfait, c'est cette dilatation même: travail interne au système dont l'élément égale $-(p_1 - p_2)dV$ et qui est responsable du travail extérieur: soulèvement d'un poids ou passage de charges électriques à un potentiel supérieur en quantité telle que le principe du travail soit satisfait.

Signalons encore que l'application de ce principe aux divers types de travaux permettra, par comparaison avec l'un d'entre eux, le processus mécanique, spatial ou électrique par exemple, de déterminer les valeurs de leurs potentiels ou du moins de leurs différences de potentiel. Il sera notamment très simple de déterminer (ce que ne faisait pas Le Chatelier) la valeur de la différence des potentiels chimiques d'un gaz parfait à deux pressions différentes dont l'une pourra caractériser un état de référence, ou encore la différence des potentiels chimiques entre un constituant gazeux dans un mélange et celui de ce même constituant isolé à la pression du mélange. On détendra le gaz réversiblement et isothermiquement de la pression à laquelle il se trouve jusqu'à la pression standard, on pourra alors le faire pénétrer sans travail dans la partie du système où règne cette pression standard. Le quotient du travail total obtenu, par le nombre de moles soumises à la détente est égal à $(\mu_1 - \mu_0)$. On étendrait aisément ces considérations aux gaz non parfaits, aux corps dissous et aux corps quelconques en équilibre avec une phase gazeuse ou liquide.

Une pièce intéressante de l'Energétique de Brønsted et qui manquait à celle de Le Chatelier consiste dans l'étude des «transports neutres». Brønsted entend par là, le transport de quantité entre systèmes ou parties de systèmes se trouvant au même potentiel correspondant à la quantité transportée. Les transports considérés précédemment étaient les «transports actifs». Dans le cas des transports neutres la valeur du travail fourni ou reçu: $(P_1 - P_2)dK$ est nulle, les deux potentiels étant égaux. Ces transports sont réversibles sans

avoir besoin d'être couplés avec des transports en sens inverse, et en tous cas ils ne peuvent être couplés avec des transports actifs ni être déclarés génétiquement responsables de ceux-ci. Ainsi, il ne peut y avoir de lien génétique entre la chaleur absorbée isothermiquement et le travail, pourtant égal, fourni par la dilatation réversible d'un gaz parfait, ou par une pile de concentration dans laquelle des ions sont passés d'une valeur à l'autre de leurs potentiels chimiques. La thermodynamique classique semble admettre la transformation en travail de cette chaleur absorbée. Par contre elle attribue un rôle accessoire et mal déterminé au phénomène proprement causal: rôle de compensation contre lequel s'élève Brønsted et qui déplaisait déjà à Le Chatelier³, p. 363.

Brønsted étonne encore les classiques en affirmant très fortement: «If a system of pressure p receives a volume ΔV from an external source, traditional thermodynamics claims an amount of work $p \Delta V$ to be «done» by the system, although this «work» is untransformable . . . As in the case of heat this traditional terminology involves the danger of confusing intrinsically incommensurable concepts and is actually to a considerable extent responsible for the inconsistency of classical thermodynamic ideas». ³, p. 76. Le cas typique est celui d'un liquide s'évaporant réversiblement, isothermiquement, à pression constante. Les classiques considèrent que le système liquide-vapeur fournit un travail $p dV$; Brønsted le nie. Pour qu'il y ait possibilité de fournir un travail, il faudrait que le système présentât des différences de potentiel, et pour que ce travail soit $p dV$, il faudrait d'abord que l'espace extérieur ait été vidé; un dispositif mécanique équilibrant la pression des vapeurs pourrait alors recueillir ce travail.

Les classiques et Brønsted ont raison les uns et les autres, à condition d'entendre chacun le mot travail dans leur propre sens. Le sens du mot travail est beaucoup plus large chez Brønsted que chez les classiques. Voici un cas, le seul sans doute, où il se montre plus étroit, mais il est intéressant de noter que ce travail que Brønsted ne reconnaît pas comme tel, est traité par les classiques eux-mêmes avec quelque réserve. Comme l'a fait remarquer Le Chatelier, la diminution de puissance motrice, le travail brønstedien fourni par un système, mesure la diminution de l'énergie libre du système, si du moins nous nous limitons aux processus isothermiques. Lorsque les classiques veulent déterminer le travail maximum dA que pourra fournir une évolution isothermique au cours de laquelle la variation d'énergie est $-dU$, ils ont soin de retirer de celle-ci $T dS$, l'énergie thermique introduite, dirait Brønsted, par transport neutre: $dA = -dF = -(dU - T dS)$. Si en outre le processus s'est déroulé à pression constante en leur fournissant leur travail $p dV$, ils ne manquent pas de créer une nouvelle fonction G telle que $-dG = dA = -(dU - T dS) - p dV = -(dU - T dS + p dV)$. Le travail ainsi obtenu, dé-

compte fait de celui auquel Brønsted ne veut pas reconnaître ce titre, est appelé par Lewis et Randall: The net work.¹², p. 167. Lorsqu'avec l'aide du principe du travail on voudra calculer le travail électrique ou autre couplé avec une transformation à pression constante, on aura soin de négliger dans le travail fourni par celle-ci le $p dV$. C'est encore à partir de ce «net work» débarrassé des travaux parasites que l'on calculera les potentiels chimiques des corps. C'est ainsi par exemple que dans le cas cité de la vaporisation réversible d'un liquide: $(\mu_g - \mu_l) dn = 0$, en même temps que: $dU + p dV - T dS = 0$.

A partir de son principe du travail, Brønsted établit les conditions d'équilibre des transformations physico-chimiques: déduction éludée, somme toute, par Le Chatelier.

Dans l'état d'équilibre interne d'un système, les potentiels entre lesquels une quantité pourrait être transportée sont égaux: le principe du travail est donc inapplicable. Brønsted va s'efforcer de faire apparaître des différences de potentiels, tendant du reste vers zéro, en considérant des états d'équilibre différents mais infiniment voisins. Il met en présence un système homogène I et une portion d'un système homogène II contenant les mêmes quantités que I mais à des potentiels infiniment peu supérieurs: $T + dT$, $-p - dp$, $\mu_1 + d\mu_1$, $\mu_2 + d\mu_2 \dots$; la portion de II a été choisie suffisamment petite pour que les potentiels de I ne subissent pas d'altérations. Le système II se dissout spontanément dans I, ses quantités passent des potentiels $T + dT$ etc. aux potentiels $T \dots$ en fournissant un travail brønstedien $dA = -\sum K dP$. On reprend alors un échantillon de I et on le dissout dans II, on obtient le travail $dA = +\sum K dP$. «Since these two spontaneous processes are opposite with respect to direction and only infinitesimally different from each other, they deviate only infinitesimally from truly reversible processes». (Réf. 8, p. 703) Appliquant le principe du travail à ce processus réversible, il obtient:

$$-SdT + Vdp - n_1 d\mu_1 - n_2 d\mu_2 = 0$$

Cette équation est identique à l'une des équations fondamentales de Gibbs, mais elle a ici un tout autre sens. On la retrouvera plus loin avec le sens de Gibbs. C'est à partir de cette équation que Brønsted établit les conditions de divers types d'équilibre. Voici à titre d'exemple la démonstration de la formule de Clapeyron. On trouvera d'autres applications dans l'article du Journal of Physical Chemistry⁸.

Soient deux systèmes I et II différant infiniment peu par leurs potentiels, et constitués chacun par un liquide: respectivement L^I et L^{II} , en équilibre avec sa vapeur: G^I et G^{II} . Soient encore S_L , S_G , V_L , V_G l'entropie et le volume d'une mole dans la phase liquide et dans la phase gazeuse. Dans le système

II ces dernières grandeurs devraient être majorées de dS et dV , mais nous négligeons dès à présent ces termes qui figureraient dans les équations suivantes dans des infiniment petits de second ordre: $dSdT$ etc.

On fait passer une mole de la phase L à la phase G du système I mais en passant par le système II. (Ces systèmes sont supposés infiniment grands de sorte que ces transports ne modifient pas les potentiels.) Une mole passant de L^I à L^{II} fournira le travail: $-S_L dT + V_L dp - d\mu$. Aucun travail ne sera fourni lors du passage de L^{II} à G^{II} . Le passage de G^{II} à G^I fournira: $+S_G dT - V_G dp + d\mu$. Le travail fourni au total dans ce processus dont toutes les étapes sont réversibles sera: $(S_G - S_L)dT - (V_G - V_L)dp = 0$.

$$\text{d'où l'on déduit immédiatement: } T \frac{dp}{dT} = \frac{T(S_G - S_L)}{(V_G - V_L)}$$

Le numérateur du second membre de cette équation représente la chaleur de vaporisation et le dénominateur la différence des volumes moléculaires dans les deux phases.

Notons qu'un bon juge ^{14, p. 112} a contesté le caractère réversible du transport d'une portion du système I au système II et vice-versa. Il nous semble que son argumentation ne vaudrait que si, comme il paraît le supposer, les deux systèmes étaient à des températures T_1 et T_2 différant d'une quantité finie.

Le second principe de Brønsted est celui de la Chaleur. Il correspond exactement au principe de la conservation de l'énergie de Le Chatelier. Au cours des processus irréversibles, des travaux fournis dA ne sont pas couplés avec des travaux reçus dans un autre système ou une autre partie du système: ils sont perdus. Mais une quantité d'entropie dS est produite en quantité telle que $dA = TdS = dQ$. C'est ce qu'il appelle: «la production énergétique de chaleur», phénomène essentiellement irréversible. Cette production énergétique de chaleur ne se manifeste pas nécessairement par des variations de température: ces dernières, phénomènes thermométriques et non énergétiques, ne sont proportionnelles à la quantité de chaleur pénétrant ou produite dans un système, que si la chaleur est la seule quantité qui pénètre dans ce système. La quantité de chaleur produite irréversiblement pourra se mesurer, ainsi que l'avait déjà montré Le Chatelier, en ramenant le système du même état initial au même état final, mais réversiblement cette fois, et en observant quelle quantité de chaleur il aura fallu lui donner en plus que dans le cas de l'évolution irréversible. Mais, le principe de la chaleur étant admis, cette chaleur produite se calculera sans imaginer d'évolutions hypothétiques, en faisant la somme algébrique de tous les travaux brønstediens fournis et reçus

au cours de l'évolution réelle, et en l'égalant à $dQ = TdS$. En faisant cette somme de travaux fournis et perdus, on n'omettra pas les chutes irréversibles d'entropie dans le cas où l'évolution n'est pas isothermique.

Comme déjà Le Chatelier, Brønsted interprète le transport irréversible de la chaleur, par un transport d'entropie qui se conserve, à laquelle vient s'ajouter l'entropie produite par l'irréversibilité.

Les transports actifs et la production de chaleur qui sont en relation génétique entre eux, sont dénommés par Brønsted «les phénomènes énergétiques fondamentaux», les transports étant ceux de première espèce et la production de chaleur celui de seconde espèce.

La variation d'entropie d'un système au cours d'un phénomène réel ne se calculera pas en envisageant un processus réversible hypothétique. Elle est égale à $\int dQ/T$ où dQ représente les quantités de chaleur qui ont, soit pénétré dans le système à la température T du système et non à celle des sources extérieures (ces quantités peuvent être $+$ ou $-$), soit été produites dans le système à température T en quantité égale au travail perdu. (ces quantités sont essentiellement $+$.) Il est aisé de voir que l'on retrouve ainsi les variations d'entropie considérées par la thermodynamique classique. Cette chaleur produite dans le système avait déjà été considérée sous le nom de «chaleur non compensée» par Duhem et elle est largement utilisée par De Donder et ses collaborateurs.¹³, p. 38

Le Chatelier avait appelé son dernier principe celui de la conservation de l'énergie. C'est aussi à son occasion que Brønsted introduit la notion d'énergie. Une même équation réunissant ces réalités si profondément différentes: les variations de puissance motrice et la production de chaleur infertile: $\sum dA - dQ = 0$. l'invite à introduire un concept s'appliquant à la fois aux deux. Bien qu'il ait fait dériver son «énergétique d'état» de son «énergétique de processus» de plusieurs façons assez différentes comparez 6, p. 50, et 7, p. 458, nous croyons pouvoir présenter comme suit l'essentiel de sa position, très semblable à celle qu'avait adoptée Le Chatelier.

Pour un système comprenant tous les corps ayant entre eux des interactions, une certaine fonction demeure constante au cours des évolutions irréversibles aussi bien que réversibles. Si l'on introduit dans l'expression $\sum dA - dQ = 0$, les valeurs des facteurs conjugués, il vient: $\sum PdK - TdS = 0$, ou puisque TdS est lui même de la forme PdK : $\sum PdK = 0 = dU$. La variation totale d'énergie d'un système est donc égale à la somme des divers produits PdK relatifs aux quantités apparaissant dans le système à de certains potentiels moins ceux qui se rapportent aux quantités disparaissant à d'autres potentiels: apparitions et disparitions étant les conséquences soit de création d'entropie, soit de transports actifs, soit de transports neutres. Si l'on découpe dans ce

système une portion quelconque, on considèrera encore la somme des PdK relatifs à cette portion comme mesurant sa variation d'énergie. Il sera particulièrement intéressant d'isoler des régions dans lesquelles les diverses quantités se trouvent chacune à un potentiel uniforme. La frontière pourra passer entre la région où pénètrent des quantités amenées par transports neutres et la région d'où elles viennent. Considérés comme des travaux ces transports ont une valeur nulle: $(P - P) \Delta K$, ils n'en enrichissent pas moins la région dans laquelle ils introduisent la quantité ΔK , de l'énergie $P \Delta K$. La variation d'énergie sera donnée par $dU = TdS - pdV + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots$. L'équation étant homogène et du premier degré, on peut poser:

$$U = TS - pV + \mu_1 n_1 + \mu_2 n_2 + \dots$$

et

$$SdT - Vdp + n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 + \dots = 0$$

Cette dernière équation de forme identique à celle qui a été rencontrée plus haut avec la signification d'un travail, renseigne ici comme chez Gibbs sur les corrélations entre les variations des divers potentiels. Ces variations sont enfermées dans une équation qui précise leurs influences mutuelles, tout comme l'équation $\sum PdK - dQ = 0$ enfermait les transports de quantités, la production énergétique de chaleur, avec leurs relations génétiques. Il serait illogique d'établir des relations causales directes entre d'une part les PdK et les KdP d'autre part.

On remarquera que si tous les potentiels ont chacun la même valeur dans toute l'étendue du système considéré, celui-ci est incapable de fournir du travail brønstedien: sa capacité de variation de puissance motrice est nulle. Les exposés classiques admettent qu'il possède encore de l'énergie libre. C'est qu'ils supposent la possibilité de variation de volume, et que cette variation de volume est pour eux un travail pdV qui vient diminuer d'autant l'énergie. Pour Brønsted ce gain de volume pris à l'extérieur à même pression que celle du système, est une introduction dans celui-ci de la quantité dV au potentiel $-p$, ce qui diminue l'énergie du système de pdV sans qu'il y ait eu de travail fourni.

Qu'est-ce au juste que la chaleur chez Brønsted? Il répondra: $dQ = TdS$. De la chaleur apparaît dans une partie d'un système dans la mesure où un transport actif ou neutre d'entropie, un processus irréversible quelconque y introduisent ou y créent dS . Les machines thermiques ne consomment pas de la chaleur pour la transformer en travail. Si le travail qu'elles fournissent réversiblement égale $Q_1 - Q_2 = (T_1 - T_2) \cdot Q_1/T_1$, c'est qu'il y a eu un transport actif de la quantité d'entropie Q/T d'une température à l'autre. Que la chaleur disparaisse en produisant une quantité égale de travail, c'est pour Brønsted

un bilan exact présenté sous une forme causale inexacte. L'exposé classique du fonctionnement de la machine thermique indique cette consommation de chaleur comme responsable du travail; l'abandon de l'entropie à la source froide fait figure de processus compensateur accessoire: pour Brønsted et pour Le Chatelier, il est une pièce essentielle du mécanisme moteur. ⁷, p. 463; ⁹, p. 62

Alors que son système n'avait pas encore sa forme définitive et que l'énergie était encore sa notion de départ, Brønsted présentait d'une façon heureuse sa pensée qui est aussi au fond celle de Le Chatelier ⁵, p. 1 à 10. Les divers types d'énergie sont caractérisés par un facteur de capacité et un facteur intensif, un potentiel. Si une forme d'énergie est au même potentiel dans tout le système, elle est dite équipotentielle; si elle s'y trouve à des potentiels différents, on la dit potentielle. La chaleur est l'énergie thermique équipotentielle. Dans les phénomènes réversibles, des énergies potentielles disparaissent moyennant l'apparition de quantités égales d'autres énergies potentielles. L'énergie équipotentielle ne se transforme jamais en potentielle, elle est inutilisable. Mais en sens inverse, un passage est possible: dans les phénomènes irréversibles, de l'énergie potentielle de nature quelconque, thermique y compris, peut dégénérer en énergie équipotentielle et en une seule d'entre celles-ci: la chaleur. La position unique de la chaleur n'est pas, comme on le dit souvent, qu'elle est inutilisable quand on la trouve à température uniforme: il en va de même pour l'énergie électrique, chimique, mécanique... quand dans le système règne partout le même potentiel électrique ou chimique, la même pression. (A moins qu'on ne veuille utiliser la différence de pression avec l'extérieur, mais c'est sortir de l'hypothèse, on utiliserait alors tout aussi bien la différence de température du système avec l'extérieur.) La position unique de la chaleur est d'être la seule forme d'énergie inutilisable dans laquelle les autres formes d'énergie se dégradent par création d'entropie à la température uniforme du système. En bref, des travaux peuvent dégénérer en chaleur, mais jamais la chaleur ne peut être transformée en travail, les processus compensateurs n'y changeront rien.

C'est précisément sur ce point que portent les principales critiques au système. L'énergétique de Brønsted-Le Chatelier se montre-t-elle ici incompatible avec la thermodynamique classique? Il faudrait alors, si l'on admet la parfaite rigueur, l'entière irréformabilité de celle-ci, montrer très exactement le point où l'énergétique de Brønsted-Le Chatelier quitterait l'objectivité et la logique. Bien que la question doive d'abord être résolue sur le terrain macroscopique où ces auteurs ont voulu rester, on pourra secondairement confronter leurs vues avec les acquisitions considérées comme définitives des théories corpusculaires et de la mécanique statistique. La thermodynamique

classique dira que son énergie interne est indifférenciée et que dans les variations de celle-ci on ne peut distinguer une variation due au changement de volume et une autre due aux échanges de chaleur: lorsqu'un gaz se détend un travail est produit aux dépens de la force vive de ses molécules, tandis que la chaleur amenée isothermiquement la restaure. Les brønstediens diront que cette énergie cinétique présente divers aspects: un aspect désordonné en relation avec la chaleur absorbée ou produite, et un aspect ordonné en relation avec une répartition des molécules à des températures, des pressions différentes dans différentes parties du système. La chaleur introduite à température uniforme n'amène aucun accroissement d'ordre. Les travaux, quand ils sont réversibles, transportent l'ordre d'un système à un autre; quand ils sont irréversibles l'ordre se perd au bénéfice du désordre. Brønsted fait-il autre chose qu'exprimer macroscopiquement ces distinctions et ces relations? Ses découpages sont-ils artificiels? Abuse-t-il de distinctions purement verbales à la manière des vieux scholastiques? Son compartimentage est-il légitime? ... faut-il le proscrire? ... ou seulement l'assouplir quelque peu? L'équation fondamentale de Gibbs, qui met en relation les variations de potentiel des systèmes n'offre-t-elle pas la possibilité de réaliser cet assouplissement, de diminuer l'étanchéité des compartimentages?

Le Chatelier et Brønsted, ces deux savants éminents, eurent des carrières scientifiques assez semblables. Leur formation intellectuelle fut d'abord à tous deux celle d'ingénieurs. Leur enseignement s'ouvrit, pour Le Chatelier dans la chaire de Chimie de l'Ecole des Mines de Paris, et pour Brønsted dans celle de l'Institut Polytechnique de Copenhague. Tous deux se vouèrent à la thermodynamique et tous deux furent gagnés par Gibbs dont Le Chatelier fit connaître en France les principales publications. Bien qu'ayant l'un et l'autre attaché leurs noms à des découvertes et des théories de portée générale, ils ne furent pas de purs théoriciens. Cette thermodynamique qu'ils connaissaient si bien, ils l'ont introduite dans leurs laboratoires; durant cinquante ans ils l'ont prise comme guide de leurs travaux journaliers. Tel geste expérimental devait exactement correspondre à la modification de telle variable de leurs formules. Leurs formules devaient représenter aussi clairement que possible les systèmes très concrets qu'ils étudiaient, et les transformations de leurs formules devaient autant que possible être les modèles de l'évolution de leurs systèmes.

Cette tendance bien nette chez Le Chatelier, est plus marquée chez Brønsted. En voici encore deux exemples.

La définition de Gibbs du potentiel chimique est une question bien théorique et qui a fort embarrassé les physico-chimistes. Comment peut-il définir le

potentiel chimique d'un constituant par l'augmentation d'énergie du système lorsqu'on vient à y introduire ce constituant sans modifier l'entropie ni le volume du système: $\left(\frac{dU}{dn}\right)_{s, v}$? Le constituant en question n'amène-t-il pas nécessairement avec lui de l'entropie et du volume? Brønsted va répondre en faisant presque une expérience devant nous. Soit e_1 , s_1 , v_1 , p_1 , l'énergie, l'entropie, le volume, la pression d'une mole du constituant en question supposé en équilibre avec le système. Il fait pénétrer une mole du constituant dans le système supposé infini: $dU = e_1$, mais de l'autre main (excusez cette accentuation de l'image) il a soin de soutirer s_1 ce qui revient à enlever au système l'énergie Ts_1 , ainsi que v_1 ce qui diminue encore son énergie de $-p_1v_1$. L'énergie du système s'est donc accrue au total de: $e_1 - Ts_1 + p_1v_1$; ce qui est une expression intéressante du potentiel cherché¹¹. (On constatera que nous avons traité la variation de volume autrement que ne l'a fait Brønsted dans ce travail daté de 1933, époque où il considérait encore $p dV$ comme un travail; mais on se rendra compte que nous n'avons pas faussé la tendance déjà marquée alors).

Le second exemple est emprunté à sa dernière publication.¹⁰, p. 90 à 107 Le mécanisme des piles thermo-électriques semble se démonter sous nos yeux. Indépendamment de la chute irréversible de chaleur de la soudure chaude à la soudure froide qui se produit même en circuit ouvert, les effets Thomson et Peltier donnent lieu à des échanges de chaleur tels qu'on peut les considérer comme un transport d'entropie qui se conserve, donc comme un travail thermique fourni. A ce processus spontané va correspondre un travail électrique égal. Comment concrètement vont se conditionner ces deux travaux? Des électrons porteurs de charges électriques, mais aussi d'une certaine quantité d'entropie variable avec le milieu dans lequel ils circulent, vont franchir les soudures, et d'après l'ordre dans lequel ils abordent les deux métaux ils vont absorber de la chaleur ou en céder. Entre les deux soudures ils vont transporter ainsi des quantités différentes d'entropie en descendant d'un côté l'échelle des températures, en la remontant de l'autre. Cela fournira un travail non nul qui devra être équilibré, dans le cas de fonctionnement réversible, par un travail électrique, ce qui suppose l'établissement d'une différence de potentiel. Cet exposé est par trop sommaire, mais il donne une idée de l'étonnante possibilité de faire correspondre les formules de l'énergétique de Brønsted avec les détails d'un mécanisme réel, et même de suggérer ce mécanisme quand, comme ici, il est peu apparent. (Voyez aussi à ce sujet le travail de J. Koefoed, présenté au Colloque de Thermodynamique de Bruxelles¹⁴.)

N'est-ce pas cette facilité d'adaptation de l'énergétique de Le Chatelier et plus encore de celle de Brønsted aux problèmes expérimentaux qui a assuré

la fécondité de leurs laboratoires, d'où les travaux nombreux sortaient encadrés dans des vues théoriques remarquablement au point? Avant que Brønsted n'eut révélé les mécanismes mentaux qui sous-tendaient son travail, les meilleurs thermodynamiciens louaient sa connaissance non-pareille des points les plus délicats de la thermodynamique^{12, p. 6}. La valeur de ce travail n'a jamais été mise en question. Si le substrat logique devait s'en révéler inexact, cela poserait un problème des plus curieux d'histoire et de philosophie des sciences. Les thermodynamiciens se doivent d'étudier avec respect et sympathie la façon dont deux grands expérimentateurs ont repensé leurs doctrines en vue de les utiliser, du moins vers quel équilibre ou peut-être vers quelle stylisation de ces doctrines, leur fécond travail durant 50 ans les a conduits.

REFERENCES

1. Pascal, P. *Bull. Soc. Chim.* 5—IV (1937) 1557.
2. Le Chatelier, H. *J. Phys.* 23 (1894) 289, 352.
3. Le Chatelier, H. *Leçons sur le Carbone*. Paris (1926).
4. Le Chatelier, H. *Rev. Quest. Scient.* XCIV (1928) 363.
5. Brønsted, J. N. *Physical chemistry*. London (1937).
6. Brønsted, J. N. *Kgl. Danske Videnskab. Selskab Medd.* XVI (1939) 10.
7. Brønsted, J. N. *Phil. Mag.* 7, XXIX (1940) 449.
8. Brønsted, J. N. *J. Phys. Chem.* 44 (1940) 713.
9. Brønsted, J. N. *Kgl. Danske Videnskab. Selskab Medd.* XIX (1941) 8.
10. Brønsted, J. N. *Principer og Problemer i Energetiken*. København (1946).
11. Brønsted, J. N. *Kgl. Danske Videnskab. Selskab Medd.* XII (1933) 6.
12. Lewis, G., and Randall, M. *Thermodynamics*. New York (1923).
13. Prigogine, I., et Defay, R. *Thermodynamique chimique*. Liège-Paris (1944).
14. *Colloque de Thermodynamique*. Bruxelles (1948).

Reçu le 4. avril 1949.