UNIVERSITÉ DE NANTES
FACULTÉ DES SCIENCES ET DES TECHNIQUES

———

ÉCOLE DOCTORALE Sociétés, cultures, échanges (SCE)

Année 2013

Histoire du concept d'ion au dix-neuvième siècle

———————

THÈSE DE DOCTORAT
Discipline : Epistémologie, Histoire des sciences et des techniques

Présentée
et soutenue publiquement par

Axel PETIT

Le 11 décembre 2013, devant le jury ci-dessous

Président	Gérard EMPTOZ, Professeur des universités honoraire, Université de Nantes
Rapporteurs	Michel PATY, Directeur de recherche CNRS, Docteur d'État, Université Paris-Diderot
	Scott WALTER, Maître de conférences HDR, Université de Lorraine
Examinateurs	Danielle FAUQUE, Docteur, Université Paris-Sud
	Virginie FONTENEAU, Maître de conférences, Université Paris-Sud
	Pierre TEISSIER, Maître de conférences, Université de Nantes
	Stéphane TIRARD, Professeur des universités, Université de Nantes

Directeur de thèse :

Guy BOISTEL, Docteur HDR

Remerciements

Cette thèse est le résultat d'influences multiples et de réflexions apportées par plusieurs membres du Centre François Viète. Trois personnes se sont particulièrement impliquées dans mon travail. En premier lieu, Guy Boistel, qui a dirigé mes recherches, m'a permis de réaliser que l'histoire des sciences ne peut se concevoir sans érudition, et qu'il est nécessaire d'y trouver du plaisir. Ensuite, Stéphane Tirard a su m'éclairer avec patience sur la portée globale de mon travail quand je n'en cernais que des détails disparates. Enfin, Pierre Teissier, en m'orientant vers une bibliographie que je connaissais très peu, a ouvert l'horizon de l'histoire que j'expose ici. Mes positionnements épistémologiques dépendent largement de ses suggestions. Je les remercie vivement tous les trois pour le temps qu'ils ont su m'accorder, cette thèse leur est largement redevable.

Je remercie chaleureusement Gérard Emptoz, Michel Paty, Scott Walter, Virginie Fonteneau et Danielle Fauque d'avoir accepté de jouer le rôle critique que nécessite tout travail universitaire. Je suis particulièrement reconnaissant envers Virginie Fonteneau qui a guidé mes premiers pas d'historien des sciences lors de mon arrivée au Centre François Viète il y a cinq ans. Qu'il me soit permis également de remercier ici Dominique Bernard pour son soutien permanent durant ma thèse.

J'adresse un mot de sympathie à Karine Le Jeune qui est la personne du laboratoire avec qui j'ai le plus discuté pendant ces quatre ans. Nous étions dans la même situation et nous nous sommes aidés mutuellement. Nos thèses seront soutenues à quelques mois d'intervalle, je lui souhaite le meilleur pour la suite. Je remercie Jenny Boucard, Celine Briée et Aurélie Giacomini dont j'ai toujours ressenti le soutien. Merci également au groupe des doctorants pour ces réunions dynamiques et stimulantes qui nous ont permis d'échanger nos points de vue sur l'histoire des sciences. Parmi eux, je souhaite citer particulièrement Benoît Cayre, Anne-Élisabeth Le Boulc'h, Laurent Le Meur, Philippe Le Vigouroux, Loïc Péton et Pascal Rétif. Je tiens également à remercier Michelle Chauvin, du service du prêt entre bibliothèque de la faculté des sciences de Nantes, son aide m'a permis d'avoir accès à des articles et des ouvrages difficilement accessibles.

L’appui de mes parents, de mes sœurs Cécile et Inès et de ma belle-famille fut sans faille. Je veux également dire à tous mes amis qu’une grande part de ma motivation durant cette thèse leur est due. J’adresse des remerciements particuliers à Fabien qui m’a permis de maintenir le cap et a stimulé mon imagination.

Enfin, je consacre les dernières lignes de ces remerciements à Mélanie. Tu as su me soutenir et comprendre ce que représentait mon travail. Tu m’as également apaisé dans les moments de doutes. Je te suis infiniment reconnaissant pour ton aide. La route qui s’ouvre à nous désormais n’est pas facile à deviner ; nous y rencontrerons de grands bonheurs, je n’en doute pas.

Sommaire

Introduction générale. 1

Première partie : Conceptions de la décomposition électrochimique en Europe avant les ions. (1800-1824) 16

Introduction. 17

Chapitre 1- La séparation des composés chimiques par l'action de la pile : invention d'un problème et établissement de pratiques. 19

1- Observation des effets décomposants de la pile par Nicholson et Carlisle. 19

2- Centralisation d'abondants faits expérimentaux au *Nicholson's Journal*. 23

Chapitre 2- Circulation du problème au sein d'une pluralité savante. 33

1- Humphry Davy : expérimentation et affinité. 34

2- Berzelius : les corps électropositifs et électronégatifs et la théorie dualiste. 46

3- Spéculations romantiques germaniques face à l'électrostatique française. 56

Chapitre 3- Redéfinition de la propagation de l'électricité. 68

1- Le « conflit électrique » d'Oersted. 68

2- L'électrochimie d'Ampère et sa redéfinition du courant. 70

Conclusion de la première partie. 76

Deuxième partie : Le concept d'ion de Faraday : formulation et appropriations. (1832-1881) 79

Introduction. 80

Chapitre 4- Michael Faraday : de l'identité des électricités au concept d'ion. 82

1- Formation de Faraday auprès de Davy. 82

2- Une démonstration de l'identité des électricités : l'emploi de la machine électrique pour effectuer la décomposition. 86

3- La propagation du courant de proche en proche. 90

4- Proposition d'une nouvelle terminologie : l'invention du concept d'ion. 92

5- Établissement d'une loi de l'action électrochimique. 96

Chapitre 5- Accueil britannique de l'électrochimie de Faraday. 102

1- Premier accueil des ions à Londres. 102

2- John-Frederic Daniell et William Robert Grove : soutiens et approfondissements. 104

Chapitre 6- Accueil des ions dans la littérature savante francophone. 116

1- Intérêt d'Antoine César Becquerel pour les recherches électrochimiques de Faraday. 116

2- Particules électronégatives et électropositives ou anions et cations ? 124

Chapitre 7- Premier accueil des ions par la science germanique. 129

1- 1800-1830 : Un contexte défavorable. 129

2- 1830-1850 : publicités du concept d'ion de Faraday. 133

Chapitre 8- Implantation des ions dans les *Annalen der Physik* : nouveaux problèmes et nouvelles méthodes. 148

1- Hittorf, les mathématiques pour résoudre le problème de la migration des ions. 148

2- Clausius, la théorie cinétique des gaz pour résoudre le problème de la loi d'Ohm. 154

3- Kohlrausch, l'instrumentation pour améliorer la conductivité électrolytique. 160

4- Helmholtz et la polarisation : vers les ions chargés. 168

Conclusion de la deuxième partie. 172

Troisième partie : Les « ions libres », émancipation de l'électrolyse, fédérations savantes et nouveaux champs d'investigation. (1881-1914) 176

Introduction. 177

Chapitre 9- Renouveau d'intérêt pour l'électrolyse en Grande-Bretagne : un champ d'étude défini comme une frontière entre physique et chimie. 180

1- État des recherches électrolytiques en Grande-Bretagne. 180

2- Helmholtz à Londres. La promotion d'un rapprochement entre électrochimie et chimie organique. 183

3- Contacts entre Henry-Edward Armstrong et Oliver Lodge 187

Chapitre 10- Redéfinition du concept d'ion en Europe du Nord : de la synthèse d'Arrhenius à la fédération physico-chimiste. 196

1- Travaux expérimentaux d'Arrhenius sur les solutions diluées à Uppsala. 196

2- Une théorie syncrétique. 202

3- Voyage d'Arrhenius. Rapprochements avec Ostwald et Kohlrausch. 206

4- Fédération institutionnelle : le *Zeitschrif für Physikalische Chemie*. 211

Chapitre 11- La dissociation ionique : un choc de cultures. 214

1- Émulation entre ionistes et maxwelliens : l'hypothèse de Clausius-Williamson et la dissociation moléculaire. 214

2- Formulation et extensions de la théorie de la dissociation ionique. 228

3- Réactions organiciennes au « bourbier mathematico-physique ». 238

4- Venue des ionistes en Angleterre : le meeting de Leeds et l'invention de l'ionisation. 247

Chapitre 12- Nouvelles approches du concept d'ion. 255

1- L'ionisation au *Cavendish Laboratory*. 255

2- Les ions en France. 262

3- Les physico-chimistes américains et le problème des électrolytes forts. 267

4- Intégration des ions dans les sciences du vivant. 271

Épilogue : Un prix pour les héros. 275

Conclusion de la troisième partie. 277

Conclusion Générale : stabilité et transformations comme gages de l'existence du concept d'ion. 283

Annexes 291

Bibliographie..... 321

Liste des abbréviations

AP	Annalen der Physik
ACP	Annales de Chimie et de Physique
BAAS	British Association for the Advancement of Science
CRAS	Comptes Rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des Sciences
DSB	Dictionnary of Scientific Biography
ERE	Experimental Researches in Electricity
HSPS	Historical Studies on the Physical Sciences
JNPCA	Journal of Natural Philosophy, Chemistry and the Arts (Nicholson's Journal)
MIT	Massachusets Institute of Technology
PM	Philosophical Magazine
PRS	Proceedings of the Royal Society
PTRS	Philosophical Transactions of the Royal Society
ZPC	Zeitschrift für Physikalische Chemie

Introduction générale.

Intérêts et enjeux d'une histoire du concept d'ion.

1- Un cas original, entre les histoires de la chimie et de la physique.

Lorsqu'en 1896, Wilhelm Ostwald (1853-1932) publia son histoire de l'électrochimie, il choisit de décrire, à la lumière de ses connaissances, le développement d'un champ auquel il avait lui-même contribué[1]. L'ouvrage, rédigé dans le contexte de promotion de la chimie physique et de l'électrochimie, permettait à son auteur d'expliquer en quoi il fit partie de cette histoire présentée comme épique et prestigieuse. Son objectif était de mettre en valeur la modernité de ses idées et de celles de quelques-uns de ses amis. Pour eux, les ions sont libres en solution, ils sont des entités chargées et leurs effets sont efficacement décrits par la théorie de la dissociation ionique formulée par Svante Arrhenius (1859-1927). L'ion tel qu'ils le conceptualisent est la pièce maîtresse permettant de comprendre les propriétés conductrices et thermodynamiques des solutions. Forte d'une théorie à laquelle il avait apporté des éléments de confirmation, Ostwald déclarait alors que l'électrochimie était parvenue au terme de son développement[2].

En plus d'être partie prenante de l'histoire qu'il rédigeait, Ostwald en était juge. Chacun des épisodes du développement de l'électrochimie était décrit comme un stade imparfait de la théorie ultime qu'il défendait. Bien que manquant d'objectivité, l'histoire de l'électrochimie d'Ostwald est d'une immense richesse[3]. À tel point que, depuis 1896, aucun ouvrage digne d'intérêt portant sur le sujet n'a été publié et les quelques auteurs qui ont évoqué l'électrochimie du point de vue historique se sont à chaque fois inspirés du livre d'Ostwald[4]. L'histoire du concept d'ion permettra de s'en désolidariser et apportera des

[1] Ostwald W. (1896), *Elektrochemie, Ihre Geschichte und Lehre*, (Leipzig : Veit & Comp). Cette œuvre fut traduite en anglais en 1980 : Ostwald W. (1980), Electrochemistry, History and Theory, 2 volumes, (New Delhi : Amerind Publishing).

[2] Ostwald W. (1980), vol.2, p.1067-1068.

[3] S'étendant sur plus de mille pages, elle offre de grandes retranscriptions textuelles des œuvres citées. Elle a aussi le mérite non négligeable d'avoir été traduite en anglais en 1980, offrant le confort de ne pas avoir à décrypter les articles originaux, souvent en langue allemande.

[4] Voir par exemple Darrigol O. (2000), *Electrodynamics from Ampère to Einstein*, (Oxford : Oxford University Press), p.266-271. Kragh H. (2000), « Confusion and Controversy: Nineteenth-Century Theories of the Voltaic Pile », *Nuova Voltania : Studies on Volta and his Times*, vol.1, p.133-157. Caneva K. L. (2007), « Ørsted's Presentation of Others'—and His Own—Work », Brain R. M. et al. eds. (2007), *Hans Christian Oersted and the Romantic Legacy in Science : Ideas, Disciplines, Practices*, (Dordrecht : Springer), p.294.

éléments de compréhension des contextes spécifiques de quelques étapes de la constitution de l'électrochimie en tant que champ scientifique autonome. Elle apportera également une alternative aux histoires disciplinaires, celles de la chimie et de la physique en particulier.

Dans l'historiographie classique, l'ion est parfois présenté comme un objet d'étude de la chimie et de la chimie physique[5]. En 1980 notamment, Robert Scott Root-Bernstein apportait un éclairage de ce que fut la chimie physique de la fin du XIX^{e} siècle. Pur produit de la méthode kuhnienne[6], sa thèse était une reconstitution précise, pas-à-pas, du développement de cette discipline entre 1872 et 1890. Deux idées principales y étaient présentées. La première est que les ionistes[7] sont issus de traditions de recherches très variées ; la seconde est que les manières dont ils mènent leurs investigations sont très personnelles. Root-Bernstein concluait de son travail que la chimie physique émergente de la fin du XIX^{e} siècle est féconde grâce à une complémentarité de styles et à une grande variété de questionnements scientifiques[8]. Mais l'histoire qu'il écrivait manquait de certains éléments de contexte. Il donnait notamment une vision biaisée de la formulation de la théorie ionique d'Arrhenius en omettant d'évoquer les débats autour de la dissociation des composés gazeux qui ont cours dans les années 1880. D'autre part, minimisant l'importance des ions dans la fédération ioniste dont il étudiait l'histoire, il en manquait un aspect majeur : celui de l'accord sur les concepts qu'établissent les savants pour consolider leurs réseaux. Le travail n'en demeurait pas moins très instructif et donnait une vision claire de la production savante des ionistes et de la manière dont ils la valorisent.

Dans l'historiographie classique, l'ion est parfois décrit comme un objet d'étude de l'électricité et de la microphysique[9]. En 1995 notamment, Benoît Lelong établissait une « topographie sociale de l'expérimentation » et une étude des « pratiques énonciatives » des

[5] On pourra se référer par exemple à Baudet J. (2004), *Penser la matière, une histoire des chimistes et de la chimie*, (Paris : Vuibert), p.231-235 ; Bensaude-Vincent B. et Stengers I. (2001), *Histoire de la Chimie*, (Paris : La Découverte), p.294-303.

[6] Elle fut préparée à l'université de Princeton et dirigée par Thomas S. Kuhn, Charles C. Gillispie et John W. Servos.

[7] « Ionistes » est le diminutif donné aux savants des années 1880-1890 travaillant sur la théorie de la dissociation ionique. L'appellation se résume généralement à désigner Arrhenius, Ostwald et Jacobus Henricus van 't Hoff (1852-1911).

[8] Root-Bernstein R. S. (1980), *The Ionists : Founding physical chemistry, 1872-1890*, (Thèse de doctorat : Princeton University), p.8-10.

[9] On pourra se référer par exemple à Darrigol (2000), p.288-300 ; Locqueneux R. (2009), *Une histoire des idées en physique*, (Paris : Vuibert), p.157-158. Steinle F. (2013), « Electromagnetism and Field Physics », in Buchwald J. et Fox R. eds. (2013), *The Oxford Handbook of the History of Physics*, (Oxford : Oxford University Press), p.558-559.

physiciens de l'ionisation entre 1895-1914[10]. En se concentrant sur la production des faits expérimentaux et sur leur exposition à Paris et à Cambridge, il cherchait à donner un éclairage nouveau sur l'émergence de la physique du discontinu en France. Il démontrait, en s'opposant à Mary-Jo Nye, que Paul Langevin (1872-1946) peut être considéré, plus que Jean Perrin (1870-1942), comme l'introducteur de la microphysique sur le territoire français[11]. Lelong faisait également remarquer l'importance de l'analogie entre les conductions électriques dans les gaz et dans les électrolytes pour les physiciens de l'ionisation des années 1890[12] ; mais l'intention de son travail n'était pas d'en tirer des enseignements. Ce sont de ses remarques que les questionnements de la présente thèse ont émergés.

Une observation historiographique permet de faire une observation frappante. Aucune des histoires dans lesquelles le concept d'ion intervient ne semble avoir de point commun. Par conséquent, il se dégage l'impression que son histoire propre est incomplète : sa présence multiple dans des histoires disciplinaires très variées en donne donc une image fragmentée. Le but de cette thèse sera de la reconstituer en mettant en avant les connexions qui existent au XIX^{e} siècle entre les disciplines physique et chimie. Il devient dès lors important d'interroger la notion de discipline au sens historique, cela permettra de mieux s'en affranchir.

2- S'affranchir de l'histoire disciplinaire.

Plusieurs épistémologues se sont récemment interrogés sur ce que sont les disciplines au sens historique[13]. Certains ont montré que, dans la quête de définition historique d'une discipline, l'anachronisme guette. Tout d'abord parce que le mot « discipline » lui-même ne semble être associé aux sciences qu'à partir du XX^{e} siècle, désignant antérieurement un aspect des pratiques religieuses[14]. Ensuite, parce qu'elle implique l'assignation de caractères présents à ce que sont des productions savantes passées. Dans un ouvrage de référence, David Cahan tombe ainsi dans l'écueil présentiste en cherchant à compartimenter les disciplines du XIX^{e}

[10] Lelong B. (1995), *Vapeurs, foudres et particules : les pratiques expérimentales de l'ionisation des gaz à Paris et à Cambridge, 1895-1914*, (Thèse de doctorat : Université de Paris VII Denis Diderot), p.240.
[11] Nye M. J. (1972), *Molecular reality. A Perspective on the Scientific Work of Jean Perrin*, (Londres : Mc Donald), p.ix-xi.
[12] Lelong (1995), p.46-48, p.60-62 et p.88.
[13] Voir par exemple Blanckaert C. (2006), « La discipline en perspective. Le système des sciences à l'heure du spécialisme (XIX^{e}-XX^{e} siècle) », in Boutier J. et al. eds (2006), *Qu'est-ce qu'une discipline ?*, (Paris : Éditions de l'EHESS), p.117-148. Becher T. et Trowler P. R. (2001), *Academic Tribes and Territories. Intellectual enquiry and the culture of disciplines*, (Buckingham : Open University Press), p.41-57. Stichweh R. (1994), « La structuration des disciplines dans les universités allemandes au XIX^{e} siècle », *Histoire de l'éducation*, vol.62, p.55-73.
[14] Blanckaert C. (2006), p.123-124.

siècle à travers le regard contemporain[15]. Claude Blanckaert exprime avec pertinence et ironie ce piège tendu à l'histoire disciplinaire :

> « [I]l faut […] toute la ferveur d'une pétition de principe pour voir dans le *Discours sur l'origine de l'inégalité* de Rousseau un monument pérenne de l'histoire de l'« ethnologie ». Il faut beaucoup d'ostentation pour intégrer les *Principes de philosophie de Descartes* dans le corpus choisi de l'histoire de la « physique ». Nombre de manuels vieillis en histoire « disciplinaire » des sciences reproduisent ces poncifs et n'hésitent guère à fonder dans une préhistoire sans âge la spécificité des questionnements actuels. »[16]

Pour répondre à la question « qu'est-ce qu'une discipline ? », Blanckaert encourage la prise en compte de l'historicité de cette notion. Il se rapproche ainsi de la proposition de Dominique Pestre au sujet de la science en général[17].

L'ambition de cette thèse n'est pas de dénoncer les histoires de la chimie ou de la physique. Elles sont pertinentes à bien des égards, notamment pour comprendre les standards institutionnels et cognitifs communs à ceux qui revendiquent leur appartenance à ces champs[18]. Mais je dénonce le fait que, d'une manière générale, les spécialistes de l'histoire de la chimie et ceux de l'histoire de la physique élaborent des récits qui ne possèdent que peu de points communs. Leurs productions révèlent le plus souvent une absence de mise en relation des problématiques posées par ces deux grands thèmes de la science du XIX^{e} siècle. La lecture de cette thèse le montrera, l'histoire du concept d'ion se fait de manière indépendante de celles de la physique et de la chimie que nous présente l'historiographie disciplinaire.

3- Les ions au XIX^{e} siècle : vers l'histoire conceptuelle.

Si une grande partie de la méthodologie mise en œuvre dans cette thèse est une conséquence de l'affranchissement de l'*a priori* disciplinaire, son ambition se situe ailleurs. Il convient ici de décrire le cheminement de pensée qui a conduit à écrire l'histoire d'un concept

[15] Voir la structure de l'ouvrage qui dissocie divers champs scientifiques présentés comme des disciplines. Cahan D. (2003), « Looking at Nineteenth-Century Science : An Introduction », in Cahan D. ed. (2003), *From Natural Philosophy to the Sciences*, (Chicago et Londres : The University of Chicago Press), p.4.
[16] Blanckaert (2006), p.121.
[17] Blanckaert (2006), p.121-122. Pestre D. (1995), « Pour une histoire sociale et culturelle des sciences. Nouvelles définitions, nouveaux objets, nouvelles pratiques », *Annales. Histoire, Sciences sociales*, vol.3, p.495.
[18] Blanckaert (2006), p.123.

plutôt que celle d'un objet, le tout en citant les repères épistémologiques qui ont guidés cette réflexion.

L'objectif majeur de ce travail est intimement lié à son cas d'étude. L'ion, tel qu'il est présenté au XIX^{e} siècle par les producteurs de connaissance est une entité microscopique. Invisible à l'œil nu, il n'est accessible aux sens des savants qu'à travers l'instrumentation et il n'est représenté que par des efforts cognitifs. L'Homme n'a pas directement accès à l'entité microscopique, il doit chercher sa nature en lui-même et défendre l'idée qu'il s'en fait auprès de ses pairs. Face à ce constat, l'historien, qui n'est pas un savant, peut s'interroger sur ce qu'est une entité microscopique. Doit-il croire en son existence réelle ou doit-il l'envisager autrement, sans *a priori* sur sa nature ?

Qu'est-ce qu'une entité microscopique ? La posture réaliste.

La production de connaissances scientifiques peut être comprise en considérant les objets d'étude comme des entités réelles. En 1975, Hilary Putnam défendait cette position, arguant que l'histoire des sciences en démontre la pertinence. Selon lui, les domaines d'application des théories sont si nombreux qu'elles sont forcément basées sur des objets réels, ceux qu'elles visent à décrire. Plus tard, Ian Hacking complétait cette idée en expliquant que la manipulation des objets, rendue possible à travers l'expérimentation, est gage de leur réalité[19]. Du point de vue réaliste, la démarche savante se résume à une entreprise de mise à jour des caractéristiques cachées des objets naturels. Ainsi, l'ion peut être conçu comme un objet stable, appartenant à la nature et dont les scientifiques cherchent tour à tour à donner une définition la plus complète possible. L'histoire du concept d'ion serait ainsi celle des découvertes successives de ses propriétés peu à peu accessibles aux sens ou aux instruments, au gré de leurs perfectionnements. Cette position s'oriente inévitablement vers l'affirmation d'une universalité et d'une intemporalité des objets microscopiques. Elle a sans doute sa pertinence pour les scientifiques eux-mêmes, mais pour les historiens elle pose un problème majeur. Car le réalisme, parfois brillamment défendu, entraîne l'anachronisme : selon ce point de vue l'histoire est déterminée par la réalité d'objets universels décrits par la science. Le récit historique se fond alors aux représentations scientifiques contemporaines et implique un scientisme difficilement acceptable.

[19] Arguments analysés par Arabatzis T. (2001), « Can a Historian of Science be a Scientific Realist ? », *Philosophy of Science*, vol.68, n°3, supplément, p.532-536. Voir Putnam H. (1975), *Philosophical Papers*, vol.1, (Cambridge : Cambridge University Press), p.73 ; et Hacking I. (1983), *Representing and Intervening*, (Cambridge : Cambridge University Press), p.21-31.

Qu'est-ce qu'une entité microscopique ? La posture constructiviste.

À l'opposé de ce point de vue se trouve la posture idéaliste qui suppose que les objets d'étude des savants ne sont pas réels ou bien que la perception humaine en fausse la réalité. La radicalisation relativiste de certains sociologues impliqués dans les *cultural studies* dans les années 1990 n'est pas la preuve du bien-fondé de cette position[20]. Les constructivistes radicaux renient l'implication de la nature dans les rapports entre humains et cherchent à appliquer ce principe à la production savante. De ce point de vue, les connaissances sur l'ion ne dépendent que des jeux d'influence et des degrés d'autorité des hommes qui le définissent. Mais le constructivisme est difficilement compatible avec la production de savoirs concernant le monde microscopique. Dans les années 1980, Andrew Pickering, puis Bruno Latour et Steve Woolgar tombaient ainsi dans un écueil majeur[21]. Ils dissociaient la production scientifique de l'idéologie savante qui accorde à la recherche, de façon quasi-permanente, une portée descriptive de la réalité naturelle[22].

Si elles semblent très opposées, il y a un point commun entre les vues réaliste et idéaliste : leur ambition d'apporter une cohérence à notre perception de la nature. Mais une telle ambition a-t-elle un sens pour l'historien des sciences ? Devons-nous nous conformer à ces deux préceptes théoriques nous qui cherchons justement à décrire, comprendre et analyser les dogmes scientifiques ? Il est en fait possible de s'extirper du schéma dichotomique réalisme/constructivisme et de n'adhérer à aucune de ces deux postures épistémologiques.

Étudier un concept plutôt qu'un objet ou une construction sociale

En pleine « guerre des sciences » entre les partisans les plus fermes du constructivisme et du réalisme, David J. Stump pensa d'abord que les tensions ne pourraient s'apaiser qu'avec l'émergence d'une épistémologie consensuelle[23]. Hacking, défenseur traditionnel de la

[20] Un résumé de cet épisode est donné par Shinn T. et Ragouet P. (2005), *Controverses sur la science. Pour une sociologie transversaliste de l'activité scientifique*, (Paris : Raisons d'agir), p.140-143. Voir également Hacking I. (1999), *The social contruction of what ?*, (Cambridge, MA et Londres : Harvard University Press), p.1-5. Cet ouvrage a été traduit en français dans Hacking I. (2001), *Entre science et réalité. La construction sociale de quoi ?*, (Paris : La Découverte).

[21] Pickering A. (1984), *Constructing Quarks. A Sociological History of Particle Physics*, (Chicago : The University of Chicago Press). Latour B. et Woolgar S. (1988), *La Vie de laboratoire : La production des faits scientifiques,* (Paris : La Découverte). Hacking (1999), p.35-40.

[22] Shinn et Ragouet (2005), p.113-114. Voir l'analyse de Franklin A. (1996), « There are no anti-realists in the laboratory », *Boston Studies in the Philosophy of Science*, vol.169, p.131-149.

[23] Stump D. J. (1996), « Afterword : New Directions in the Philosophy of Science Studies », in Galison P. et Stump D. J. (1996), *The Disunity of Science. Boundaries, Contexts, and Power*, (Stanford : Stanford University Press), p.447.

position réaliste, permit ensuite d'apaiser les tensions en relevant certaines positions extrêmes du constructivisme. Il parvenait également à rapprocher les deux camps en considérant que le travail de Pickering sur l'histoire des quarks, n'était pas si radicalement constructiviste[24]. Une approche qualifiée de « transversaliste » fut également proposée par Terry Shinn et Pascal Ragouet[25]. Puis, en 2000, Lorraine Daston, se réclamant d'une métaphysique aristotélicienne, affirmait que l'existence des « objets »[26] scientifiques peut être racontée en échappant à la question de définir ce qui est « réellement réel ». Selon elle, la réalité est plus ou moins intense selon qu'elle est plus ou moins « tissée » au sein de la pensée savante et de la pratique expérimentale[27]. Cette approche est intéressante car elle permet à l'épistémologie de s'affranchir de toute spéculation philosophique sur la nature des objets en se concentrant sur les discours et les expériences des auteurs qui les définissent.

Dans ce contexte d'apaisement, Theodore Arabatzis a élaboré une posture tout à fait intéressante : l'agnosticisme historique. Il estimait qu'il n'est pas du ressort de l'historien des sciences de prendre position quant aux questions philosophiques controversées de la réalité ou non des objets[28]. L'intérêt de cette démarche réside en particulier dans l'étude historique des entités non-observables. Les travaux menés par les historiens de l'électron, dont Arabatzis fait partie, sont donc particulièrement instructifs pour écrire l'histoire des ions car ils offrent une vision non partisane de la manière dont on peut raconter histoire de ces entités. C'est en suivant la rigueur agnostique telle que définie par Arabatzis que cette thèse est rédigée. Je crois en effet que l'histoire des sciences n'a pas vocation à rendre compte de ce qu'est la nature et qu'elle doit se contenter de décrire et d'analyser les manières dont les investigations qui visent à la comprendre sont exposées. Au lieu d'appréhender l'ion en tant qu'objet réel, c'est donc la manière dont il est pensé par les savants que je décrirai. C'est pour cela que l'histoire écrite ici est celle d'un concept et non celle d'un objet.

[24] Hacking (1999), p.63-99.
[25] Shinn et Ragouet (2005), p.165-187.
[26] Daston évoque les « objets » dans un sens proche de ce que je définis comme « concept ». Il est à noter qu'elle a conscience de la difficulté linguistique d'employer « objet » dans son cadre épistémologique. Daston L. (2000), « The Coming into Being of Scientific Objects », in Daston L. ed. (2000), *Biographies of Scientific Objects*, (Chicago, Londres : The University of Chicago Press), p.1-2. Je préfère réserver le mot « objet » à la désignation de la réalité supposée (par les savants) des entités naturelles.
[27] Le confort philosophique qu'apporte sa posture est tel qu'elle défend l'idée de biographies de concepts scientifiques. Celles-ci retracent leur existence, parfois misérable, parfois grandiose, en tant qu'objet de l'investigation savante. On pourra se référer à Arabatzis T. (2006), *Representing Electrons. A Biographical Approach to Theoretical Entities*, (Chicago et Londres : The University of Chicago Press).
[28] Arabatzis (2001), p.531-541.

Méthodologie.

1- Principe méthodologique et périodisation.

Écrire l'histoire d'un concept implique la mise en place d'une méthodologie spécifique. La manière dont un savant pense un objet naturel est unique. Un concept dépend donc des spécificités cognitives de chaque savant qui le définit. En élargissant cette idée, il n'est pas inopportun d'estimer que la diversité des contextes dans lesquels il est intégré provoque la pluralité d'un concept. Les transformations qu'il subit sont donc la conséquence de l'évolution des contextes dans lesquels il est intégré mais aussi de sa circulation dans de nouveaux contextes. En somme, l'étude de la circulation d'un concept permet, tout en analysant la cognition d'un individu, de rendre compte du rôle social qu'il joue parfois. En étudiant le concept d'ion, il est donc possible de mettre en évidence certaines imbrications entre les processus épistémiques et sociaux de la production savante. La force de ces imbrications offre un moyen de saisir les raisons de la stabilité ou de la fugacité de certaines définitions des ions au XIX^{e} siècle.

Dans l'histoire du concept d'ion au XIX^{e} siècle, deux événements le transforment de manière spectaculaire. Pour chacun d'eux, le contexte change radicalement et la circulation s'intensifie. Ce sont ces deux ruptures qui sont choisies comme nœuds de périodisation. La première rupture s'opère en 1834 lorsque Michael Faraday (1791-1867) s'impose durablement comme le référent de l'électrochimie en formulant le concept d'ion afin de se désolidariser des idées du début du siècle. La seconde rupture intervient dans les années 1880 en conséquence de concurrences entre électrochimie, chimie organique et microphysique à l'origine d'une redéfinition importante du concept d'ion.

Ces deux ruptures impliquent par conséquent l'existence de trois périodes. Dans la première partie de cette thèse, je décrirai d'abord l'émergence du problème de décomposition électrochimiques en Europe à partir de la fabrication de la pile par Alessandro Volta en 1800 jusqu'en 1834. Cette première partie est surtout une mise en contexte des travaux de Faraday, elle permettra de dresser le paysage intellectuel dans lequel il évolue lorsqu'il introduit le concept d'ion. La deuxième partie portera ensuite sur la formulation et la circulation du concept d'ion, elle s'étendra de 1834 jusqu'à la fin des années 1870. Elle s'attardera sur les modalités de son appropriation par des savants britanniques, germaniques et francophones.

Enfin, la troisième partie débutera en 1881 lorsque l'électrochimie et les ions deviennent enjeux de compréhension de problèmes nouveaux comme ceux de la combinaison chimique, de la conduction de l'électricité dans les gaz, de l'explication microscopique de la radioactivité et des processus chimiques régissant le vivant. Le récit prendra fin dans les années 1910 avec l'émergence de deux contextes nouveaux sans commune mesure avec ceux qui influencent l'histoire du concept d'ion au XIX^{e} siècle. Le premier est scientifique, il est imposé par l'émergence de la mécanique quantique ; le second est consécutif à l'état critique atteint par les nationalismes au début du XX^{e} siècle.

2- Problématisation.

La rédaction de cette thèse s'inscrit dans l'objectif de répondre une problématique originale, mêlant des aspects épistémiques et sociaux.

Aspect épistémique : Comment l'ion est-il défini au XIX^{e} siècle ?

Pour les savants du XIX^{e} siècle, il existe plusieurs moyens de se représenter une entité inobservable. Héritiers des traditions savantes occidentales du siècle précédent, ils privilégient d'abord l'expérimentation. Des instruments sont utilisés ou inventés dès qu'une caractéristique de l'ion est mal connue et qu'elle est jugée importante à éclairer. Certains instruments produisent les ions, d'autres en mesurent les caractéristiques. Ensuite, par l'intermédiaire de ces instruments, les savants décrivent les ions à travers divers caractéristiques. Ils leur donnent parfois une taille, une masse, une vitesse ou une charge électrique ; ces quatre données variables définissent l'objet de leur étude. Enfin, n'ayant pas la possibilité de voir les ions, il est fréquent que certains savants utilisent des artifices pour les représenter. Le plus souvent, il s'agit pour eux de poser sur le papier la manière dont ils se l'imaginent, donc de rendre leur cognition intelligible. L'ion permet d'affirmer des hypothèses et de résoudre des problèmes. Il rend crédible l'idée selon laquelle il existe un lien intime entre la matière et l'électricité et est employé pour comprendre une multitude de phénomènes. La diversité des champs d'étude et des contextes dans lesquels il est intégré font qu'il est définit de manières très différentes selon les méthodes privilégiées par les auteurs qui s'y intéressent. Un aspect de cette thèse est d'analyser la manière dont des savants issus de traditions qui leur sont propres pensent l'ion. Il s'agira donc ici d'analyser en profondeur les textes étudiés afin de rendre compte des diverses manières de conceptualiser l'ion.

Aspect sociologique : En quoi l'ion est-il utile aux savants du XIX^{e} siècle ?

L'ion n'est pas qu'un objet d'étude. Il est aussi un moyen pour un savant ou un groupe de savants de se faire connaître et d'accéder à l'autorité scientifique. Il est utile aux hommes autant que les hommes sont nécessaires à sa définition. L'emploi ou la description de l'ion offre en effet la possibilité de se positionner parfois en tant que savant moderne et innovant dans de nombreux domaines. Se sentant proche de quelques pairs, certains d'entre eux se fédèrent autour de méthodes descriptives ou d'utilisation du concept d'ion pour résoudre des problèmes. Dans cette thèse, les dynamiques humaines autour du concept d'ion seront étudiées. Il s'agira de cerner en quoi il influe sur le regroupement de certains savants. En observant ces processus sociaux, il deviendra possible de comprendre certaines scissions culturelles qui interviennent dans la science du XIX^{e} siècle. Cette thèse contribuera à affirmer que, sur cette période, une transition s'opère d'une science universaliste vers une science professionnalisée et compartimentée.

Problématique.

Apporter des éléments de réponse aux deux problèmes précédemment posés est important, les mettre en relation l'est tout autant. Ce que nous enseignent les divers constats exposés précédemment est que le concept d'ion est doué d'un dynamisme important. Sa première dynamique est *définitionnelle* : l'ion change de sens en permanence. La seconde est *contextuelle* : les situations auxquelles il est confronté sont variées[29]. Tout l'enjeu de cette thèse réside dans la compréhension de la coexistence de ces deux dynamiques. Il s'agira de cerner les mouvements d'intégration du concept d'ion au sein d'une multitude de contextes savants et de décrire comment ils en changent le sens. En s'interrogeant sur les raisons de la multitude de son emploi, il est possible de mettre en valeur certains aspects de la communication savante. Les dynamiques en jeu dans l'intégration du concept d'ion par une pluralité de savants permettent par exemple de cerner leurs spécificités ainsi que leurs points communs. Étudier la circulation du concept d'ion est un bon moyen de mettre en évidence cette imbrication et sera une part majeure de la méthode employée.

[29] Le philosophe Benjamin Sylvand a désigné ces deux aspects sous les appellations « intensive » et « extensive ». Ces dénominations ne seront pas employées dans la suite de cette thèse par précaution sémantique, elles pourraient en effet faire penser à la controverse entre internalisme et externalisme qui a secoué l'épistémologie de la fin du XX^{e} siècle. Le travail de Sylvand n'en reste pas moins très intéressant et fournit une excellente base de réflexion sur le concept de concept. Sylvand B. (2005), *Concept et Changement de concept. Concept, contenu et inférence. Bases pour une approche dynamique du concept*, (Thèse de doctorat : Université Paris-Sorbonne Paris IV), p.27-33. *[En ligne]*, consulté le 10 octobre 2013. URL : http://tel.archives-ouvertes.fr/docs/00/05/36/86/PDF/ijn_00000655_00.pdf

En intégrant le concept de concept à la démarche de problématisation, la première question posée précédemment devient : Comment les savants conçoivent l'ion ? Tandis que la seconde peut s'écrire : Comment le concept d'ion influe-t-il sur les savants ? Il s'agira donc dans cette thèse de relier les savants à leur objet d'étude, de refuser de les dissocier. En somme, la problématique générale à laquelle je me propose de répondre peut être exprimée de la façon suivante : Quelles sont les caractères épistémiques et sociaux qui identifient le concept d'ion au XIX^{e} siècle ?

3- Corpus d'étude.

Réflexion sur la constitution du corpus : *objet, mot, concept*.

Cette thèse n'a aucunement la prétention d'établir des idées universelles sur le concept de concept. Pour appréhender la lecture des textes historiques, une réflexion est néanmoins indispensable. Les différences entre objet, mot et concept doivent notamment être définies.

Pour bien comprendre l'enjeu de cette réflexion, une remarque simple peut être faite. Lorsque les savants des années 1900 définissent l'ion, ils lui associent deux autres objets : l'atome et l'électron. Pour eux en effet, un cation est un atome ou un groupe d'atomes qui a perdu un électron, tandis qu'un anion est un atome ou un groupe d'atome qui a gagné un électron[30]. Cette définition consensuelle par la matérialité de l'*objet* ion n'a pas toujours prévalue. Les manières dont les savantes pensent la matière et l'électricité ne sont pas permanentes au XIX^{e} siècle. Leurs connexions, que les ions symbolisent, n'ont elles-mêmes jamais été fixes. Le concept d'électron, qui tient une place majeure dans celui d'ion au début du XX^{e} siècle, n'est formulé qu'en 1891 par George Johnstone Stoney (1826-1911) et gagne en influence à partir des travaux de 1897 de Joseph John Thomson (1856-1940). La formulation du concept d'ion, elle, a eu lieu en 1834 et n'a nullement nécessité celle de l'électron pour assurer son intelligibilité.

Suivant Arabatzis, on pourrait imaginer que le concept d'électron était déjà perçu par certains savants avant les années 1890. Mais, pour mieux découdre le récit légendaire de la découverte de l'électron qui a consacré J. J. Thomson comme un héros de la microphysique, Arabatzis est tombé dans le piège de la recherche des précurseurs. Selon lui en effet, Faraday en 1834, Richard Laming (1798-1879) dans les années 1840, Wilhelm Weber (1804-1891) en 1870, Stoney en 1874, et Herman von Helmholtz (1821-1894) en 1881 sont à créditer de

[30] Jones H. C. (1906), *The Electrical Nature of Matter and Radioactivity*, (New York : D. van Nostrand Company), p.36.

l'idée d'électron avant même que le *mot* « électron » n'apparaisse[31]. Une telle affirmation pose problème. Elle implique que l'électron est intemporel et peut se résumer à sa définition en tant qu'atomicité de la charge électrique[32]. Cette position n'est pas tenable car elle dissocie de manière nette la pensée savante et sa formulation. En conséquence, l'historien des sciences deviendrait incapable de saisir la cognition des savants à travers la lecture des textes. Ce seul accès aux idées dont nous bénéficions pour étudier la science du XIX^{e} siècle deviendrait une entreprise vaine et le récit des sciences aboutirait à une impasse. Que de sacrifices consentis pour faire tomber les héros ! Ce que révèle l'attitude d'Arabatzis est symbolique des difficultés que l'historien rencontre lorsqu'il est face aux textes qu'il étudie. Elle est la conséquence d'un refus en bloc du nominalisme comme seul moyen de décrire les processus de production de connaissance.

Or, nous ne pouvons étudier la pensée scientifique qu'en nous référant aux langages employés par ceux qui l'exposent. Ils peuvent être de formes variées mais, dans le cadre d'une histoire qui se déroule au XIX^{e} siècle, nous ne pouvons nous en tenir qu'aux textes. Les mots employés par les savants pour exposer leur pensée l'altèrent probablement mais sont les seuls éléments auxquels l'on puisse se fier.

Le problème majeur de la recherche effectuée pour écrire cette thèse fut celui de la terminologie. L'évolution d'un concept doit-elle être simplement suivie par celle du mot qui lui est associé ? Plusieurs mots peuvent-ils se rassembler sous une appellation plus globale ? Les « corps électrisé », « particule chargée », « substance électropositive » ou « électronégative », « atome d'électricité » sont-ils des « ions » ? Ces mots frappent en effet l'esprit car ils ont aujourd'hui une connotation ionique incontestable… du point de vue scientifique. On est donc confronté ici à la difficulté de parler du concept d'ion sans y engager un *a priori* sur l'objet naturel qu'il pourrait représenter aujourd'hui. Pourquoi, alors, écrire une histoire du concept d'ion plutôt qu'une histoire du mot « ion » ? Je pense que s'en tenir à un pur nominalisme limite grandement l'analyse historique.

Un *concept* est surtout ce dont il se nourrit, ce qu'il *est* dépend des contextes qui l'influencent. Le seul mot « ion » ne permet pas d'appréhender de manière efficace les contextes discursifs qui agissent sur la pensée. Autour du terme « ion » s'agrège tout un tas d'autres mots qui se transforment en permanence, il est indispensable de les prendre en

[31] Arabatzis T. (1996), « Rethinking the 'Discovery' of the Electron », *Studies in History and Philosophy of Modern Physics*, vol.27, n°4, p.405-435, à la p.412-415. Ajoutons que, suivant cette démarche, Maxwell et Arrhenius pourraient également être crédités de l'*idée* d'électron.
[32] Arabatzis (1996), p.413.

considération. Par ailleurs, la manière dont un scientifique pense un objet naturel est soumise à sa compréhension d'expositions faites par d'autres que lui. Les mots qu'il lit dans les journaux, qu'il entend au laboratoire ou lors de réunions jouent un rôle sur la manière dont il appréhende la nature. En cela, s'en tenir à la seule description de la manière dont évolue le mot « ion » est bien peu utile. Elle ne permet pas de comprendre l'influence que le *concept* d'ion subit des discours externes ni de la manière dont il les influence en retour. La méthode employée pour constituer le corpus de cette thèse rejoint une des nombreuses conclusions que Dominique Lecourt tire de l'épistémologie bachelardienne : « un *mot* n'est pas un *concept* ; ce qui requiert la définition du concept par sa fonction dans un système de relation inter-conceptuelles »[33]. Les concepts sont donc dynamiques, et leur mouvement s'inscrit dans la démarche progressive de la pensée qui l'entoure et participe aux réorganisations du savoir[34].

Constitution du corpus.

L'essentiel des recherches menées ici se base sur un corpus écrit de sources primaires et de manuscrits. Pour analyser l'histoire du concept d'ion au XIX^{e} siècle, il faut comprendre l'influence de Faraday qui l'introduit dans les *fifth* et *seventh series* de ses *Experimental Researches on Electricity* publiées en 1833 et en 1834. Afin de rompre avec l'électrochimie du début du siècle, Faraday propose en effet de nouvelles méthodes expérimentales, une nouvelle théorie et de nouveaux concepts. Les mots « électrolyse », « électrolyte », « électrode », « anode », « cathode », « anion », « cation » et « ion » sont alors associés à un ensemble théorique et expérimental qu'il souhaite libérer des conceptions passées. C'est autour de ces deux mémoires que se constitue le corpus d'étude de la présente thèse.

Dans un premier temps, pour comprendre le paysage intellectuel dans lequel évolue Faraday dans les années 1830, un relevé des références citées par lui dans les *fifth* et *seventh series* est nécessaire. Cette entreprise permet de cerner ce qu'il dénonce dans les écrits des savants qui l'influencent. Cette mise en contexte est l'objet de la première partie du travail exposé ici. Dans un second temps, il s'agit d'évaluer l'influence de l'électrochimie nouvelle de Faraday ainsi que d'en cerner les interprétations dans la littérature savante. Le choix fait ici est de suivre la circulation du concept d'ion dans certains journaux majeurs en Europe au XIX^{e} siècle. Les occurrences des mots « ion », « anion » et « cation » ; et de ses dérivés « ione », « anione », « catione », « cathion », « jon », « kation » et « kathion », ont été

[33] Lecourt D. (2002), *L'épistémologie historique de Gaston Bachelard*, (Paris : J. Vrin), p.26.
[34] Lecourt (2002), p.66-68. Dans un travail minutieux d'analyse de ce qu'est le dynamisme conceptuel, Sylvand évoque une extension des concepts, idée qui se rapproche de celle de Bachelard. Sylvand (2005), p.27.

relevées de manière systématique dans les dix périodiques suivants (sur une période d'étude allant de 1834 à 1914) :

- Langue anglaise : *Transactions* et *Proceedings of the Royal Society*, *Philosophical Magazine*, *Reports of the British Association for the Advancement of Science*.
- Langue allemande : *Annalen der Physik und Chemie*, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*.
- Langue française : *Mémoires* et *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, *Annales de Chimie et de Physique*, *Archives de l'électricité*.

Sur une telle période, cette masse de journaux ne peut être dépouillée à la main en bibliothèque. Tout d'abord car cela supposerait un accès permanent à des documents physiques qui ne sont pas tous centralisés, ensuite parce qu'une telle recherche est humainement hors de portée. La technologie de recherche plein texte au sein de versions numérisées et disponibles en ligne a donc été sollicitée. Un soin particulier a été apporté à la vérification du bon fonctionnement de cette technologie pour chaque volume étudié. Dans les rares cas où une telle condition n'était pas remplie, la recherche des occurrences s'est faite par la lecture des articles ayant un lien avec l'électrochimie, la chimie organique, la thermodynamique ou l'électromagnétisme. Les volumes ont été étudiés à partir des versions numérisées mises en ligne sur les sites internet suivants :

- www.archive.org (*PM*, *PTRS*, *PRS*, *Reports of the BAAS*, *AP*, *CRAS*, *ACP*)
- www.gallica.fr (*AP*, *Reports of the BAAS*, *ACP*, *CRAS*, *Mémoires de l'Académie des Sciences*)
- www.jstor.org (*PRS*)
- http://quod.lib.umich.edu/g/genpub?cginame=text-idx;id=navbarbrowselink;page=browse (*ZPC*)
- http://books.google.fr/ (*Archives de l'électricité*)

Il est important de préciser que les articles contenant les occurrences recherchées n'ont pas tous été cités dans la présente thèse. Par ailleurs, dans un souci de contextualisation, ce

corpus d'étude a été régulièrement complété par plusieurs articles et ouvrages de bibliographie secondaire.

Enfin, pour cerner en détail la circulation, la progression des interrogations et les jeux d'influence auxquels se livrent certains savants qui étudient les ions, des recherches archivistiques ont été réalisées. Elles ont été menées lors d'un séjour d'un mois en Angleterre dans diverses institutions de Londres et de Cambridge[35]. La liste des documents consultés est disponible en bibliographie. Ce travail a été complété par la lecture de correspondances déjà publiées comme celles de Faraday, de Jöns-Jacob Berzelius (1779-1848) et de Christian Friedrich Schoenbein (1799-1858).

[35] Je remercie l'école doctorale Sociétés, Cultures, Échanges de l'Université de Nantes qui a financé une bonne partie de ce voyage.

Première partie : Conceptions de la décomposition électrochimique en Europe avant les ions. (1800-1824)

Introduction.

Au début du XIX^e^ siècle, plusieurs savants compétents dans les questions électriques tentent d'expliquer un phénomène nouveau : la décomposition électrochimique. La pile, confectionnée en 1800 par Alessandro Volta, semble provoquer une séparation de l'eau en ses deux constituants, l'hydrogène et l'oxygène. Très vite, en Grande-Bretagne, dans les provinces germaniques, dans les pays nordiques et en France, une profusion d'expériences et d'explications accomplissent de faire de ce phénomène discret un élément majeur des connaissances sur l'électricité et la matière. Une grande diversité devient alors une particularité forte de l'électrochimie du début du XIX^e^ siècle. Mais elle est aussi le théâtre d'une mise en commun de méthodes expérimentales et de concepts.

L'enjeu de cette première partie est de décrire l'émergence de plusieurs approches de la décomposition électrochimique et d'en cerner les points communs. En analysant la manière dont le problème se diffuse en Europe, je chercherai à montrer qu'il est indissociable des instruments voltaïques[36] et qu'il se répand et s'installe au sein de cultures savantes variées. Dans un premier temps, il s'agira de mettre en avant le fait que tous les auteurs engagés se réunissent autour d'un même objectif, celui d'élucider les causes de la décomposition des corps par l'électricité. Puis, en me penchant sur chacune des approches électrochimiques séparément, je mettrai en exergue leurs points communs et leurs divergences. Les éléments de sociabilité savante seront particulièrement mis à contribution pour cerner ces aspects.

Ces objectifs seront remplis en établissant deux niveaux de contextes (un contexte local de production et un contexte européen de communication). J'emploierai donc deux méthodes complémentaires. La première consistera en une description détaillée des diverses approches du phénomène et des pratiques expérimentales mises en œuvre. La seconde méthode visera à mettre en exergue des éléments de communication qui s'établissent entre les acteurs de la décomposition électrochimique. Pour cela, une attention particulière sera portée aux éléments de sociabilité de la science du début du XIX^e^ siècle. Par l'étude détaillée des correspondances et des quelques rencontres entre les savants dont il sera question ici, je montrerai leurs interprétations et intérêts communs. J'attirerai également l'attention sur l'expérimentation en montrant que la diffusion des instruments (en particulier de la pile de

[36] Par l'expression « instruments voltaïques », j'entends ici (et dans le reste de la thèse) tout arrangement électrique composé d'au moins deux plaques métalliques séparées d'un liquide conducteur (un élément voltaïque). J'essaierai néanmoins, dans la mesure du possible, de reprendre les expressions telles qu'utilisées par les auteurs étudiés.

Volta) cristallise une communauté de pratique à l'échelle européenne qui permet aux savants de comprendre et de répliquer leurs expériences respectives.

La complémentarité de ces deux méthodes permettra d'expliquer en quoi le concept d'ion que Faraday formule en 1834 émerge[37] à la fois dans un contexte global et est accueilli au sein de cultures locales. L'intérêt qui lui sera porté et les appropriations qui lui seront accordées dépendent des deux types de contextes dressés ici. L'intérêt commun conditionnant sa bonne communication, les différentes acceptations influant sur sa transformation. En somme, cette première partie s'apparente à dresser le paysage intellectuel de l'électrochimie vu par Faraday en 1834[38].

Cette partie sera ainsi articulée autour des questions suivantes : comment, en même temps que s'installent des méthodes théoriques et expérimentales communes, une multitude d'approches de l'électrochimie s'impose ? Pourquoi des savants d'horizons très variés, tout en mettant en commun des idées et des pratiques, appréhendent-ils différemment un même problème ? Je présenterai d'abord les premières recherches menées en Grande-Bretagne sur la décomposition électrochimique. J'y insisterai sur le rôle majeur que joue la *natural philosophy* dans sa définition et sa publicité. Je m'attarderai ensuite sur l'assimilation et l'appropriation de ce problème par des hommes appartenant à des traditions savantes spécifiques : essentiellement Davy, Berzelius, Ritter et certains électriciens français. Enfin, j'attirerai l'attention sur l'invention de l'électrodynamique dont le rôle est majeur dans la formulation du concept d'ion.

[37] L'idée d'émergence est employée ici dans le sens défini par Daston. Selon elle, l'émergence implique la redéfinition profonde d'un concept et entraîne une appréhension différente des phénomènes. Elle est parfois associée à un changement de terminologie qui offre une plus grande liberté conceptuelle. Daston (2000), p.9-10.

[38] On notera à ce titre que la majorité des sources primaires analysées dans le chapitre 2 sont citées par Faraday lui-même dans ses *fifth* et *seventh series*.

Chapitre 1- La séparation des composés chimiques par l'action de la pile : invention d'un problème et établissement de pratiques.

1- Observation des effets décomposants de la pile par Nicholson et Carlisle.

Londres, début avril 1800, Joseph Banks (1743-1820), président de la *Royal Society* reçoit un manuscrit de quatre pages provenant d'un savant de Côme déjà bien connu, Alessandro Volta (1745-1827). En réalisant un empilement de pièces de zinc, d'argent et de disques mouillés, Volta attaque son concurrent Luigi Galvani (1737-1798) sur son propre terrain. Sa pile est en effet conçue pour montrer qu'il est possible de produire une électricité analogue à celle de l'organe électrique naturel de la torpille[39]. Volta porte un coup important aux adeptes de la théorie de l'électricité animale imaginée par Galvani. En démontrant que l'électricité de l'organe artificiel n'a aucunement besoin d'un support animal, il décrédibilise le galvanisme et assoit sa théorie alternative : la théorie du contact[40]. L'annonce de l'invention de cet appareil électrique reproductible et très maniable se répand déjà très vite dans le milieu savant comme dans la sphère publique. Dès mai 1800, la presse britannique s'empare de la nouvelle alors que la *Royal Society*, en attente de la deuxième partie du mémoire, ne l'a toujours pas transmise officiellement au cours de l'une de ses réunions[41]. La publicité de cette invention est considérable et très rapide.

Entre sa réception et sa publication, Banks a fait connaître le manuscrit du savant lombard à quelques-uns de ses amis de la *Royal Society*. Parmi eux, Anthony Carlisle (1768-1842), un chirurgien de l'hôpital de Westminster prend l'initiative de confectionner sa propre pile : un empilement de dix-sept pièces de monnaie en argent, de disques de zinc et de disques de carton imbibés d'eau salée. Il invite ensuite son ami William Nicholson (1753-1815) à étudier en sa compagnie les effets du nouvel objet. Le choix de Carlisle n'est pas innocent car Nicholson est un passionné de chimie et est connu pour avoir fondé il y a peu le *Journal of Natural Philosophy, Chemistry and the Arts*[42]. Il est également bien connu de Volta : c'est un

[39] Il qualifie d'ailleurs son appareil d' « organe électrique artificiel ». Volta A. (1800), « On the Electricity excited by the mere Contact of conducting Substances of different kinds », *PTRS*, vol.90, p.403.

[40] Bensaude-Vincent et Stengers (2001), p.143-145. Les détails de la controverse sont bien exposés dans Pera M. (1992), *The Ambiguous Frog: The Galvani-Volta Controversy on Animal Electricity*, (Princeton: Princeton University Press) et dans Pancaldi G. (2003), *Volta, Science and Culture in the age of the Enlightenment*, (Princeton : Princeton University Press), p.178-210.

[41] Fullmer J. Z. (2000), *Young Humphry Davy: The Making of an experimental Chemist*, (Philadelphie : American Philosophical Society), p.297, note 35. Pancaldi (2003), p.216.

[42] Les expériences menées par les deux hommes sont tout naturellement publiées dans ce journal, surnommé le *Nicholson's Journal*. C'est sous cette appellation que je l'évoquerai dans la suite du récit.

de ses articles qui a donné à l'Italien l'idée de confectionner sa pile. Bénéficiant de l' « avant-première », Carlisle et Nicholson sont donc parmi les premiers à Londres à réaliser des expériences sur la pile voltaïque. Le 30 avril, les deux hommes se réunissent et entament une série d'expériences afin d'évaluer ses effets sur l'organisme ; ce que, selon toute vraisemblance, Volta n'avait pas discuté dans son premier manuscrit[43].

Lorsqu'ils humidifient leurs mains et agrippent deux fils métalliques respectivement connectés aux deux extrémités de la pile, Nicholson et Carlisle reçoivent plusieurs chocs électriques. Ce type d'expérience fait partie intégrante de la démarche expérimentale visant à décrire l'électricité et est un moyen, risqué parfois, de mesurer la force des appareils. C'est alors que, désireux d'assurer un bon contact entre le disque supérieur de la pile et le fil d'acier qui lui est connecté, les deux *natural philosophers* observent un phénomène qui ne manque pas de les étonner. En déposant une goutte d'eau à l'interface des deux éléments, ils observent un léger dégagement gazeux ; le phénomène attire alors leur attention et ils abandonnent leurs expériences de commotions électriques. Ce revirement dans la conduite des expériences démontre que les deux Britanniques aspirent à comprendre les effets produits par la pile, quels qu'ils soient. En détournant leur attention vers l'effet déjà connu de vaporisation des liquides par l'électricité (bien moins spectaculaire que celui du choc électrique sur leurs organismes), ils s'émancipent de la controverse entre galvanistes et voltaïstes. Du gaz dégagé, Nicholson croit reconnaître une odeur d'hydrogène. Pour vérifier son intuition, il propose alors de le recueillir à l'aide d'un tube rempli d'eau positionné entre les deux fils connectés à la pile[44]. Quelques jours plus tard, Nicholson et Carlisle ont fabriqué une nouvelle pile, plus grande et plus puissante avec laquelle ils réalisent la récolte du gaz suggérée par Nicholson[45]. Ils se procurent de l'eau de la *New River* qu'ils placent dans un tube incliné de 40° par rapport à l'horizontale et fermé par deux bouchons de liège. Ils y plongent de part et d'autre deux fils en laiton qu'ils connectent avec les deux extrémités de la pile. Rapidement, ils aperçoivent de fines bulles se dégager du fil relié à la pièce d'argent tandis qu'à l'autre extrémité, le second fil se ternit jusqu'à devenir orange foncé puis noir. Après avoir laissé le phénomène suivre son cours pendant deux heures et trente minutes, ils observent une fumée blanchâtre qui vire ensuite au vert-pois. Ils parviennent à recueillir un volume d'environ onze millilitres (« two-

[43] Pancaldi (2003), p.196-201 et p.212.

[44] Nicholson W. (1801), « Account of the new Electrical or Galvanic apparatus of Sig. Alex. Volta, and experiments performed with the same », *JNPCA*, p.182.

[45] Le terme « puissante » est ici utilisé dans le sens de l'époque, il n'est pas rare en effet que l'expression « pouvoir électrique » soit employée pour désigner, notamment, les chocs procurés par l'électricité sur le corps humain.

thirtieths of a cubic inch ») qu'ils mélangent à une « égale quantité d'air », une tige de cire allumée provoque alors l'explosion du mélange. Il n'en faut pas plus aux deux savants pour conclure, conformément à la détermination olfactive de Nicholson, que le gaz dégagé du côté argent de la pile est de l'hydrogène.

Or, cela est bien accepté depuis les recherches de Jospeh Priestley (1733-1804) et d'Antoine Lavoisier (1743-1794), l'eau est un corps composé d'hydrogène et d'oxygène. Nicholson et Carlisle imaginent alors que l'hydrogène dégagé pourrait provenir de l'eau contenue dans le tube. Ils envisagent donc d'y déceler de l'oxygène puis imaginent que les deux constituants de l'eau ont pu se séparer et être déplacés chacun vers les deux fils situés de part et d'autre du tube[46]. Le 6 mai, Carlisle décide de remplacer l'eau du tube par un autre liquide : de la teinture de tournesol. Cet indicateur coloré est utilisé pour déterminer si un corps est acide et permettra de savoir si de l'oxygène est bien libéré dans le tube. La teinture vire, Nicholson et Carlisle pensent donc qu'un acide s'est formé probablement suite à une combinaison entre la teinture de tournesol et de l'oxygène séparé de l'eau par l'électricité voltaïque. Les deux hommes se demandent donc si ce phénomène de décomposition de l'eau ne serait pas à l'origine d'une corrosion qu'ils ont remarquée en divers endroits de la pile : « it appears that the same process of decomposition of water is carried on between each pair of plates, the zinc being oxided on the wet face, and hydrogen given out »[47]. Le phénomène se produisant dans le tube et celui à l'origine de la corrosion de la pile seraient donc analogues. Compte tenu de leurs obligations respectives, Nicholson et Carlisle décident de ne plus attendre de se retrouver ensemble pour continuer leurs expériences.

Seul, Nicholson décide alors de construire sa propre pile et cherche à déterminer l'influence des dimensions des disques sur la force électrique produite par leur empilement. La pile qu'il monte est plus grande en diamètre que les précédentes (environ cinq centimètres contre trois centimètres précédemment—soit le diamètre d'une pièce de monnaie d'un *half-crown*—) et les disques qui la composent sont bien plus fins[48]. Pour un nombre identique de disques empilés, il observe que l'effet décomposant produit par sa nouvelle pile n'est pas plus

[46] L'idée nouvelle émise par Nicholson et Carlisle est bien celle d'une séparation des éléments chimiques par l'électricité car l'action de l'électricité sur les corps chimiques est déjà bien connue. Ostwald W. (1912), *L'évolution de l'électrochimie*, (Paris : F. Alcan), p.21-41, dans une « préhistoire de l'électrochimie », en donne plusieurs exemples. Par ailleurs, il est établit à l'époque que les réactions chimiques produisent de l'électricité : Lavoisier et Laplace, pour ne donner qu'un seul exemple, étaient parvenus à charger un condensateur avec de l'électricité produite par de l'acide sulfurique et de la limaille de fer. Becquerel (1823), « Des effets électriques qui se développent pendant diverses actions chimiques », *ACP*, vol.23, p.244.

[47] Nicholson (1801), p.183

[48] Il lamine du zinc et de l'argent à l'aide d'un moulin aplatisseur jusqu'à obtenir des épaisseurs d'un vingt-quatrième de pouce pour le zinc et d'un millième de pouce pour l'argent, il n'explique pas l'objectif de cet affinement des disques.

important que celui de l'originale. Il en déduit que le diamètre des disques n'est pas à considérer dans le phénomène de décomposition et ajoute que c'est l'augmentation de leur nombre qui accroît les effets. De nouvelles expériences sont menées en faisant varier la nature des fils plongeant dans l'eau en décomposition. Avec des fils en platine ou en or, Nicholson observe une décomposition de l'eau mais, au bout de quatre heures, les fils ne sont pas corrodés. Il décide alors de leur substituer des fils de cuivre, métal considéré comme plus réactif avec l'oxygène et l'hydrogène. Le *natural philosopher* connecte un fil de cuivre à l'une des extrémités tandis qu'un fil d'or réalise la connexion complémentaire ; puis dans un second temps, il intervertit les deux fils dans l'objectif de comparer les résultats. Lorsque le cuivre est connecté à l'extrémité argent il n'est pas oxydé mais il l'est lorsqu'il est connecté à l'extrémité zinc. Nicholson songe alors à collecter les gaz émis lorsque le platine est utilisé en tant que fil connecteur. En effet, avec Carlisle, Nicholson avait supposé que l'oxygène avait été engagé dans l'oxydation des fils de cuivre ; la réaction chimique avait donc rendu sa collecte impossible. L'observation de l'oxydabilité bien moindre du platine lui fait penser que cette collecte peut désormais être réalisée. Il confectionne un montage grâce auquel il pense pouvoir récupérer les deux gaz séparément grâce à deux fils de platine dépassant de deux tubes distincts remplis d'un peu d'eau. Ils sont fermés par des bouchons dans lesquels des fils de cuivre ont été insérés afin qu'ils puissent toucher les fils de platine. Les tubes sont plongés dans un récipient peu profond rempli d'eau et les extrémités de platine sont placées sous deux petits récipients renversés, eux aussi remplis d'eau. Après avoir combiné la pile qu'il vient de confectionner avec celle de Carlisle, il connecte les extrémités de l'appareil à chacun des fils de cuivre touchant les fils de platine. Nicholson observe alors un dégagement gazeux dans tout le dispositif et constate que l'eau des récipients renversés a été remplacée par des gaz. Il les décante dans deux bouteilles séparées, les pèse et constate que le gaz émis du côté zinc pèse 72 *grains* tandis que le gaz produit du côté argent pèse 142 *grains* (Soit environ 4,7 grammes d'hydrogène pour 9,2 grammes d'oxygène). Remarquant que ces résultats correspondent aux proportions de ces corps dans la composition de l'eau, Nicholson et Carlisle concluent que de l'eau s'est bel et bien décomposée sous l'action de l'électricité[49].

Pour autant les deux hommes se gardent bien d'élaborer une quelconque théorie pouvant expliquer le phénomène et se contentent donc d'une interprétation intuitive qu'ils corroborent de nombreuses observations et de quelques mesures. Cela dit, les expériences de séparation des corps par l'électricité laissent évidemment espérer de fortes potentialités dans

[49] Nicholson (1801), p.184-186.

l'explication des liens entre les actions électriques et les phénomènes chimiques. Nicholson l'exprime avec prudence en écrivant : « This new fact still remains to be explained, and seems to point at some general law of the agency of electricity in chemical operations. »[50]

2- Centralisation d'abondants faits expérimentaux au *Nicholson's Journal*.

Par l'implication de Nicholson dans la mise en évidence de la décomposition électrochimique, il est assez naturel que son journal devienne un médium majeur des recherches sur le sujet, en Grande-Bretagne en tout cas. Or, ce périodique est aussi un outil institutionnel de consolidation de la *natural philosophy*. Il est dès lors d'une importance majeure de cerner ce qu'est cette discipline pour Nicholson afin de comprendre certains aspects cruciaux de la manière dont elle influe et forge les spécificités de l'électrochimie britannique[51]. En 1800, Nicholson a déjà un passé éloquent que révèlent plusieurs succès éditoriaux. Dans les années 1770, alors qu'il travaillait comme journaliste, écrivain et rédacteur de quelques articles savants à destination du grand public, Nicholson avait rédigé *An Introduction to Natural Philosophy*. Publié en 1781, il y avait livré sa définition de la *natural philosophy* et de ceux qui la pratique : elle est « une quête de la plus haute utilité […]. Une vision élargie des choses détruit les effets du préjudice, inspire les idées les plus exactes sur les grandes causes originelles, et développe une détestation de toutes les choses moyennes ou basiques. » Nicholson avait donc montré son attachement à une approche savante déterministe dans le sens où elle se fixe comme objectifs d'expliquer les origines du monde en lui définissant ses causes. En cela, elle implique que les phénomènes particuliers sont les manifestations globales d'un tout. Pour la promouvoir, Nicholson en avait expliqué l'intérêt et les bienfaits pour les savants eux-mêmes :

> « Ceux qui cultivent les sciences savent qu'elles produisent naturellement un amour de la vérité sincère et désintéressé […]. Et s'il y a un plaisir à prêter attention aux objets qui, par leur immensité, remplissent l'esprit et délecte l'imagination par la découverte continuelle de nouvelles et sublimes analogies, il

[50] Nicholson (1801), p.183.

[51] Il est à noter ici que la *natural philosophy* n'est absolument pas unifiée dans l'Europe savante du début du XIX^{e} siècle, chacun la pratique à sa façon. Buchwald et Hong font remarquer qu'elle est fortement empreinte de localisme. Ils prennent l'exemple de la diversité dans l'approche des idées de Newton et montrent qu'elle est différente selon que l'on étudie les Newtoniens de Cambridge, le Newtonianisme de Priestley ou les Newtoniens de l'Académie des Sciences. Buchwald J. Z. et Hong S. (2003), « Physics », in Cahan ed. (2003), p.164.

est inutile de se demander pourquoi les philosophes poursuivent leurs études avec un degré d'attention et d'ardeur que l'on ne trouve chez aucun autre type d'homme »[52]

Au détour de sa valorisation de la personnalité du philosophe, Nicholson livrait deux importants détails méthodologiques : la *natural philosophy* est servie par l'analogie et l'imagination. Les beautés de la nature et les plaisirs qu'elle apporte sont partie intégrante de sa valorisation. En admirateur des « arts », Nicholson avait adjoint à sa définition un utilitarisme révélateur de la promotion de l'industrie qui se densifie peu à peu en Angleterre. C'est dans cette optique qu'il avait également porté un intérêt tout particulier à la diffusion des idées en chimie en traduisant les traités d'Antoine de Fourcroy (1755-1809) en 1787 et de Jean Antoine Chaptal (1756-1832) l'année suivante. Il avait ensuite publié deux ouvrages importants dans le domaine : *First Principles of Chemistry* en 1788 et un *Dictionary of Chemistry* en 1795[53]. Car il estime que la chimie offre des opportunités dans le progrès de l'industrie et permet d'apporter des améliorations aux conditions de vie des populations :

« La chimie est productrice de grands et singuliers avantages pour la société. La métallurgie au sens large, les techniques de fabrication des verres et de la poterie, la teinture, et beaucoup d'autres dont une grande partie de la *materia medica*, dépendent de cette branche de la philosophie » [54].

La chimie est ainsi définie comme faisant partie de la *natural philosophy*. Cela n'est pas le cas pour la physique qui mérite ici une courte évocation. Pour Nicholson en particulier, elle est une alternative mathématique à la *natural philosophy*. Il lui associe un fondateur en la personne de John Keill (1671-1721) et estime qu'elle gagne peu à peu quelques partisans en Angleterre. Il la définit comme :

« [T]he doctrine of natural bodies, their phenomena, causes and effects, with the various affections, motions, and operations. Experimental physics inquire into the

[52] Nicholson W. (1787), *An Introduction to Natural Philosophy*, vol.1, 2e édition, (Londres : J. Johnson), p. ix-x.
[53] Knight D. (2000), « Communicating Chemistry : The Frontier between Popular Books and Textbooks in Britain during the first half of the Nineteenth Century », in Lundgren A. et Bensaude-Vincent B. eds. (2000), *Communicating Chemistry. Textbooks and Their Audiences, 1789-1939*, (Canton : Science History Publications), p.189.
[54] Nicholson (1787), pp.ix.

> reasons and nature of things by experiments, as in hydrostatics, pneumatics, optics, &c. but more particularly in chemistry, in which more has been done the last thirty years than could possibly have been conceived by the imagination. Mechanical physics explain the appearance of nature from the matter, motion, structure and figures of bodies, and their parts, according to the settled laws of nature. »[55]

Pour Nicholson, la spécificité de la physique est donc la mise en concordance des observations avec des lois préétablies. Elle est très différente en ce sens de la *natural philosophy* qui vise à établir des analogies entre les phénomènes naturels. L'appellation « physique » reste très marginale dans l'Angleterre savante des années 1800. Pour seul exemple je me tiens au quart de page qui lui est consacrée au sein du *Dictionnary* de Nicholson contre les neuf accordées à la chimie.

Les expériences de Nicholson et Carlisle révèlent elles-mêmes l'importance de l'analogie chez les savants britanniques du début du siècle[56]. Le rassemblement des connaissances d'un nombre important de domaines variés (en particulier la physiologie, la zoologie, la chimie et les « arts ») répond à un désir de les unifier toutes. C'est ce désir qui, en plus d'une démonstration d'omnipotence, conditionne toutes les recherches menées par les deux philosophes sur les effets décomposant de la pile. Les premières expériences qu'ils réalisent mettent en jeu leurs propres corps et visent à décrire les rapports entre l'homme et l'électricité développée par la pile. L'idée n'est pas nouvelle et s'inscrit dans le contexte des recherches sur l'électricité animale ainsi que dans une tradition déjà ancienne de démonstration des effets surprenants des fluides électriques sur les organismes humains. La pile semble être en mesure d'apporter des éléments nouveaux dans la compréhension des causes de formation et de propagation de ces fluides. Nicholson et Carlisle se soumettent donc, pour la science, aux chocs voltaïques plus ou moins violents délivrés par la pile. Mais ces expérimentations sont très vite mises entre parenthèses par une observation dont les deux hommes se préoccupent instantanément : un dégagement gazeux pourtant très infime et qui leur a probablement nécessité une étude extrêmement attentive de nombreux détails de la pile

[55] Nicholson W. (1809), « Physics », *The British Encyclopedia, or, Dictionary of Arts and Science*, vol.5, (n…r), n.p.
[56] De son côté Anthony Carlisle exprime lui aussi un intérêt pour la *natural philosophy* : celle-ci doit être un guide, une feuille de route pour les sciences. En tant que chirurgien, c'est sur le terrain de la médecine qu'il se prononce : « La profession Médecine semble avancer rapidement et devenir une Science rationnelle et physique et son progrès doit être accéléré en considérant les causes naturelles des maux, en accord avec les règles de la Philosophie Naturelle ». Anthony Carlisle (1819), *An essay on the disorder of old age and on the means for prolonging human life*, (Philadelphie : Edward Earle), p.62.

en action. L'importance qu'ils accordent à la description et à la compréhension du phénomène est donc le résultat d'un désir de l'appréhender dans sa globalité. Assez tôt, l'hypothèse selon laquelle l'eau peut se séparer en ses deux éléments par le simple pouvoir de l'électricité est alors émise. Elle est le résultat d'une approche globale visant à donner un éclairage de ce qui se produit au sein de la matière et permettant de montrer les analogies qui la lient à électricité. Car, si l'électricité a un effet sur les corps, qu'ils soient vivants ou minéraux, c'est qu'il doit y avoir une entité supérieure qui les unit tous. Le nombre d'exemples que je viens de soumettre me semble démontrer le fait que la décomposition électrochimique est ancrée dans la *natural philosophy*. Dès lors, il est suffisamment éloquent de se rendre compte que la décomposition est très étudiée par le *Naturphilosoph* Johann Wilhelm Ritter (1776-1810) et peu par les leaders français de l'électricité pourtant frénétiques dans l'étude de la pile en ces premières années du siècle—j'évoquerai ces divers travaux plus loin—. La *Naturphilosophie* essentiellement saxonne et la *natural philosophy* britannique ont en effet une ambition globalisante commune qui tranche fortement avec la forte emprise mathématique de l'électricité française. La référence à dieu est très présente dans les deux premières cultures, elle l'est bien peu chez les Français.

Lorsqu'en 1797 Nicholson décide de réunir les publications utiles à la promotion de la *natural philosophy* au sein de son journal, il permet à des *philosophers* de tous bords de publier leurs travaux ailleurs que dans les *Transactions* de la *Royal Society* de Londres[57]. Puis, à partir de juillet 1800, suite à la publication des expériences qu'il a réalisées avec Carlisle, plusieurs savants britanniques portent leur attention sur le phénomène de décomposition par l'électricité voltaïque[58]. Les travaux d'un chirurgien militaire et *lecturer* en chimie à l'académie royale militaire de Woolwich nommé William Cruickshank sont alors particulièrement remarqués[59]. Dans son laboratoire, il effectue des expériences similaires à celles de Nicholson et Carlisle. Mais une observation l'intrigue : le fil d'argent connecté au côté zinc de la pile subit une importante corrosion lors de la décomposition de l'eau. La fumée blanche dégagée à son voisinage ayant viré au violet lui fait penser qu'il s'agit de muriate

[57] Le titre original de la revue est : *Journal of Natural Philosophy, Chemistry and the Arts*. Cette revue, première en son genre en Grande-Bretagne, est publiée jusqu'en 1814, date de sa fusion avec son concurrent : le *Philosophical Magazine* créé en 1798 par Alexander Tilloch.

[58] Le volume 4 du Nicholson's Journal qui réunit des travaux réalisés entre avril 1800 et mars 1801 compte seize articles qui traitent de la décomposition (sur un total de 64). Les auteurs principaux sont William Henry à Edinbourg, William Cruickshank à Woolwich, Humphry Davy à Bristol et le lieutenant-Colonel Henry Haldane.

[59] Coutts A. (1959), « William Cruickshank of Woolwich », *Annals of Science*, vol.15, n°2, p.121-133.

d'argent ou de *luna cornea*[60]. Il suspecte une combinaison du fil concerné avec de l'acide muriatique qui pourrait exister sous forme de trace dans « l'eau commune » utilisée. Il entreprend alors d'utiliser de l'eau distillée pour vérifier son hypothèse en prenant soin d'y ajouter de la teinture de tournesol. Une fois les fils connectés, il observe un virement du violet au rouge de l'indicateur au voisinage du fil côté zinc et un virement du violet au bleu du côté argent. La conclusion de Cruickshank est qu'il s'est formé de l'acide nitreux du côté zinc tandis que de l'ammoniac se serait formé du côté argent. Il poursuit ses expériences et en tire quelques conclusions concernant l'influence de la nature des fils sur la décomposition de divers types de substances. Il remarque par exemple qu'au fil du côté argent, quelle que soit sa nature, il y a toujours un dégagement d'hydrogène (si c'est de l'eau qui est décomposée) ou un dépôt de métal (s'il s'agit de solutions métalliques). Du côté zinc, il établit qu'un dégagement d'oxygène se produit, total pour des fils d'or ou de platine et partiel pour des fils d'argent car dans ce dernier cas le fil est oxydé[61]. Il cherche alors à expliquer la bonne décomposition de certaines substances comparée à d'autres. Il remarque d'abord que les corps qui contiennent peu ou pas d'oxygène conduisent très mal l'électricité. Or, les acides (en particulier l'acide nitreux) paraissent être de bons conducteurs alors même qu'ils ne se décomposent pas. Il en conclut, selon l'idée répandue depuis Lavoisier, que les acides sont composés d'oxygène et qu'ils peuvent permettre une bonne conduction sans provoquer de dépôts[62]. Il pense alors que le muriate d'ammoniaque (lui-même composé d'acide muriatique et d'ammoniaque) possède cette propriété et qu'il peut être employé afin d'améliorer les performances des piles.

Car, agacé de devoir démonter sa pile pour la nettoyer à cause des dépôts d'oxydation, il souhaite ardemment lui substituer un appareil plus pratique d'utilisation. Il cherche à construire un instrument plus puissant qui ne perde pas son pouvoir décomposant avec le temps. Pour cela, il monte un dispositif original, nommé pile à auge, qu'il décrit ainsi :

> « [A] kind of trough of baked wood, 26 inches in length, 1,7 inches deep, and 1,5 inches wide ; in the sides of the trough, grooves were made opposite to each other, about the tenth of an inch in depth, and sufficiently wide to admit one of the plates

[60] Cruickshank (1801a), « Some Experiments and Observations on Galvanic Electricity », *JNPCA*, vol.4, p.188. Le muriate d'argent est une combinaison entre l'acide muriatique (acide chlorhydrique actuel) et l'argent. La *luna cornea* s'apparente à l'actuel chlorure d'argent.

[61] Cruickshank (1801b), « Additional Remarks on Galvanic Electricity », *JNPCA*, vol.4, p.257.

[62] Nicholson, Carlisle, Cruickshank, &c. (1800), « Experiments in Galvanic Electricity », *PM*, vol.7, p.347. Sur l'oxygène en tant que principe acidifiant voir notamment Lavoisier (1778), « Considérations générales sur la nature des acides et sur les principes dont ils sont composés », *Mémoires de l'Académie des sciences*, p.249.

of zinc and silver when soldered together ; three of these grooves were made in the space of one inch and three tenths, so that the whole machine contained 60 pairs of plates. A plate of zinc and silver, each 1,6 inches square, well cemented together, were introduced into each of these grooves or notches, and afterwards cemented into the trough by a composition of rosin and wax, so perfectly, that no water could pass from one cell to the other, nor between the plates of zinc and silver. »[63]

Il remplit ensuite l'auge de muriate d'ammoniaque (équivalent du chlorure d'ammonium actuel) dont il a déjà déterminé qu'il conduisait mieux l'électricité des piles classiques lorsque les disques de cartons en sont imbibés à la place de l'eau[64]. L'objectif est clairement la recherche d'une facilité d'utilisation : avec un tel appareil, Cruickshank peut nettoyer les plaques à sa guise en remplaçant le muriate d'ammoniaque par de l'acide muriatique sans avoir à le démonter. Pour autant ses caractéristiques électriques sont étudiées, elles s'avèrent bien différentes de celles des piles voltaïques classiques. La pile à auge délivre des chocs très puissants mais elle ne décompose pas les liquides beaucoup mieux qu'une pile de 30 paires de disques. Le confort d'utilisation qu'elle implique est néanmoins si satisfaisant qu'elle devient largement employée par les britanniques qui ont besoin d'un instrument peu contraignant pour multiplier les observations [Annexe 4-1].

Parmi les nombreuses publications du *Nicholson's Journal*, un autre auteur se fait vite remarquer. Lorsqu'il prend connaissance pour la première fois de l'invention de Volta, Humphry Davy (1778-1829) est âgé de vingt-et-un ans. Il est titulaire, depuis quelques mois déjà, d'un poste de superintendant obtenu auprès de Thomas Beddoes (1760-1808) à la *Pneumatic Institution* de Bristol. Ses recherches ont alors un dessein médical : il étudie les effets de divers gaz sur l'organisme humain. Davy s'est d'ailleurs déjà fait remarquer des élites savantes londoniennes en mettant à jour l'effet anesthésiant (en plus d'hilarant) de l'oxyde nitreux sur l'organisme[65]. Mais les opportunités offertes par la pile sont nombreuses et Davy les considère autrement plus stimulantes que ses recherches pneumatiques. Dès 1800, le jeune savant décide donc de donner à sa carrière une impulsion voltaïque[66]. S'emparant de

[63] Cruickhank (1801b), p.258-259.
[64] Cruickshank (1801a), p.188.
[65] Fullmer (2000), p 98 et 225-252.
[66] Fullmer précise : « Davy se souvient que la découverte de Volta « réveilla l'amour de l'investigation, » apportant une vague d'excitation au sein de la communauté scientifique. Il ne put lui-même s'immuniser contre cette excitation, et commença à expérimenter le 3 Juillet, presque instantanément après avoir lu un rapport des travaux de Nicholson publié tôt dans le Philosophical Magazine. […] Davy, fasciné, abandonna

l'objet comme si son invention lui avait été destinée, Davy confie dans un cahier de notes, dès le 6 Août 1800, sa « reconnaissance envers M. Volta, Mr. Nicholson, et Mr. Carlisle dont l'expérience a mis en mon pouvoir un si merveilleux et si important instrument d'analyses »[67]. C'est donc le potentiel analytique de l'objet qui attire Davy. Et c'est très naturellement vers l'homme qui centralise les investigations philosophiques britanniques que Davy se tourne lorsqu'il débute ces travaux. Dans un long courrier adressé à William Nicholson et publié en septembre 1800 dans son journal, le jeune savant de Bristol exprime ses premières aspirations concernant la pile. Il écrit :

> « Frappé par le phénomène curieux remarqué par Messrs. Nicholson et Carlisle, à savoir, l'apparente production séparée d'oxygène et d'hydrogène à partir de fils métalliques différents, […] mes premières recherches furent menées dans le but de savoir si l'oxygène et l'hydrogène pourraient être produits séparément à partir de quantités d'eau qui ne soient pas en contact entre elles. »[68]

Il mène donc ses investigations en connectant chacune des extrémités de la pile à deux récipients séparés. La première expérience qu'il relate alors met en jeu son propre corps, dans la plus pure tradition galvanique. Davy plonge une main dans un récipient contenant de l'eau chaude et dans lequel est immergé un fil d'argent relié à l'extrémité zinc de la pile ; il plonge l'autre main dans un récipient similaire, relié à l'extrémité argent de la pile « de telle sorte que la communication entre eux soit faite à travers [s]on corps ». Davy ressent un choc et observe que le fil d'argent relié à l'extrémité zinc de la pile (qu'il nomme *zinc wire*) se calcine rapidement et libère des nuages blancs tandis que du côté du *silver wire* un gaz s'est également formé. Maintenant sa posture une demi-heure durant, le jeune savant collecte le gaz émis du côté argent, le teste avec de l'acide nitreux (composé qu'il maîtrise parfaitement depuis ses recherches pneumatiques et dont il estime qu'il permet d'identifier l'oxygène) et n'obtient aucun résultat, il suppose donc que le gaz émis n'est pas de l'oxygène ; il le soumet alors à l'inflammation dans un volume double d'air et sa contraction lui autorise à l'assimiler à de l'hydrogène presque pur. Plus tard, Davy décide de faire appel à deux assistants, les trois

---

directement la chimie pneumatique pour se consacrer à ce nouveau domaine de recherche». Fullmer (2000), p.294-295.

[67] Fullmer (2000), p.304. Voir aussi Levere T. H. (1993), *Affinity and matter: Elements of chemical Philosophy, 1800-1865*, (New York: Taylor & Francis), p. 35-36.

[68] Davy H. (1801a), « An Account of some Experiments made with the Galvanic Apparatus of Signor Volta », *JNPCA*, vol.4, p.275.

personnes s'alignent en se tenant les mains, les deux mains restées libres plongeant dans les récipients connectés à la pile. Le processus, plus lent, permet lui aussi la production d'oxygène et d'hydrogène au niveau des fils immergés. Davy remarque ensuite que la fibre musculaire, la fibre végétale vivante ou un fil humidifié permettent, eux aussi, la production de ces gaz. Puis il essaie de substituer à l'eau d'autres composés et est surpris de n'obtenir que de l'hydrogène et de l'oxygène avec de la potasse caustique sans que la potasse ne se décompose[69]. Avec l'ammoniaque caustique, il obtient un mélange de trois parties d'oxygène et de deux parties d'azote à l'extrémité zinc (dont le fil d'or qui lui est connecté et plongé dans la solution s'est corrodé) tandis qu'il obtient de l'hydrogène presque pur du côté argent. Il observe ensuite les comportements de l'acide muriatique et de l'acide nitrique. Fort de ces expériences, Davy conclut son travail en établissant un classement des conducteurs qu'il a étudiés : « A en juger par la rapidité à laquelle les gaz furent libérés, la solution de potassium semblerait être un meilleur conducteur que l'eau, l'eau un meilleur conducteur que la solution d'ammoniaque, et une solution d'ammoniaque meilleure que les trois acides minéraux. »[70] Avec Davy, la vitesse de décomposition devient un critère de bonne conduction de l'électricité.

Les recherches de Davy, jusqu'alors purement expérimentales, prennent une tournure plus théorique dès novembre suite à une expérience qu'il juge importante. En étudiant les effets décomposant de la pile lorsque celle-ci est plongée dans des atmosphères gazeuses variées, Davy prend position contre la théorie du contact défendue par Volta. Le Britannique est en effet frappé par la corrélation entre le pouvoir de décomposition et le pouvoir d'oxydation des disques de zinc par les gaz interstitiels. Il observe deux choses : le zinc s'oxyde moins vite dans le gaz nitreux que dans l'air atmosphérique, et moins vite dans l'air atmosphérique que dans l'oxygène ; et le pouvoir d'action de la pile est plus grand dans l'oxygène que dans l'air atmosphérique, et plus grand dans l'air atmosphérique que dans le gaz nitreux[71]. La gradation des « pouvoirs » décomposant de la pile et des « pouvoirs » oxydants des gaz concernés semble donc être en lien étroit et fait penser au jeune *natural philosopher* qu'un lien entre électricité et matière peut être qualifié par la pile. Plus loin, Davy écrit : « Il semble, par conséquent, raisonnable de conclure, bien qu'avec la quantité de faits connus à présent nous soyons incapables d'expliquer le mode opératoire exact, que l'oxydation du zinc dans la pile, et les changements chimiques qui lui sont connectés sont

[69] La potasse caustique est équivalente à l'hydroxyde de potassium actuel.
[70] Davy (1801a), p.281.
[71] Il est à noter également qu'il considère désormais la capacité à décomposer les corps comme un moyen de mesurer le pouvoir de la pile.

d'une manière ou d'une autre la cause des effets électriques qu'elle produit. » Davy adopte ici une position tranchée allant à l'encontre des idées de Volta concernant les causes de l'action électrique de la pile : elle est selon lui due à des changements chimiques et non, comme le pense alors le savant de Côme, au contact de métaux différents[72]. Conscient du caractère audacieux de cette idée et de l'affront fait à la théorie de Volta, Davy prévient :

> « La nature de cette communication est incompatible avec un détail des opinions qui prévalent parmi les philosophes, concernant les causes des phénomènes galvaniques : elles ont été généralement pensées comme dépendant des capacités différentes des corps à conduire le fluide électrique. »[73]

Davy parvient, grâce à cette hypothèse, à confectionner plusieurs piles nouvelles en remplaçant les métaux et l'humeur originellement employés par Volta par de nouveaux éléments. Il est particulièrement impressionné par la puissance d'une pile constituée de dix-huit paires de plaques de zinc et d'argent immergées parallèlement les unes aux autres dans un bain d'acide nitreux concentré. En testant son action, le choc qu'il reçoit engourdit ses doigts à tel point qu'il ne se risque pas à réitérer l'expérience. Or, si le même appareil est rempli d'eau, les chocs sont très difficilement perceptibles[74]. Il est donc possible de jouer sur de nombreux paramètres pour modifier l'action électrique d'une pile et Davy est particulièrement prompt à faire varier la nature du liquide plutôt que celle des plaques. En Angleterre, il n'est pas le seul à défendre l'idée d'une action chimique de la pile, elle est également soutenue très tôt par William Hyde Wollaston (1766-1828) et par Nicholson. Ce dernier estime notamment que l'existence de piles constituées d'un seul métal montre que la théorie de Volta, situant l'action électrique au contact de métaux différents, est erronée[75].

Les premières recherches sur la décomposition électrochimique se cristallisent donc en Angleterre. Les raisons en sont multiples. La première réside dans la personnalité de Volta : il est, comme beaucoup de ses contemporains, un anglophile vivace, est en relation étroite avec quelques *natural philosophers* depuis un séjour outre-manche en 1782 et il connaît bien les

[72] Davy (1801b), « Notice of some Observations on the Causes of the Galvanic Phenomena, and on certain Modes of increasing the Powers of the Galvanic Pile of Volta », *JNPCA*, vol4, p.341. Voir aussi Levere (1993), p.36.
[73] Davy (1801b), p.337.
[74] Il parvient même à ressentir un choc plus léger avec un arrangement de trois paires de plaques. Davy ne précise pas s'il s'est inspiré de la pile à auge de Cruickshank mais il paraît plus que probable qu'il le fut. Davy (1801b), p.342.
[75] Whittaker E. T. (1910), *A History of the theories of aether and electricity*, (Londres : Longmans, Green and Co.), p.76-77.

institutions dominantes. Il y a plutôt bien réussi son intégration et bénéficie régulièrement de publications aux *Philosophical Transations*. Il maintient depuis lors des contacts épistolaires avec plusieurs Britanniques. Nicholson et Volta se suivent depuis longtemps et il est plutôt logique que l'Anglais soit le premier à se pencher sur les effets de la pile. L'Italien est plus à son aise auprès des *philosophers* dont l'approche expérimentale de l'électricité est semblable à la sienne alors qu'il trouve celle des français trop empreinte de mathématiques. Il est ainsi autrement mieux intégré aux réseaux savants anglais qu'à ceux de Paris[76]. Volta n'est d'ailleurs pas très attiré par la France qu'il estime peu apte à accorder la reconnaissance aux savants étrangers[77]. Ce n'est donc pas un hasard s'il a envoyé son manuscrit à Banks plutôt qu'à l'Académie des Sciences, certes prestigieuse et plus proche géographiquement, mais scientifiquement distante de ses préoccupations. Les Anglais n'en sont pas moins influencés par les théories françaises : ils entrevoient par exemple le potentiel de la pile pour séparer les corps, dans la tradition analytique issue des écrits de Lavoisier. À ce stade, mise à part l'intuition que la décomposition des corps par l'électricité peut rendre compte de l'intimité microscopique entre matière et électricité, peu d'hypothèses sont émises. Ce sont surtout les observations qui sont échangées. Les pratiques expérimentales, telle que celles consistant à plonger les fils électriques et à recueillir les gaz de diverses manières, sont partagées et provoquent une mise en commun de l'approche de l'électrochimie. Davy en particulier s'apprête à imposer ses propres pratiques, au-delà même de l'Angleterre.

[76] Pancaldi (2003), p.160-162. Volta est par ailleurs élu membre étranger de la Royal Society en 1790 et reçoit la médaille Copley en 1794.
[77] Pancaldi (2003), p.159.

Chapitre 2- Circulation du problème au sein d'une pluralité savante.

Depuis la guerre de Succession d'Espagne (1701-1713), les instances politiques européennes avaient produit un effort diplomatique de grande envergure. L'équilibre des puissances était particulièrement recherché par la France et l'Angleterre qui cherchaient à stabiliser une Europe fragilisée par le conflit. Le souci d'apaisement légitimait alors des alliances politiques complexes. La diplomatie avait multiplié les circuits de communication non guerriers entre les peuples et avait instauré une tradition du dialogue[78]. Dans ce contexte, hors du circuit politique, plusieurs réseaux de sociabilité se développaient : « L'essor académique, le développement des réseaux de correspondance savante et des périodiques […] contribu[aient] à faire d'une Europe qui panse ses plaies et cherche à se construire un autre devenir, un espace de circulation intense et pacifié. »[79] Les clubs internationaux, l'anglophilie, la franc-maçonnerie, les Grands Tours… étaient autant de nouveaux moyens d'aller à la rencontre des cultures voisines et participaient au métissage culturel de l'Europe[80]. Au début du XIX^{e} siècle, ces pratiques sont ainsi devenue habituelle voire banale chez plusieurs savants européens aisés et proche des pouvoirs politiques.

Les relations noués entre des savants éloignés géographiquement jouent un rôle majeur dans la propagation européenne de la pile de Volta. Elles diffusent également le problème de décomposition électrochimique. C'est par les outils de sociabilité que l'instrument fait très vite le tour de l'Europe et que l'intérêt particulier pour la décomposition se cristallise en divers endroits. Ainsi, à Paris, Jena, Copenhague, Genève, Vienne, Halle, Stockholm, des piles se construisent sur le modèle suggéré à des Londoniens par un savant de Côme[81]. Si la multitude des territoires touchés est révélatrice de l'intérêt porté à l'électricité partout en Europe, les cultures locales sont néanmoins bien différentes et provoquent une diversité dans l'utilisation aussi bien que dans la compréhension de l'appareil. Les rencontres entre ces cultures locales et celles, britannique (qui impose son leadership en électrochimie) et française (qui tente de maintenir son hégémonie dans les études électriques et chimiques), apportent une grande quantité d'informations sur leurs différences méthodologiques. Chacune devient alors le terrain d'accueil de conceptions électrochimiques spécifiques. Si le concept

[78] Beaurepaire P.-Y. (2007), *Le mythe de l'Europe française au XVIII^{e} siècle. Diplomatie, culture et sociabilité au temps des Lumières*, (Paris : Autrement, collection Mémoires/Histoire), p.9-42.
[79] Beaurepaire (2007), p.43.
[80] Beaurepaire (2007), p.43-88.
[81] Pancaldi (2003), p.250.

d'ion est hautement communicable et transformable c'est en partie parce que la décomposition électrochimique s'implante dans des territoires très variés.

1- Humphry Davy : expérimentation et affinité.

L'autorité du *chemical philosopher*.

Pour comprendre la spécificité de l'approche de la décomposition électrochimique en Angleterre, il est crucial de rendre compte de la manière dont Davy appréhende le problème dans les années 1800. Suite à ses premières recherches expérimentales menées à Bristol, il devient en l'espace de dix ans l'un des chimistes les plus influents de sa génération. Son ascension, il la doit en partie à l'inscription de sa conception de l'électrochimie dans la *natural philosophy*. Son engagement dans cette approche savante conditionne les idées nouvelles, les méthodes expérimentales et les quelques concepts qu'il introduit. Si Davy est massivement publié au *Nicholson's Journal* dès ses premières expériences de décomposition, c'est parce qu'il est reconnu en tant que *natural philosopher*. Sa croyance chrétienne influence sa philosophie savante et son ambition conditionne ses rapports sociaux. Les idées d'unité de la nature et d'unité de dieu s'accordent parfaitement et conditionnent sa perception du monde. Ainsi, pour appréhender cette unité, il faut à Davy maîtriser la diversité derrière laquelle la nature se dissimule. Les méthodes de la *natural philosophy*, basées sur l'analogie, lui permettent d'appréhender le monde dans sa globalité, elles visent à comprendre l'œuvre créatrice du dieu auquel il croit ardemment. La *chemical philosophy*, dont il pose les principes en 1812, repose sur une trinité observation-analogie-expérience. Il estime que l'observation imprime à l'esprit les faits de façon précise et distincte ; que l'analogie permet de connecter ceux qui sont semblables et que l'expérience permet d'en découvrir de nouveaux. Ainsi, le progrès de la connaissance s'inscrit dans l'interconnexion de ces trois principes de telle sorte que « observation, guided by analogy, leads to experiment, and analogy, confirmed by experiment, becomes scientific truth. »[82] L'approche scientifique de Davy est donc l'appréhension de la diversité de l'univers pour en saisir la vérité. Sa philosophie chimique est une recherche des lois qui gouvernent tout changement naturel ou artificiel. Elle peut viser la compréhension des causes de l'altération de la feuille d'un arbre par l'atmosphère ou celles de

[82] Il la définissait déjà en 1799 comme régissant les lois du mouvement corpusculaire et dépendant : « de la connaissance de toutes les substances simples, de leurs attractions mutuelles et du rapport dans lequel ces attractions augmentent ou diminuent avec l'augmentation ou la diminution de la température. Une fois ces rapports établis la Chimie deviendrait une science si amplement généralisée qu'elle permettrait de faire des calculs portant sur une quelconque approche de particules. » Cité par Levere (1993), p.26.

la combustion du bois. Elle est surtout une approche scientifique globalisante qui a pour objectif de démontrer que la terre est régie par le créateur dans « the order, harmony, and intelligent design. »[83] Ainsi, les trois principes de la méthode savante de Davy qui vise à définir la terre comme substance unique est à rapprocher de la trinité chrétienne qui appréhende son dieu unique à travers trois entités égales. La philosophie chimique de Davy est donc aussi une science très ancrée dans la croyance religieuse.

Davy s'accorde parfaitement avec l'omnipotence de rigueur dans le milieu cultivé des natural philosophers. A l'âge de seize ans, il démontrait déjà un fort goût pour la connaissance encyclopédique en dressant une liste de la multitude des domaines dont il désirait acquérir la maîtrise[84]. Il ne se contente pas de renvoyer la seule image du savant mais il se fait parfois poète, penseur romantique et voyageur[85]. La démonstration d'une connaissance très large et qui ne se fixe pas de limites est un atout majeur pour qui souhaite être considéré comme *natural philosopher*. Mais ces seules qualités ne suffisent pas pour s'imposer avec une telle fulgurance comme le leader de la chimie anglaise. Davy fait preuve d'ambition, a un souci constant des mondanités et bénéficie d'un peu de chance. L'augmentation rapide de son autorité au sein de sa communauté est également due à sa nomination dans une institution prestigieuse et excellemment dotée.

Lorsque Davy débutait ses travaux voltaïques à la *Pneumatic Institution* de Bristol, la *Royal Institution* venait de se créer dans le quartier londonien de Mayfair. Sa fondation avait été motivée par l'observation que le peuple britannique n'avait qu'un accès limité aux connaissances scientifiques, ce manque devait être comblé. Benjamin Thompson, le Comte de Rumford (1753-1814), avait proposé de former dans la capitale britannique, via des souscriptions privées, une institution publique pour diffuser les connaissances concernant les « nouvelles et utiles inventions mécaniques et leurs améliorations ». En complément, il avait suggéré d'enseigner la philosophie expérimentale dans des conférences et des cours réguliers. L'objectif était de faciliter l'expansion des connaissances à un public non au fait des améliorations techniques en cours et « de faciliter les moyens de fournir confort et commodité

[83] Davy (1812), *Elements of Chemical Philosophy*, (Philadelphie : Bradford and Inskeep), p.1.
[84] Théologie, Géographie, Botanique, Pharmacologie, Nosologie, Anatomie, Chirurgie, Chimie, Logique, Anglais, Français, Latin, Grec, Italien, Espagnol, Hébreu, Physique, Mécanique, Rhétorique, Histoire et Mathématiques. Levere (1993), p.23.
[85] Sharrock R. (1962), « The Chemist and the Poet : Sir Humphry Davy and the Preface to Lyrical Ballads », *Notes and Records of the Royal Society of London*, vol.17, n°1, p.57. Lawrence C. (1990), « The Power and the Glory : Humprhy Davy and the Romanticism », in Cunningham A. et Jardine N. eds. (1990), *Romanticism and the sciences*, (Cambridge : Cambridge University Press), p.213-227. Davy J. (1839), *Memoirs of the life of Sir Humphry Davy*, (Londres: Smith Elder and Co.), p 30 et p.59-64. Davy (1830), *Consolations in travel or the last Days of a Philosopher*, (Londres : John Murray).

à la vie. »[86] Il proposait en outre que l'institution soit dotée d'une salle « qui ne sera jamais utilisée dans d'autres buts que de donner des conférences en Philosophie naturelle et en Philosophie Chimique » ainsi que d'un laboratoire complet pourvu d'instruments permettant de réaliser des expériences chimiques ou philosophiques. Lors d'un meeting tenu le 7 mars 1799, trois managers sont nommés : Rumford, Banks et Thomas Pelham (1756-1826). Les sujets proposés pour animer les conférences touchent essentiellement la vie domestique britannique et les moyens de la rendre plus confortable[87]. C'est donc l'image d'une science utile et morale qui est promue, une science ayant pour devoir de s'emparer de problèmes sociaux. Les *natural philosophers* s'estiment capables d'apporter le progrès dans les foyers du royaume, le message est entendu par les autorités et le patronage du roi est rapidement obtenu. Mais ces premiers idéaux laissent vite la place à un certain élitisme : dès le 23 janvier 1800, Rumford ajoute une nouvelle fonction à l'institution, à laquelle s'est greffé l'adjectif *Royal*. Elle doit désormais aussi inciter les classes aisées de la société à poursuivre des recherches scientifiques[88]. Dès son instauration, elle devient alors un lieu mondain où les bonnes gens de la capitale anglaise se rendent pour s'émerveiller devant les démonstrations de savants érigés en modèles. L'entrée dans l'amphithéâtre est d'ailleurs soumise à des règles strictes, elle doit notamment être accompagnée d'une recommandation délivrée par un membre de l'institution.

Au début de l'année 1801, les décisionnaires de la *Royal Institution* sont à la recherche d'un *philosopher* qui soit capable de la dynamiser, de prendre en charge une partie de son administration et qui soit prêt à y vivre. Or, il y a à la *Pneumatic Institution* de Bristol un jeune *gentleman* qui fait preuve de grandes qualités de savant et d'une grande ambition. Il s'est positionné comme l'un de ceux qui maîtrise le mieux l'objet au centre de l'attention savante ces derniers mois : la pile de Volta. Il a même porté un regard original à son étude et n'a pas été effrayé par la perspective de contredire son inventeur lui-même. En plus de ces qualités, Davy a un souci des mondanités et a su s'attirer les sympathies de gens qui comptent, à Londres notamment. Plusieurs *philosophers* comme Gregory Watt ou James Thomson avaient remarqué les premiers travaux du jeune homme et lui ont déjà rendu visite à la *Pneumatic Institution*. Lors d'un séjour à Edimbourg, Rumford ayant entendu parler de lui en bien demande à le rencontrer[89]. Il l'embauche en tant que *lecturer* assistant en chimie,

[86] Rumford le 7 février 1799, cité par Bence Jones H. (1871), *The Royal Institution, its founders and its first professors*, (Londres : Longmans, Green, and Co), p.116. La fondation de la *Royal Institution* a d'ailleurs fortement impliqué la « Société pour l'amélioration de la condition et l'augmentation du confort des pauvres », les décisions sur la politique future de l'institution sont prises lors des réunions de cette société.
[87] Bence Jones (1871), p.123-125 et p.134.
[88] Bence Jones (1871), p.148.
[89] Fullmer (2000), p.321.

directeur du laboratoire et éditeur assistant du journal de l'institution[90]. Dès le 11 mars 1801, Humphry Davy prend possession de ses locaux qu'il occupera jusqu'en 1812[91]. Il a alors carte blanche pour mener à bien ses recherches, il se consacre très majoritairement à l'électrochimie et profite des moyens considérables mis à sa disposition par sa nouvelle institution. À partir de cette date, il devient une figure culturelle incontournable à Londres. La *Royal Institution* et Davy deviennent indissociables : la mondanité de la première et la superbe du second s'engendrent mutuellement[92]. La grande liberté de recherche et le renom acquis permettent à Davy de développer une approche de la chimie qui lui est propre et qui influe au-delà même de la capitale britannique.

L'électrochimie de Davy.

Dans ses premiers travaux, Davy avait montré un goût certain pour la spéculation mais s'était attiré quelques antipathies. Comprenant vite que la fougue romantique qui l'animait n'était pas du gout des élites londoniennes et se persuadant peu à peu de la non-pertinence de la philosophie germanique, il avait alors choisi de s'adonner à l'expérimentation chimique[93]. Dès lors, son obsession était de mettre en concordance les faits observables au laboratoire de Bristol avec les idées sur la force et la matière émises par Isaac Newton (1643-1727). Il place désormais l'expérience avant la théorie et met à profit son talent de praticien pour dévoiler les forces cachées qui régissent les lois de la nature : « I began the pursuit of chemistry by speculations and theories: more mature reflection convinced me of my errors, and of the limitation of our powers,–the dangers of false generalization, and the difficulty of forming trues ones. »[94] La pile de Volta avait ainsi été une révélation pour lui et l'analyse des corps par son pouvoir électrique une pratique systématique[95]. Cette inclination forte à se conformer aux seuls faits allait conditionner son approche résolument expérimentale de la chimie.

[90] Bence Jones (1871), p.322.

[91] A cette date, il se marie avec Jane Apreece, une riche héritière dont la fortune lui permet de se libérer de la charge enseignante de la *Royal Institution*. Entre la fin 1813 et le milieu de l'année 1815, il voyage avec elle et son jeune assistant Faraday à travers l'Europe. A leur retour, Davy continue à fréquenter assidument l'institution tandis que Faraday retrouve son poste d'assistant. Bence Jones (1871), p.387-389. Knight D. (1998), *Davy science and power*, (Cambridge : Cambridge University Press), p.89-90.

[92] Knight (1998), p.50-51.

[93] Levere (1993), p.27-34.

[94] Cité par John Davy (1839), p.54.

[95] Un bon résumé de sa personnalité est donné par Levere (1993), p.35 : « les idées de Davy étaient composées à cette époque […] du Newtonianisme (ses théories de la matière et de la théologie naturelle), d'une insatisfaction des Éléments de Lavoisier, et de l'ambition sans limite de la jeunesse. […] Cet amalgame était, en 1800, le Davy fondamental. Son activité incessante ne se satisfaisait pas de la simple critique ; il devait agir. »

En 1806, la *Royal Society* propose à Davy, devenu une sommité de la science de son pays et dont l'influence commence à grandir sur le continent, de présenter ses recherches lors de la traditionnelle *Bakerian Lecture*. Créée une trentaine d'années auparavant, cette conférence prestigieuse offre la possibilité à un savant reconnu d'exposer de nouveaux travaux à ses pairs[96]. Lors des travaux préparatoires à sa conférence, Davy envisage d'éclaircir la multitude des données électrochimiques obtenues par l'expérience :

> « Les effets chimiques produits par l'électricité ont, depuis quelques temps, été l'objet d'une attention particulière chez les philosophes ; mais la nouveauté des phénomènes, le besoin d'analogie avec les faits connus, et la discordance apparente entre certains résultats, ont entraîné cette investigation dans une grande obscurité. »[97]

Il se pose d'abord la question du mode de déplacement des parties décomposées pendant l'action, parfois longue, de la pile électrique. Il imagine qu'un corps en décomposition subit un transfert d'un pôle à l'autre et qu'il est probablement gêné par l'épaisseur de la couche d'eau à traverser. Le dispositif qu'il met en œuvre pour vérifier son hypothèse est le suivant : deux tubes séparés sont reliés par un morceau d'amiante (faisant office de pont salin), un des tubes contient de l'eau distillée dans laquelle est plongé un fil métallique relié à l'extrémité positive d'une pile, tandis qu'un fil relié à l'extrémité négative plonge dans le second tube, rempli d'une solution de sulfate de potasse ; les deux fils sont séparés d'un pouce. Au bout de cinq minutes, Davy identifie de l'acide sulfurique « en quantité suffisante pour être remarqué ». Cette expérience témoin n'a d'autre but que de mettre en valeur une seconde au cours de laquelle il place un récipient rempli d'eau entre les deux tubes ; l'agencement est désormais long de huit pouces. Il observe que dans ces conditions, l'acide sulfurique n'est détectable qu'après quatorze heures. Fort de ce constat, il envisage de suivre le parcours des composés formés par la décomposition grâce à des indicateurs colorés. Son objectif est de repérer les endroits du circuit où se forment les acides et les bases décomposés par l'action électrique. Il réalise un montage analogue au précédent mais place de la teinture de tournesol dans le récipient intermédiaire, il positionne également des morceaux de papier tournesol sur les éléments d'amiante qui constituent le pont salin. Il

[96] Davy aura d'ailleurs l'occasion de l'animer à de nombreuses reprises : six fois au total (de 1806 à 1811 puis en 1826).
[97] Davy (1807), « The Bakerian Lecture, on some chemical Agencies of Electricity », *PTRS*, vol.97, p.1.

électrifie alors négativement la solution de sulfate de potasse et s'attend à voir rougir les morceaux de papier tournesol qu'il a déposé le long du pont d'amiante. Mais il est surpris d'observer que la coloration intervient d'abord en surface de la solution située du côté du pôle positif de sa batterie voltaïque[98]. En réalisant l'expérience symétrique, c'est-à-dire en électrifiant positivement la solution saline et négativement l'eau distillée (tout en changeant d'indicateur, remplaçant le papier tournesol par du papier curcuma), Davy observe un phénomène similaire. Les expériences lui suggèrent alors une hypothèse importante qu'il s'attache à vérifier par la suite : il pense que la force chimique reliant les acides et les alcalins décomposés a pu empêcher leur combinaison avec les indicateurs végétaux. Si les indicateurs n'ont pas changé de couleur, c'est probablement que leur affinité chimique avec les acides et les bases est moins forte que celle qui agit entre ces deux types de substance. L'obtention d'un changement de couleur aux pôles pourrait donc être une conséquence de la rupture d'affinité entre bases et acides dans cette région du circuit. Pour rendre compte de ses expériences, Davy doit donc s'interroger sur l'affinité des corps entre eux car l'explication de la décomposition des substances réside peut-être dans l'annihilation de l'affinité par la force électrique[99].

Pour affirmer l'hypothèse d'un lien irréfutable entre l'action électrique de la pile et l'affinité des corps, Davy envisage de multiplier les exemples de décomposition. Dans son laboratoire, il décompose l'eau, les sulfates, le basalte, la zéolite, le lépidolite, la lave de l'Etna, les nitrates, les sels muriatiques, les solutions d'acides minéraux, les solutions métalliques, les solutions de sels forts et saturés…[100] Les corps décomposés par l'action électrique sont systématiquement identifiés et lui permettent d'avoir une idée précise de la nature des composés dont ils sont issus. L'analyse systématique de la multitude des composés à sa disposition lui permettra d'ailleurs d'isoler consécutivement le potassium, le sodium, le baryum, le strontium, le lithium, le magnésium et le calcium dans les mois suivants[101]. Davy cherche ensuite à savoir si des substances connues comme ayant de fortes affinités entre elles

[98] Fullmer pense que l'emploi par Davy du terme « batterie » pour désigner son arrangement de paires de plaques est significatif de sa propension à rapprocher l'électricité galvanique et l'électricité statique. En effet, depuis le XVIIIe siècle, le mot est utilisé pour désigner un assemblage de bouteilles de Leyde, connues pour délivrer des chocs violents. Fullmer (2000), p.310. Darrigol (2000), p.2.

[99] Davy (1807), p.20-23.

[100] Davy (1807), p.13-19.

[101] Il fait part de l'isolation du potassium et du sodium en 1807 : Davy (1808a), « The Bakerian Lecture, on Some New Phenomena of chemical Changes produced by Electricity, articularly the Decomposition of the fixed Alkalies, and the Exhibition of the new substances which constitute their bases; and on the general Nature of alkaline Bodies », *PTRS*, vol.98, voir en particulier p.31-34. Le baryum, le calcium, le strontium, le magnésium et le lithium sont quant à eux isolés en 1808, suite à un échange de techniques avec Berzelius. Jorpes J. E. (1970), *Jac. Berzelius : his Life and Work*, (Uppsala : Almqvist & Wiksell) p.24-25.

(autrement plus forte que celles entre l'acide sulfurique et le tournesol ou entre la potasse et le curcuma) peuvent subir la même annihilation dans leur combinaison que celle qu'il a supposée précédemment. Il explique : « c'est immédiatement devenu un objet d'investigation, de savoir si elles passent [les substances acides et alcalines] à travers un milieu chimique, ayant de plus fortes attractions chimiques envers elles »[102]. Davy intercale donc, entre les deux tubes, diverses solutions pour tester leur pouvoir d'affinité avec les sels décomposés : si l'indicateur coloré dissous dans le tube opposé au sel étudié ne vire pas, alors, ce sel et la solution intermédiaire ont une affinité plus forte que le pouvoir décomposant de l'électricité fournie par la pile. Davy teste ainsi plusieurs composés : des solutions d'ammoniaque, de chaux (« lime »), de potasse et de soude. A chaque fois, il observe un changement de teinte du papier tournesol au tube opposé, ressent une aigreur de la solution qu'il renferme, et remarque qu'elle précipite le nitrate de baryte (toutes ces observations justifient selon lui la présence d'acide). Il tente l'expérience avec plusieurs autres sels à décomposer auxquels il fait traverser des milieux variés et obtient enfin un résultat nouveau. Lorsqu'il tente de faire traverser de l'acide sulfurique à travers des solutions saturées de barytes, il remarque que le tube opposé ne présente pas de changement de couleur. De plus, dans le récipient intermédiaire, il s'est formé en quantité importante du sulfate de baryte tandis qu'une couche de carbonate de baryte s'est formée à la surface. Il existe donc des degrés différents dans la combinaison des corps et ces degrés peuvent être mis en évidence par l'action de la pile électrique. Selon Davy qui garde néanmoins une certaine prudence, ces expériences confirment son intuition selon laquelle l'affinité chimique et l'électricité voltaïque sont du même ordre.

Davy, fidèle à sa méthode de multiplication des expériences sur de nombreux composés, a pour objectif de comprendre quels corps sont les plus aptes à se combiner avec d'autres et dans quelle mesure l'électricité influe sur ces combinaisons. Il remarque que le zinc, s'il est porté à l'état électrique négatif, ne se combine pas avec l'oxygène (il est pourtant considéré comme un des métaux les plus oxydables). *A contrario*, l'argent, peu oxydable, se combine aisément avec l'oxygène lorsqu'il est porté à l'état positif. Il en vient à conclure que l'affinité entre deux corps peut être modifiée par l'énergie électrique qui est conférée à l'un d'eux. Pour autant, Davy ne se prononcer ni sur la manière dont les corps portent l'électricité ni sur les raisons ou la nature du phénomène :

[102] Davy (1807), p.24.

> « In the present state of our knowledge, it would be useless to attempt to speculate on the remote cause of the electrical energy, or the reason why different bodies, after being brought into contact, should be found differently electrified ; its relation to chemical affinity is, however, sufficiently evident. »[103]

La conception des rapports entre matière et électricité chez Davy repose donc essentiellement sur sa redéfinition de l'affinité chimique. Celle-ci était jusqu'alors largement acceptée en Angleterre comme une conséquence des attractions de Newton, quelques-uns estiment même que les forces qui lient les composés chimiques sont gravitationnelles[104]. C'est l'intérêt pour la combinaison des corps, accessible par l'expérience, qui l'anime ; bien plus en tout cas que leur état dont la définition repose nécessairement sur des spéculations. Néanmoins, Davy émet une hypothèse sur la combinaison fondée sur l'analogie entre les corps macroscopiques et microscopiques. Il considère que si deux particules différentes se combinent, elles conservent leurs états d'énergie respectifs comme c'est le cas pour deux plaques de Beccaria. Les particules (dans leur définition newtonienne) peuvent donc être chargées d'électricité et leur agencement est une conséquence directe de leur état électrique[105]. Davy n'est pas plus loquace quant à la nature de ces particules et il s'agit pour lui d'hypothèses difficilement vérifiables.

Depuis 1803, Davy emploie la même batterie pour ses recherches et pour ses démonstrations publiques. A l'été 1808, elle commence à montrer de sérieux signes de faiblesse. Le 30 juin, il annonce devant la *Royal Society* que son pouvoir électrique est presque épuisé[106]. Le 11 juillet 1808, Davy propose aux managers de la *Royal Institution* de réunir des fonds pour permettre la construction d'une grande batterie afin de poursuivre son ambition analytique. Mais, en grande partie à cause du salaire qui lui est accordé pour ses conférences, la situation financière de l'institution est critique. Celle-ci ne peut se permettre

[103] Davy (1807), p.39.
[104] Fullmer (2000), p.51.
[105] Une plaque de Beccaria, du nom de Giovanni Battista Beccaria, est inspirée de la « fulminating pane » de Franklin (conçue comme une bouteille de Leyde aplatie). Il s'agit d'un carreau de verre sur lequel est appliquée une fine couche d'un métal par l'intermédiaire de laquelle la plaque est chargée d'électricité. Deux plaques de Beccaria chargées l'une positivement, l'autre négativement, adhèrent fortement et conservent leurs charges respectives lorsqu'elles sont séparées. Davy (1807), p.40-42.
[106] Davy (1808b), « Electro-Chemical Researches, in the Decomposition of the Earths ; with Observations on the Metals obtained from the alkaline Earths, and on the Amalgam procured from Ammonia », *PTRS*, vol.98, p.337-341. Unwin P. et R. (2007), « 'A devotion to the experimental sciences and arts': the subscription to the great battery at the Royal Institution 1808-9 », *The British Journal for the History of Science*, vol.40, n°2, p.181-203., p.182.

de lever, seule, les fonds nécessaires d'autant qu'elle vient de faire construire dans ses sous-sols une batterie de 500 paires de plaques. Mais cette dernière donne des résultats peu satisfaisants et Davy songe alors à faire appel à des souscripteurs suffisamment « éclairés » afin d'en construire une plus grande encore[107]. Pour inciter cette souscription, Davy fait valoir le fait que d'autres pays, concurrents en matière de chimie, dépensent beaucoup pour accomplir de tels projets. Davy fait ici très probablement référence à l'Ecole Polytechnique qui, avec le soutien moral et financier de Napoléon, a pour ambition de se doter d'une grande batterie. Les premières investigations faites avec les batteries ont eu lieu en Angleterre et ce serait un déshonneur de les voir se développer à l'étranger malgré les richesses du pays[108]. La concurrence entre les deux pays est rude et attisée par le contexte politique tendu. La Royal Institution trouve rapidement des souscripteurs et une grande batterie est alors construite puis installée dans les sous-sols de la *Royal Institution*, elle est constituée de :

> « 200 instruments, connected together in regular order, each composed of ten double plates, arranged in cells of porcelain, and containing in each plate thirty-two square inches ; so that the whole number of double plates is 2,000, and the whole surface 128,000 square inches. This battery was charged with sixty parts water and one part of nitric acid. It gave a spark from charcoal points through four inches of air. »[109]

La taille est perçue comme gage de puissances électrique et nationale, elle répond à la volonté de démonstration d'un dynamisme et d'un *leadership* savants de la *Royal Institution* sur l'Europe. La construction de la batterie débute en 1809 dans le laboratoire et elle est alors largement utilisée par Davy, les visiteurs de la *Royal Institution* en profitent également comme Wollaston, Henry Cavendish (1731-1810) ou Charles Blagden (1748-1820).[110]

[107] Unwin (2007), p.182-183.
[108] Bence Jones (1871), p.356. La batterie de l'École Polytechnique est une pile à auges composée de 600 plaques de cuivre et de zinc de neuf décimètres carrés, pesant respectivement un et trois kilogrammes. Les auges sont remplies d'un mélange d'eau et de liqueur acide. Louis Gay-Lussac (1778-1850) et Louis Thénard (1777-1857) qui sont les principaux bénéficiaires de l'instrument constatent qu'il n'est pas un meilleur outil d'analyse que les batteries plus modestes. Les travaux qu'ils publient alors sont, sous couvert de l'emploi de la grande pile, des investigations menées depuis quelques années déjà. Gay-Lussac L. et Thénard L. (1811), *Recherches physico-chimiques*, vol.1, (Paris : Deterville), p.1-7.
[109] Bence Jones (1871), p.356-357.
[110] Unwin (2007), p.200.

Conceptions de la matière et de l'électricité de Davy

Lorsque Davy commence ses investigations électrochimiques, il y a déjà plus d'un siècle que Newton a expliqué l'attraction des corps entre eux par une force universelle[111]. Dans la *31^e Query* de son *Opticks*, ce dernier écrivait :

> « I wish we could derive the rest of the phenomena of nature by the same kind of reasoning from mechanical principles ; for I am induced by many reasons to suspect that they may all depend upon certain forces by which the particles of bodies, by some causes hitherto unknown, are either mutually impelled towards each other, and cohere in regular figures, or are repelled and receded from each other. »[112]

Pour Newton, les corps sont tous constitués de particules identiques, présentes partout dans l'univers et capables d'interagir entre elles grâce à la force de gravitation universelle. Au début du XIX^e siècle, l'œuvre de Newton reste d'actualité. Davy y voue une grande admiration. Dès son plus jeune âge, il notait compulsivement la *31^e Query* dans les pages de plusieurs cahiers de notes et ambitionnait de devenir l'égal de Newton dans le domaine de la chimie. Pour appliquer les principes newtonniens aux idées chimiques, il met à contribution deux concepts : ceux de force et de corpuscularisme.

Davy est par ailleurs familier des travaux de Lavoisier envers lesquels il développe un scepticisme. Il est gêné par sa table des éléments, s'oppose à son dualisme et a une conception plus affirmée de l'affinité chimique[113]. Il attaque en particulier la théorie lavoisienne des acides et des sels qui stipule qu'il ne peut exister que des oxacides ; lui est au contraire convaincu de l'existence d'hydracides[114].

Davy est en conséquence plus enclin à porter son attention sur les forces qui régissent la cohésion de la matière plutôt que sur les corps qui la compose[115]. L'atomisme duquel il se revendique est celui de Roger Joseph Boscovich (1711-1787) : les atomes y sont de simples

[111] Knight (1998), p.57.
[112] Newton (1730), *Opticks or a Treatise of the Reflections, Refractions, Inflections and Colours of Light*, 4e edition, (Londres : William Innys), p.350-382. Levere (1993), p.27.
[113] Knight (1998), p.80-87 et Levere (1993), p.26.
[114] Les oxacides sont définis comme la combinaison d'un « radical » et d'oxygène tandis. L'idée d'hydracides permet d'envisager l'association des radicaux avec de l'hydrogène. Bensaude-Vincent et Stengers (2001), p.146.
[115] Knight (1998), p.75-80.

centres de force, n'ayant ni masse ni dimension[116]. Ces atomes, tous identiques, s'associent de manière spécifique pour former les différents éléments chimiques. Ainsi, chacun d'entre eux à des propriétés propres, conséquentes de l'agencement de leurs atomes. Davy exprime cette idée en 1815 afin de se démarquer de ses compatriotes et de proposer une vision universaliste plus concordante avec ses principes religieux[117]. Car quelques *philosophers* gagnent en influence et imposent une vision de la matière différente de celle de Davy. L'appréciation par Davy de la doctrine atomique qui émerge sous la plume de Dalton et de Wollaston en ce début de siècle est d'un intérêt majeur dans l'histoire du concept d'ion : elle la conditionne. Les discussions historiographiques sur l'atomisme se concentrent traditionnellement sur la manière dont il fut appréhendé par les organiciens. Or, Faraday que j'évoquerai plus loin est amplement influencé par la conception de la matière de Davy et exprime un refus de l'atomisme, ce alors même qu'il introduit le mot « ion ». L'atomisme refusé par Faraday est celui envers lequel Davy est déjà sceptique. Lorsqu'en 1803, par l'entremise probable de Davy, la *Royal Institution* invite John Dalton à donner une conférence, celui-ci choisit d'y exposer ses idées sur les atomes. Davy fait donc partie des premiers Britanniques à prendre connaissance des travaux du *philosopher* de Manchester. Mais la théorie de ce dernier est de nature à heurter l'universalisme de Davy. Car, au corpuscularisme newtonien, il substitue une vision plus complexe des corps élémentaires qui constituent la matière. Selon Dalton en effet, chaque élément est composé d'atomes distincts les uns des autres. Une trentaine de particules différentes et irréductibles sont ainsi exposées. Pour Davy, les travaux de Dalton sont trop hypothétiques pour être intéressants. Il n'accorde donc pas une grande importance à son hypothèse d'autant qu'il estime que les mêmes idées ont été développées William Higgins (1762-1825) en 1789[118].

Des années plus tard, Davy reste peu convaincu par le nouvel atomisme. En 1826, en tant que président de la *Royal Society*, Davy remet la *Royal Medal* à Dalton et prononce un discours qui cache difficilement le manque d'admiration qu'il lui porte. Pour autant, il permet à Dalton, Wollaston et Thomas Thomson (1773-1852) de présenter plusieurs mémoires devant la *Royal Society* alors qu'il en devient secrétaire en 1807 puis président en 1820. En outre, d'une manière assez similaire à celle de Wollaston qui introduit la notion d'équivalents,

[116] Roger Joseph Boscovich (1922), *A Theory of Natural Philosophy*, (Chicago et Londres : Open Court Publishing Company). L'original est Boscovich (1763), *Theoria philosophiae naturalis redacta ad unicam legem virium in natura existentium*, (Venise : Ex Typographia Remondiniana).

[117] Blondel C. (1982), *A.-M. Ampère et la création de l'électrodynamique (1820-1827)*, (Paris : Bibliothèque Nationale), p.39.

[118] Davy H. (1811), « The Bakerian Lecture. On some of the Combinations of Oxymuriatic Gas and Oxygene, and on the chemical Relations of these Principles, to inflammable Bodies », *PTRS*, vol.101, p.15-17 (note).

Davy ne souhaite pas employer les poids atomiques et préfère leur substituer des « nombres ». Mais si les deux hommes s'accordent sur un refus de l'atomisme chimique, leurs motivations divergent : Wollaston emploie les équivalents par souci d'empirisme tandis que Davy a une conception bien arrêtée de la matière, plus philosophique et plus globalisante.

Il est peu aisé de connaître les positions de Davy sur la manière dont il conçoit l'électricité. Cependant, des éléments de contexte ainsi que des textes ultérieurs aux années 1800 permettent d'émettre quelques hypothèses. Depuis les travaux électriques de Benjamin Franklin (1706-1790), il s'était largement répandu en Angleterre la conviction que l'électricité ne se crée pas d'elle-même, qu'elle est simplement transmise d'un corps à l'autre et qu'elle est un fluide unique. Ce point de vue s'était notamment imposé depuis des expériences célèbres de transmission de l'électricité par trois opérateurs, l'idée avait servi à expliquer la contradiction qu'apportait la bouteille de Leyde à une conception universaliste de l'électricité. Une bouteille de Leyde semblait en effet contenir deux fluides électriques bien différents. Franklin avait alors affirmé que c'était l'état électrique des deux surfaces qui était différent : pour l'une le fluide est positif, pour l'autre il est négatif. Par ailleurs, il avait introduit les idées d'attraction et de répulsion entre les deux états, sa théorie avait alors été perçue comme concurrente de celle de l'abbé Nollet (1700-1770)[119].

La réception des idées de Franklin allait s'avérer la source de bien des incompréhensions entre Britanniques et continentaux concernant l'interprétation de la décomposition électrochimique. Les premiers conservent en effet l'unité de l'électricité qui s'accorde bien avec les idéaux universels de la *natural philosophy* et les idées de Newton, les seconds portent essentiellement leur attention sur les attractions et répulsions (dont les recherches de Franz Aepinus (1724-1802) et de Charles-Augustin Coulomb (1736-1806) confirment la pertinence) et s'attachent ainsi à une dualité de l'électricité. L'empreinte unitaire dans l'Angleterre de 1800 se manifeste notamment dans les écrits de Nicholson. D'abord agnostique quant à la définition de l'électricité comme un ou deux fluides[120], il se positionne en faveur des attractions de Franklin lorsqu'il conclut de ses observations sur la pile que l'extrémité zinc est dans un état électrique positif tandis que l'extrémité argent est négative. Le contexte dans lequel évolue Davy est donc celui d'une approche frankliniste de l'électricité qui stipule qu'elle est un fluide capable d'être transféré d'un corps à l'autre. Il

[119] Heilbron J. L. (1982), *Elements of early modern physics*, (Berkeley, Los Angeles : University of California Press), p.195-196. Sur la dualité face à l'unité de l'électricité voir également p.213-218.
[120] Heilbron (1982), p.216.

leur confère des états différents et se manifeste par des attractions et des répulsions de telle sorte que les corps ayant perdu du fluide sont attirés par ceux qui en ont gagné. En 1811, Davy dévoile son attachement à l'idée d'un fluide unique :

> « The terms, *negative* and *positive* electricity, have been […] adopted, on the idea, that the phænomena depend upon a peculiar subtile fluid, which becomes in excess in the vitreous, and deficient in the resinous bodies ; and which is conceived by its motion and transfer, to produce the electrical phænomena. »[121]

Davy, qu'il s'agisse de ses conceptions sur la matière ou sur l'électricité a donc une tendance universaliste. Il se satisfait ainsi pleinement des théories de Newton et de Franklin qui flattent son monothéisme. Pour révéler l'unité de l'univers, il lui paraît pertinent d'établir un lien entre matière et électricité. Les moyens d'analyse que fournit la pile de Volta lui permettent de réaliser cette unification en renouvelant le concept d'affinité chimique, jusqu'alors pensé par ses contemporains comme gravitationnel.

2- Berzelius : les corps électropositifs et électronégatifs et la théorie dualiste.

Début des travaux de décomposition par Berzelius.

De manière concomittante à Davy, un jeune savant suédois du nom de Jöns Jacob Berzelius (1779-1848) mène d'importantes investigations sur la décomposition électrochimique. Sa volumineuse contribution et l'autorité qu'il acquiert peu à peu en font un acteur majeur de l'électrochimie du début du siècle. Pendant ses études, réalisées auprès d'Anders Gustaf Ekeberg (1767-1813) et de Per Afzelius (1760-1843), il s'imprègne largement de la théorie de Lavoisier[122]. Lors de la préparation de sa thèse en médecine, il expérimente sur l'oxyde nitreux, comme l'avait fait Davy[123]. Dès 1800, Berzelius assiste à une démonstration de la pile de Volta, il décide alors de confectionner son propre instrument : un empilement de 60 paires de pièces en zinc et en cuivre. Il l'emploie à étudier les effets électriques sur des patients atteints de divers troubles (paralysies, ulcères, danses de Saint-Guy) et valide une thèse sur le sujet en 1802. Après une courte carrière de médecin dans les îles suédoises des environs de Stockholm, il obtient un poste d'assistant auprès du

[121] Davy (1812), p.71.
[122] Ekeberg et Afzelius ont en effet implanté les idées lavoisienne à Uppsala en 1795. Jorpes (1970), p.51.
[123] Jorpes (1970), p.17-19.

professeur de médecine et de pharmacie de l'école de chirurgie de Stockholm. Il est alors logé chez un propriétaire minier du nom de Wilhelm Hisinger (1766-1852) avec qui il publie ses premiers travaux de décomposition électrochimique écrits en 1803 et traduits en français l'année suivante[124]. Les deux hommes y font part de la décomposition de plusieurs dérivés d'ammoniaque et isolent un nouvel élément, le cérium.

Peu après ces premiers travaux, le gouvernement suédois ordonne une réforme de la pharmacopée du pays. Fort de ses connaissances en chimie médicale et doué d'une grande capacité de travail, Berzelius décide de s'atteler à cette tâche et ressent un besoin urgent de revoir la nomenclature chimique[125]. C'est le début pour lui d'une grande entreprise de classification des substances qui s'engage avec la publication d'un essai sur la nomenclature chimique en octobre 1811[126]. Dans ce travail, il opère d'abord une distinction entre substances impondérables (électricité, lumière, chaleur et magnétisme) et substances pondérables « qui obéissent à la loi de la gravitation ». Mais si Berzelius établit une distinction claire entre matière et électricité basée sur le critère de pondérabilité, il considère néanmoins qu'elles interagissent ensemble lors de la combinaison des corps entre eux et que la charge électrique des corps conditionne la manière dont ils se lient. Poursuivant sa démarche classificatoire, Berzelius décide de diviser la catégorie des substances pondérables en deux. Il qualifie d'électropositives celles qui sont attirées par le pôle positif des piles, et d'électronégatives celles qui se rangent autour du pôle négatif[127]. En introduisant les deux termes, il catégorise, selon le critère d'attraction électrique, des corps qui ont des rapports à l'électricité semblable. L'attraction d'un corps quelconque par le pôle négatif est nécessairement accompagnée de celle d'un second au pôle positif[128]. La conception des corps électropositifs et électronégatifs à ce stade reste assez superficielle, ils n'existent que par leur capacité à produire une classification utile.

[124] Hisinger et Berzelius (1804), « Expériences galvaniques », *Annales de Chimie*, vol.51, p.167. L'original est publié en 1803 au *Neues allgemeines Journal der Chemie*, vol.1, p.115-149 sous le titre « versuche betreffend die wirkung der elektrischen saule auf salze und auf einige von ihren basen ».

[125] Russell C. A. (1963), « The electrochemical Theory of Berzelius », *Annals of Science*, vol.19, n°2, p.124.

[126] Berzelius (1811b), « Essai sur la nomenclature chimique », *Journal de physique de chimie et d'histoire naturelle*, vol.73, p.253.

[127] Berzelius (1811b), p.257. Il introduit ces nouveaux termes en septembre. Berzelius (1811a), « Suite des expériences sur les proportions déterminées, d'après lesquelles les élemens de la nature inorganique s'unissent », *ACP*, vol.79, p.233. Deux ans plus tard Berzelius inverse le sens de l'échelle d'électronégativité des substances considérant, comme Davy, que l'électricité négative libère l'oxygène pour ensuite lui exercer une force répulsive. Russell (1963), p.128.

[128] Berzelius (1811b), p.277-286.

Berzelius prend contact avec Davy

Dans la Suède savante du début du XIX^e^ siècle, il existe une forte tendance à l'anglophilie[129]. La pensée savante suédoise, tout en étant ancrée dans sa culture propre et influencée par le rationalisme français, développe une attraction pour les productions intellectuelles britanniques. Les Suédois s'intéressent donc particulièrement à la *Bakerian Lecture* de 1806. Berzelius écrit à Johan Gottlieb Gahn sur le sujet puis il fait ensuite part à son ami Hisinger de la grande admiration que les travaux de Davy lui inspirent[130]. L'échange n'est pas unilatéral car Davy connait les travaux de 1803 de Berzelius et Hisinger. La diffusion des journaux savants joue donc pour Davy et Berzelius un rôle majeur dans la prise de connaissance de leurs recherches respectives. Ils sont très tôt au courant de leurs techniques expérimentales et de leurs hypothèses. Le souci de sociabilité est tel et les préoccupations sont si proches chez ces deux savants ambitieux qu'ils établissent une relation épistolaire à partir de 1808. Ils communiquent alors régulièrement leurs travaux hors du circuit éditorial. À ce stade, leur intérêt commun pour l'expérimentation et pour le potentiel qu'en offre la décomposition électrochimique est largement dominant. Mais l'émulation entre les deux hommes, qui forge un socle commun à leur électrochimie, se change parfois en une concurrence qui entraîne de profondes divergences. Entamée par Berzelius, la correspondance, tumultueuse parfois, durera jusqu'en 1825. Ce sont les courriers échangés sur la période 1808-1813 qui sont les plus porteurs d'information, ils dévoilent certaines causes de la scission entre les électrochimies britannique et continentale.

L'évènement qui précipite la scission déjà entamée entre les deux leaders de l'électrochimie n'est pas scientifique mais relationnel. En effet, la fraternité qui lie Davy et Berzelius ne survit pas à leur rencontre[131]. Après une controverse animée sur la nature du chlore, Berzelius est invité à se rendre à Paris par son ami Claude-Louis Berthollet (1748-1822) avec qui il entretient également une correspondance soutenue. Mais le contexte politique fait capoter le projet : en 1812, la tension monte entre Napoléon et le tsar Alexandre

[129] Heilbron (1982), p.117-118. Un exemple parmi d'autres est la structuration de l'académie des sciences de Stockholm sur le modèle de la *Royal Society*. Sur l'anglomanie européenne en général et son influence particulière sur la franc-maçonnerie, voir Beaurepaire (2007), p.53-67.

[130] Söderbaum H. G. (1922), *Jac. Berzelius Bref*, vol.9 : correspondance avec Johan Gottlieb Gahn, (Uppsala : Almqvist & Wiksells), p.207. Lettres n° 7 et 8 datées du 6 et du 29 mars 1808. Söderbaum (1921), vol.8 : correspondance avec Wilhelm Hisinger, p.98. Lettre n° 14 datée du 9 novembre 1809. Plus tard, Berzelius l'encensera et le considèrera comme « l'un des meilleurs mémoires à avoir jamais enrichi la théorie de la chimie ». Levere (1993), p.37.

[131] Davy aime à penser qu'ils sont membres de la même famille—celle de la science—. Söderbaum (1912), vol.2 : correspondance avec Humphry Davy, p.30-31 (lettre de Davy du 25 juillet 1812). Davy s'est rendu en Écosse, probablement pour y voir Jane Apreece, quelques jours à peine après l'arrivée de Berzelius à Londres. Söderbaum (1912), vol.1 : correspondance avec Claude-Louis Berthollet, p.42.

1er de Russie au sujet du blocus continental imposé au Royaume-Uni. Or, voilà un peu plus de deux ans que la Suède et l'Empire napoléonien ont signé le traité de Paris qui officialise le blocus continental par le royaume scandinave. Lorsque la campagne de Russie est entamée, Bernadotte, ancien maréchal de Napoléon et nouvellement élu prince héritier de Suède, décide de ne pas s'y engager. La Sixième Coalition (réunissant la Russie, le Royaume-Uni, la Suède ainsi que l'Autriche, la Prusse et le Portugal) s'oppose alors à l'Empire français. Sur le terrain militaire, le conflit conduit à plusieurs campagnes guerrières lourdes en pertes humaines ; sur le terrain politique, il aboutit au congrès de Vienne ; sur le plan de la relation entre les peuples, il installe des rancœurs durables[132]. À son échelle et malgré les efforts de Berthollet pour lui obtenir un passeport français, Berzelius, ne peut raisonnablement pas se rendre en territoire ennemi[133]. Il change alors ses plans et décide de se rendre en Angleterre où il passe l'été et une partie de l'automne 1812 (de la fin juin au mois de novembre). Là-bas, il en profite pour se procurer du matériel et des produits chimiques destinés à fournir son laboratoire, il est d'ailleurs étonné de la facilité avec laquelle il parvient à dénicher du potassium et du sodium purs. Il prend contact avec plusieurs *natural philosophers*, se lie d'amitié avec le médecin d'origine suisse Alexandre Marcet et rencontre finalement Humhry Davy. Berzelius est particulièrement surpris par le statut social du Londonien ainsi que par son salaire élevé et par ses fiançailles avec la riche Jane Apreece (1780-1855). Il en vient à se demander s'il ne s'est pas trompé sur son compte et s'il n'y aurait pas « another Sir Humphry besides the chemist. »[134] Les deux hommes n'auront pas l'occasion de se voir longtemps car Davy doit se rendre à Edinbourg pour soigner son réseau et rendre visite à sa fiancée. Il ne se rend pas compte de l'image superficielle qu'il renvoie au suédois et se contente de lui faire remarquer qu'ils ne se sont pas beaucoup parlé[135].

Berzelius se démarque de Davy.

À son retour en Suède, Berzelius est bien décidé à montrer à Davy que leurs approches savantes sont différentes. Il en saisit l'opportunité lorsque l'anglais lui fait parvenir le manuscrit d'un ouvrage important, *Elements of Chemical Philosophy*, qui synthétise dix

[132] Lerdrup-Bourgois E. (2005), « Napoléon et le Nord. Le Danemark-Norvège et la Suède dans la politique extérieure française, 1799-1814 », in Lentz T. ed. (2005), *Napoléon et l'Europe. Regards sur une politique*, (Paris : Fayard), p.348-358.
[133] Söderbaum (1912), vol.1, p.36-40.
[134] Bernhard C. G. (1992), « Berzelius as a European Traveler », in Melhado E. M. et Frängsmyr T. eds. (1992), *Enlightenment Science in the Romantic Era: The Chemistry of Berzelius and Its Cultural Setting* (Cambridge : Cambridge University Press), p.225. Voir aussi Söderbaum (1912), vol.1, p.41-43.
[135] Söderbaum (1921), vol.8, p.99 et p.32-34 (en suédois). Voir aussi, vol.9, p.209 et vol.3, p.8.

années de travail[136]. Laissant l'aigreur du souvenir de sa visite à Davy prendre le dessus sur la courtoisie de rigueur, Berzelius exprime son profond désaccord envers la majorité des idées émises dans l'ouvrage. La critique est rude, le style est sec :

> « Vous pardonnerez à la dureté du style ; mais vous devez vous souvenir que ce n'est point ma langue maternelle que j'écris [Berzelius écrit ici en français] et que, par conséquent, il n'est point dans mon pouvoir de donner à mes expressions ces belles tournures qui peuvent tout dire sans jamais offenser personne. — Je commencerai sans préambule. »[137]

Force est de remarquer, au vu des vingt-et-une pages retranscrites dans sa correspondance, que Berzelius a étudié les *Elements* de Davy dans les moindres détails. Bien que le principal de sa critique porte sur la nature des corps chimiques, Berzelius fait aussi part de quelques remarques générales concernant la matière et l'électricité. Il s'oppose ainsi à l'exposition qu'a faite Davy de la théorie des proportions déterminées. Berzelius ne supporte pas l'emploi répétitif du mot « about » et il pense que celui-ci évoque trop l'imprécision pour pouvoir être utilisé dans un cadre théorique qui demande une grande rigueur. Pour le Suédois, utiliser ce terme revient à donner des valeurs fausses ; ainsi il refuse catégoriquement les « numbers » introduits par Davy qu'il juge trop vagues[138]. Sur ce point, Davy répondra en août 1814 : « Our numbers do not always agree. But I do not say that yours are all false, though I doubt not you will *correct* most of them. I prefer « about » to « depuis corrigée » your expression. » Davy et Berzelius ont donc des méthodes (et des assurances) différentes dans l'exposition de leur résultats. Pour le premier, une incertitude est inhérente à la mesure des proportions et doit être exprimée ; pour le second, la méthode expérimentale est sûre, elle donne des nombres entiers et ses résultats confirment l'hypothèse des proportions définies quitte à devoir les corriger a posteriori. La méthode de Davy place l'expérience en dogme, celle de Berzelius utilise les résultats pour confirmer la théorie. Sur ce point, le suédois attaque d'ailleurs à nouveau l'Anglais : il estime qu'il n'a pas assez lu d'ouvrages dans sa carrière et qu'il ne s'est contenté que d'expérimenter. Étonnamment, il en conclue que ses idées sont trop hypothétiques, chose que Davy cherche à éviter constamment. La définition de l'hypothèse ne peut donc pas être définie objectivement : chacun la pense et l'utilise à sa

[136] L'ouvrage publié est Davy (1812). Les *Elements* de Davy, pourtant sous-titrés *Part 1, Volume 1* et conçu comme un *textbook* n'appelleront aucune suite. Knight (1998), p.91.
[137] Söderbaum (1912), vol.2, p.35-36. Courrier adressé à la fin 1812 ou au début 1813.
[138] Söderbaum (1912), vol.2, p.37.

guise, elle permet à la fois l'heuristique personnelle et la critique des adversaires. D'un côté elle peut rendre intelligible le discours savant, de l'autre elle peut être brandie pour le décrédibiliser. Pour Berzelius, les idées de Davy sur les fluides (le calorique, la lumière et l'électricité) portent le sceau de l'hypothèse, elles sont certes intéressantes mais ne sont que des fictions destinées à être remplacées. Elles pourraient en outre induire en erreur le lecteur débutant en lui faisant confondre leur probabilité et leur certitude. Et, d'une manière générale, Berzelius pense que les *Elements* ne sont adaptés ni aux « commençants » ni aux monde savant[139]. Le mal est fait. En 1813, la rancœur s'est installée chez Davy et, malgré la tentative de médiation de Madame de Staël (1766-1817), les deux hommes ne s'écrivent plus pendant sept ans[140]. L'évènement est d'importance car il a pour conséquence une rupture de communication entre les deux hommes. Le *Lärbok i kemien* (*Traité de chimie*) de Berzelius, traduit en français et en allemand ne le sera jamais en anglais[141]. La rupture entre Davy et Berzelius marque une rupture entre la chimie continentale et la chimie britannique, elle influera très largement sur l'histoire du concept d'ion. Berzelius estimera plus tard que sa critique était trop dure envers celui qu'il aura caractérisé comme « le plus grand chimiste de son siècle. »[142]

Un point commun subsiste néanmoins entre les deux savants : ils perçoivent la décomposition électrochimique comme un outil d'analyse et non comme un problème. Elle leur permet d'étudier des substances jusqu'alors considérées comme simples. Mais là encore, les positions des deux hommes divergent à partir de 1813. Lavoisier avait défini les éléments comme les corps non décomposables par les outils d'analyse à sa disposition[143]. Or, la théorie de Lavoisier est incompatible avec certaines observations faites à l'aide des batteries voltaïques. Ainsi, les techniques de décomposition électrochimique provoquent des débats, parfois houleux, sur la nature des sels et des oxydes. Les Français (essentiellement Louis Joseph Gay-Lussac (1788-1850) et Louis Thénard (1777-1857)) tentent de défendre la vision lavoisienne tandis que Davy apporte des faits expérimentaux pour la réfuter[144]. Berzelius, d'abord spectateur de la controverse, parvient à un consensus qui permet à la fois de

[139] Söderbaum (1912), vol.2, p.36-37.
[140] Söderbaum (1912), vol.2, p.4-5.
[141] Blondel-Mégrelis M. (2000), « Berzelius's Textbook. In Translation and Multiple Editions, as Seen Through His Correspondence », in Lundgren et Bensaude-Vincent eds. (2000), p.250, n3.
[142] Söderbaum (1912), vol.2, p.3-5.
[143] Il avait d'ailleurs suggéré que la potasse et la soude devaient pouvoir se décomposer. Levere T. H. (2001), *Transforming Matter. A History of Chemistry from Alchemy to the Buckyball*, (Baltimore : The Johns Hopkins University Press), p.89-90
[144] Gay-Lussac et Thénard listent leurs points de désaccord avec Davy dans Gay-Lussac et Thénard (1811), *Recherches physico-chimiques*, vol.2, (Paris : Deterville), p.258-264.

conserver le dualisme de Lavoisier et les observations expérimentales en utilisant l'idée de l'affinité chimique électrique. Il n'en décrédibile pas moins Davy, en mettant à mal ses interprétation théoriques. Il estime, au contraire du *philosopher* londonien, que les corps simples ne sont pas les seuls à s'unir, leurs oxydes peuvent réaliser eux-aussi des combinaisons et former des sels doubles.

L'intimité entre électricité et matière selon Berzelius

C'est en fait la rencontre avec Wollaston, un savant moins soucieux des mondanités, qui marque Berzelius lors de son séjour anglais. Il lui expose l'atomisme de Dalton et la loi des proportions déterminées. Les deux hommes échangent également sur la pertinence de l'emploi de l'oxygène comme référence du système atomique[145]. Berzelius trouve Wollaston plus brillant que Davy ; il loue sa modestie, ses manières douces, sa profondeur et sa justesse d'esprit et considére qu'il a « plus profité en une heure de conversation avec lui que souvent par la lecture de larges volumes imprimés. »[146] À son retour, il ne tarde pas à exprimer son fort intérêt pour la doctrine atomique, il la considère notamment comme étant « sans exagération, […] un des plus grands pas que la chimie ait jamais fait vers son perfectionnement. »[147] Berzelius s'implique dès lors dans le développement de l'atomisme. En 1814, Berzelius publie un ouvrage contenant sa théorie des proportions chimiques. L'importance qu'il accorde aux liens entre électricité et matière en font aussi une théorie de l'électrochimie. Scrupuleusement traduit en français en 1819 et en allemand en 1820, il devient alors pour longtemps aux yeux de ses héritiers (essentiellement français et germaniques donc) une œuvre d'une importance capitale qui influe considérablement sur la chimie de la première moitié du siècle. Il se livre en introduction à une remarque grinçante envers certains savants britanniques qui, dans les dernières années, lui ont reproché de tirer des conclusions de faits peu nombreux : « Que celui qui espérera se distinguer davantage dans la science en critiquant avec trop de sévérité de telles conclusions, l'entreprenne, j'y consens, et que par cette route il arrive, s'il le peut, à la célébrité. »[148] Le divorce semble donc être bel

[145] Söderbaum (1912), vol.2, p.32-33.
[146] Söderbaum (1912), vol.1, p.41.
[147] Berzelius (1819), *Essai sur la théorie des proportions chimiques et sur l'influence chimique de l'électricité*, (Paris : Méquignon-Marvis), p.12.
[148] Berzelius (1819), p.ix-x. S'il n'est plus en contact avec Davy, Berzelius a trouvé auprès de Thomas Thomson, l'éditeur des *Annals of Philosophy*, le moyen de publier ses travaux en Angleterre. Mais il s'agace vite des discordances entre ses résultats et ceux de Thomson. Söderbaum (1812), vol.1, p.60. Thomas Thomson portera ensuite un regard critique sur les travaux de Berzelius concernant l'acide phosphoreux ; il loue néanmoins la capacité de travail du suédois. Thomas Thomson (1820), « Intelligence, and Notices of Subjects connected with Science », *Annals of Philosophy*, vol.15, p.227-230.

et bien effectif entre Berzelius et les partisans de Davy dont il estime que l'autorité « remplace les preuves dans l'opinion de la plupart des Chimistes »[149].

La théorie que le Suédois élabore dans son *Essai* se veut une « combinaison de la théorie corpusculaire et de l'hypothèse électrique ». La théorie corpusculaire est prise dans un sens large mais il attache un intérêt tout particulier à l'atomisme de Dalton et de Wollaston. L'hypothèse électrique est l'idée selon laquelle la cohésion des corps entre eux (l'affinité chimique) est électrique. Sa théorie électrochimique vise à substituer les idées antérieures sur la combustion par des considérations basées sur l'électricité. La décomposition des corps par l'action de la pile électrique, les expériences de Davy et celles qu'il a menées avec Hisinger ont forgé chez lui la conviction que les phénomènes électrochimiques permettent de révéler la nature de l'affinité de combinaison[150]. Il apporte alors plusieurs précisions importantes à sa classification de 1811 sur la manière dont il conçoit ces combinaisons électriques. Il suppose que les corps électropositifs et électronégatifs sont porteurs d'une charge, positive pour les premiers et négative pour les seconds. Lors de leur combinaison, les deux types de corps ainsi que leurs oxydes conservent cette charge. Le Suédois prend soin de préciser que les oxydes des premiers agissent comme des bases envers les seconds ; ces derniers se comportant donc comme des acides. Il établit un système électrochimique au sein duquel les corps sont classés selon leurs « dispositions électriques ». Concrètement, l'oxygène est pris comme référence ; il est en effet considéré comme l'élément le plus électronégatif car il ne se combine jamais avec un corps plus négatif que lui. Estimant que son état électrique est invariable et toujours négatif, Berzelius le dote d'une « négativité absolue ». Au contraire, tous les autres corps peuvent être positifs ou négatifs suivant le corps avec lequel ils sont combinés. Le soufre par exemple, négatif envers l'oxygène, est positif envers les métaux. Par ailleurs, il conclue de ses expériences de décomposition que, contrairement à l'électronégativité, il n'existe pas d'électropositivité absolue (l'hydrogène qui aurait pu prétendre au statut de référence électropositive se trouve être électronégatif dans sa combinaison avec le potassium)[151].

Il établit ensuite une classification approximative de plusieurs corps selon leur état électrique relatif. Ces corps « sont électro-positifs à l'égard de ceux qui les précèdent, et négatifs à l'égard de ceux qui les suivent. » [Annexe 2] Grâce à sa classification des corps selon l'échelle de charge électrique, il lui est ainsi possible de prédire quel composé peut se former préférentiellement à un autre. La vision dualiste est donc engagée à plusieurs échelles

[149] Söderbaum (1912), vol.1, p.51.
[150] Berzelius (1819), p.74.
[151] Berzelius (1819), p.76.

de combinaisons et impose à chaque corps, même composé, un état électrique positif ou négatif envers un autre corps. La conception de la combinaison chimique de Berzelius est donc dualiste, un dualisme consécutif du fait que, dans les piles, il y a toujours deux pôles et qui est ainsi fortement ancré dans la pratique. La « pile n'est plus un simple instrument mais un principe d'intelligibilité : la charge électrique est désignée comme la première cause de toute activité chimique. »[152] Ainsi, sa théorie de la combinaison repose sur l'idée que les molécules sont liées par des forces voltaïques[153]. Il parvient de cette manière à maintenir l'hégémonie du dualisme de Lavoisier sur le continent face à Davy et sa chimie des corps simple[154].

Outre les considérations combinatoires, Berzelius se fait également une idée précise de la manière dont l'électricité est portée par les corps électropositifs et électronégatifs. Il établit une analogie entre les corps électrisés macroscopiques et les atomes et molécules, invisibles à l'œil nu : « car on ne peut pas concevoir une portion d'un corps élémentaire qui n'ait point les propriétés du tout »[155]. Or, sa conviction d'une dualité de l'électricité implique que les corps macroscopique sont dotés d'une polarité. Ainsi, selon son analogie macroscopique-microscopique, tous les atomes sont dotés d'une polarité qui influe sur les phénomènes électrochimiques[156]. Si « les moindre parties » des corps sont électropositives ou électronégatives c'est parce que l'électricité d'un de leurs pôles est « ou prédominante ou plus concentrée » que celle du deuxième. De plus, chaque corps possède une intensité de polarité qui lui est propre et lui permet d'expliquer les différences d'affinité. En se combinant, deux corps neutralisent une partie de leurs polarités, la neutralité est maintenue tant qu'aucune force électrique n'est appliquée. Plus la polarité d'un corps est intense, plus son degré d'affinité est élevé. Ainsi, le soufre et l'oxygène s'unissent fortement car ils sont tous deux dotés d'une forte polarité[157]. Pourtant, il avertit le lecteur que cette analogie n'est que pure spéculation car elle n'est accompagnée d'aucune preuve expérimentale[158]. Il n'accorde donc que peu de crédit à la méthode analogique défendue par les *natural philosophers*.

[152] Bensaude-Vincent et Stengers (2001), p.145.
[153] Darrigol (2000), p.3. Whittaker (1910), p.80-83.
[154] Bensaude-Vincent et Stengers (2001), p.146.
[155] Berzelius (1819), p.85.
[156] Lors de la réunion des atomes, ce sont les différences dans leurs « intensités » de polarité électrique qui sont à l'origine des différences d'affinités.
[157] Berzelius (1819), p.84-88
[158] Berzelius (1819), p.84.

Berzelius s'impose sur le continent

Les différences entre les approches de Davy et Berzelius s'intensifient à partir des années 1820 lorsque Berzelius devient une figure savante incontournable sur le continent. Son talent expérimental et le réseau d'influence qu'il constitue œuvrent à en faire un des grands leaders de la chimie européenne. À son retour d'un voyage européen en 1819, il forme dans son laboratoire de Stockholm quelques jeunes venant de Suède et des états allemands. Parmi eux se trouvent certains futurs référents de la chimie germanique : Heinrich et Gustav Rose, Gustav Magnus, Friedrich Wöhler et Eilhard Mitscherlich seront ainsi parmi les principaux propagateurs des idées de Berzelius en Allemagne[159]. La masse des travaux qu'il publie dans plusieurs langues joue, elle-aussi, un rôle dans l'autorité qu'il acquiert. Outre ses nombreux articles et mémoires, ce sont surtout ses traités qui influencent toute une génération de chimistes continentaux. Le *Traité de Chimie* paraît en six volumes jusqu'en 1830 et, de 1821 à sa mort en 1848, il compile et critique les travaux en chimie effectués pendant l'année dans des recueils de 700 à 1000 pages traduits en français, en allemand et en anglais[160].

Lors d'un long séjour à Paris qui s'étend d'août 1818 à juin 1819, le suédois soigne ses accointances avec les chimistes de la ville qui le connaissent déjà par l'intermédiaire de Berthollet. Là-bas, il travaille au laboratoire d'Arcueil où il se lie d'amitié avec Pierre-Louis Dulong (1785-1838), il suit avec attention les recherches de Thénard sur les acides oxygénés et celles de Jean-Baptiste Biot (1774-1862) sur la polarisation de la lumière[161]. Les contacts noués s'avèrent extrêmement nombreux et le suédois, après un détour par Genève où il rencontre Charles-Gaspard de La Rive (1770-1834), revient de son périple auréolé d'une stature nouvelle. Sa correspondance montre en effet qu'à la suite de ce voyage, il échange de nombreux courriers avec les francophones. Mis à part Gay-Lussac et Berthollet avec qui il communique depuis 1810-1811, ils sont sept francophones à être en contact épistolaire plus ou moins récurrent avec Berzelius à partir de 1818 (Thénard, Haüy, Cuvier, Brongniart, Dulong, Gillet de Laumont et de La Rive)[162]. Il parvient ainsi à valoriser ses travaux en France plus encore que précédemment et à y implanter ses points de vue en chimie.

[159] Szabadváry F. (1992), *History of Analytical Chemistry*, (Yverdon, Langhore : Gordon and Breach Science Publishers), p.136.

[160] Szabadváry (1992), p. 137. Lindroth S. (1988), *Les chemins du savoir en Suède. De la fondation de l'université d'Upsal à Jacob Berzelius — Etudes et portraits*, (Dordrecht, Boston, Lancaster : Martinus Nijhoff Publishers). p.210-211. Les compilations en question sont publiées sous les titres *Jahresberichten*, *Annual Reports* et *Rapports annuels*.

[161] Söderbaum (1913), vol.3, p.181-182 et 185-186. Söderbaum (1915), vol.4 : correspondance avec Pierre Louis Dulong, p.3-4.

[162] Söderbaum (1920), vol.7 : lettres détachées, p.332-336 et Söderbaum (1915), vol.4, p.3-5.

Le renom et l'influence de Berzelius sont donc intimement liés aux rencontres faites sur le terrain ; en Angleterre elles oscillent entre froideur et enthousiasme, en Allemagne elles imposent son enseignement, en France elles permettent l'émergence d'une nouvelle autorité. Son influence en France et en Allemagne sera d'autant plus difficile à défaire par la jeune génération d'organiciens menée par Justus Liebig et Jean-Baptiste Dumas[163].

3- Spéculations romantiques germaniques face à l'électrostatique française.

Londres et Stockholm ne sont pas les seules à connaître la frénésie qui accompagne la publication de l'invention de la pile par Volta, partout en Europe le choc voltaïque se répand. En France et en Saxe-Weimar notamment, plusieurs savants l'utilisent et se l'approprient à leur manière. La rencontre des styles saxon et français de l'électrochimie qui s'opère dans la première décennie du XIX^{e} siècle révèle leurs profondes divergences méthodologiques.

Accueil de la pile par les électriciens français.

À Paris, c'est le journal officiel du pouvoir bonapartiste, le *Moniteur Universel* qui s'empare le premier de la nouvelle de l'invention de la pile. Car Napoléon n'envisage pas ses campagnes sur le seul front militaire, il porte également une attention très particulière à la science. À l'occasion de son élection en tant que membre de la section des arts mécaniques de l'Institut le 25 décembre 1797, il avait clairement établi l'analogie militaire :

> « Les vraies conquêtes, les seules qui ne donnent aucun regret, sont celles que l'on fait sur l'ignorance. L'occupation la plus honorable, comme la plus utile pour les nations, c'est de contribuer à l'extension des idées humaines. La vraie puissance de la République française doit consister désormais à ne pas permettre qu'il existe une idée nouvelle qu'elle ne lui appartienne. »[164]

Dans ce contexte, Volta, savant originaire de Lombardie, qui a été annexée lors de la campagne d'Italie trois ans auparavant et renommée République Cisalpine, fait partie des

[163] Pour une étude détaillée de l'attitude de Berzelius face à l'émergence de la chimie organique, voir Brooke J. H. (1992), « Berzelius, the Dualistic Hypothesis, and the Rise of Organic Chemistry », in Melhado et Frängsmyr eds. (1992), p.180-221.

[164] Cité par Jean Tulard (2004), « Bonaparte membre de l'Institut », *[En ligne]*, consulté le 26 juin 2013. URL : http://www.archivesdefrance.culture.gouv.fr/action-culturelle/celebrations-nationales/recueil-2004/1804-l-empire/bonaparte-membre-de-l-institut

symboles de l'universalité des ambitions bonapartistes en Europe. Il est invité à Paris à la fin de l'année 1801 où il assiste à plusieurs sessions d'une commission sur le galvanisme. Au lendemain d'une rencontre avec Bonaparte organisée par le représentant de la République Cisalpine à Paris, Volta lui présente sa pile le 7 novembre 1801[165]. Pendant l'exposé qui se tient à l'Institut, il défend sa théorie du contact face à ceux qui lui objectent que la décomposition électrochimique la rend peu crédible. La majorité des savants présents semble être convaincue par l'explication de Volta, la présence de Napoléon n'y est certainement pas étrangère[166]. Il faut souligner que la théorie du contact s'accorde bien avec celle des attractions et répulsions de Coulomb. La concordance des deux théories est défendue implicitement dans un rapport lu devant l'Institut le 7 décembre 1801 (11 frimaire an X). Rédigé par Biot au nom d'un comité de douze des plus influents savants français de l'époque (dont Coulomb), le rapport vise à établir une théorie du fonctionnement de la pile. Biot, professeur de physique mathématique du Collège de France depuis un an, est un fervent adepte des théories de Pierre-Simon de Laplace (1749-1827) et de Coulomb. Comme Volta, il donne une explication du développement de l'électricité par la pile par la différence des états électriques des métaux qui la constituent. Il cherche aussi à lui apporter un crédit mathématique en attribuant à chacun des disques une valeur numérique qui définit son état électrique, celle-ci dépend du nombre de disques. La théorie de Biot va donc plus loin que celle de Volta qui ne s'était contenté que de suppositions qualitatives[167]. Elle permet également d'étendre le domaine de pertinence de la théorie de Coulomb : ce sont les attractions entre les corps électrisés qui permettent la propagation du fluide le long des empilements. Plus tard, Biot s'engage face à quelques français (Charles-Bernard Desormes (1777-1862) en particulier) qui s'élèvent contre la théorie de Volta arguant que les phénomènes chimiques ne peuvent être ignorés dans l'explication du fonctionnement de la pile. Pour confondre les auteurs de cette assertion, Biot emploie la balance à torsion de Coulomb. Il compare les déviations sur l'instrument que provoquent deux piles différemment constituées. L'une possède ses disques de carton entièrement imbibés d'une solution de sulfate d'aluminium, tandis que pour l'autre ceux-ci ne sont humidifiés qu'au 1/9^{e} de leur

[165] Pancaldi (2003), p.239.

[166] Le comité décide de délivrer une médaille d'or à Volta en récompense de son travail. Plus tard, son allégeance à Bonaparte sera récompensée par une nomination au titre de sénateur du nouveau Royaume d'Italie. Pancaldi (2003), p.239. Voir aussi Bernardi W. (2001), « La controverse sur l'électricité animale dans l'Italie du XVIII^{e} siècle : Galvani, Volta et… d'autres », *Revue d'histoire des sciences*, vol.54, n°1, p.55-56.

[167] Jean-Baptiste Biot (1801), « Rapport sur les expériences du citoyen Volta », *Mémoires de l'Institut National des Sciences*, pp.195-222. Brown T. M. (1969), « The eletric current in early Nineteenth-Century French Physics », *HSPS*, vol.1, p.66-69.

surface. Les résultats sont très proches et lui font conclure que l'action de la pile est uniquement due au contact[168]. Ainsi, la pile est perçue comme un objet étant le siège d'attractions et de répulsions électriques. Elle est surtout perçue comme objet d'étude en elle-même par les français du groupe de Biot, Coulomb et Laplace au contraire de Davy ou Berzelius qui ne l'emploient qu'en tant qu'instrument.

L'électrochimie de Ritter et Oersted.

En Saxe-Weimar, contrairement à ce qui se fait à Paris, c'est l'étude des effets de la pile qui est privilégiée. Johann Wolfgang von Goethe (1749-1832), le ministre du duché chargé de la promotion des arts et des sciences, y instaure une tradition savante empreinte d'idéalisme et de romantisme[169]. Dans ce contexte favorable, Friedrich von Schelling a quant à lui développé les bases d'une *Naturphilosophie* en 1797 dans ses *Idées pour une philosophie de la nature*. L'œuvre, inspirée de Spinoza, qui fait espérer une identité de la nature et de l'esprit, exerce une forte influence sur une génération de jeunes saxons lettrés[170]. Schelling la professe en effet à partir de 1798 à l'université de Jena. Le mot d'ordre de cette philosophie est la recherche permanente de la polarité dans toutes les manifestations naturelles : « *it is the first principle of a philosophical doctrine of nature to go in search of polarity and dualism throughout nature* ». En appréhendant la multitude des phénomènes naturels sous le même principe, les adeptes de Schelling entrevoient la possibilité de les unifier tous. Pour Johann Wilhelm Ritter, un jeune philosophe qui a effectué des études de médecine à l'université de Jena, l'adhésion au principe de polarité se manifeste par une approche théorique qui globalise les phénomènes calorique, lumineux, électrique, galvanique et magnétique. Il les conçoit tous comme des formes différentes d'une même force qui exerce attractions et répulsions[171]. En quelques années, Ritter s'impose alors comme l'un des plus habiles philosophes saxons tant du point de vue expérimental que spéculatif. Lorsque la pile parvient à Jena, il connait déjà bien les problèmes liés au galvanisme. Il a en effet commencé à l'étudier en 1796 et a connu

[168] Brown (1969), p.72-76. Voir également Kragh (2000), p.137.

[169] Delinière J. (2004), *Weimar à l'époque de Goethe*, (Paris : L'Harmattan), p.247. Goethe est intéressé par de nombreux sujets savants et publiera un *Traité des couleurs* en 1808 dans lequel il se positionnera contre Newton et un roman, *Les Affinités électives* en 1809, œuvre inspirée des travaux de Bergman dans lequel il développera l'idée de relations chimiques entre les êtres humains. Pour les détails de la science de Goethe et en particulier ses affinités électives, voir Joly B. (2006), « Les *Affinités électives* de Goethe : entre science et littérature », *Methodos [En ligne],* 6, mis en ligne le 03 mai 2006, consulté le 25 juin 2013. URL : http://methodos.revues.org/482 . Voir item 7 pour Bergman et item 51 pour son anti-newtonianisme.

[170] Tilliette X. (2007), *Une introduction à Schelling*, (Paris : Honoré Champion), p.24-32 et p.39-40. Morgan S. R. (1990), « Schelling and the origins of his Naturaphilosophie », in Cunningham et Jardine eds. (1990), p.25-37.

[171] Martins R. A. (2007), « Ørsted, Ritter and magnetochemistry », in Brain R. M. et al. eds. (2007), *Hans Christian Ørsted and the Romantic Legacy in Science : Ideas, Disciplines, Practices*, (New York: Springer), p.358.

un certain succès avec la publication sur le sujet d'un traité dédicacé à Volta et à son ami Alexander von Humboldt (1769-1859). Il a d'ailleurs établi un contact épistolaire avec le savant de Côme[172]. Fort de sa conviction qu'une unité peut être découverte dans toutes les manifestations de la nature, il commence des expériences dès qu'il apprend la confection de la pile de Volta. Il voit son pouvoir décomposant comme une aubaine : elle peut montrer la relation entre le galvanisme et la chimie[173].

Dans le même temps à Copenhague, un jeune philosophe de six mois le cadet de Ritter nommé Hans-Christian Oersted étudie la métaphysique naturelle dont il tient les principes de sa lecture d'Emmanuel Kant (1724-1804)[174]. Lorsque la pile arrive au Danemark via Londres, Oersted, qui suit aussi des cours de médecine, se penche sur les effets de l'instrument. Au début de l'année 1801, il publie alors un article rendant compte de quelques expériences qu'il a effectuées avec une pile dont il a remplacé les disques d'argent par des disques en graphite[175]. Grâce à un parcours étudiant couronné de succès, Oersted se voit attribuer une bourse pour voyager à travers l'Europe ; il décide alors d'entamer son tour par diverses rencontres avec des philosophes romantiques. Il croise d'abord Johann Gottlieb Fichte (1762-1814) et Friedrich von Schlegel (1772-1829) à Berlin puis, en septembre 1801, il se rend là où le dynamisme philosophique est le plus fort : dans la région de Jena[176]. Là-bas il rencontre Schelling et Ritter ; auprès de ce dernier, Oersted s'initie à un galvanisme teinté de *Naturphilosophie* et y prête une grande attention[177]. La collaboration entre les deux hommes se transforme vite en amitié et, lors de la suite de son voyage européen, Oersted s'attèle à promouvoir les mémoires de Ritter resté en Saxe : « J'ai fait une amitié très étroite avec Ritter et espère d'en tirer beaucoup de plaisir et de profit. Tout ce que j'écrirai sur le galvanisme sera mentionné par lui dans ses écrits, qui sont d'une telle importance que tout chimiste et tout physicien doit les lire »[178]

---

[172] Pancaldi (2003), p.231. Wetzels W. D. (1990), « Johann Wilhelm Ritter : Romantic physics in Germany », in Cunningham et Jardine eds. (1990), p.201.

[173] Pancaldi pense que Ritter apprend la nouvelle à travers les *Annalen der Physik*. Pancaldi (2003), p.231. Il me semble bien plus probable que ce soit par la Belgique que la nouvelle soit parvenue à Jena. En effet, Schelling publie dès 1800 un extrait du *Journal de Bruxelles* dans lequel est retranscrit la lettre d'un correspondant de Londres qui décrit la pile ainsi que l'expérience de Nicholson et Carlisle. Schelling F. (1800), « Machricht von neuen Entdeckungen über den Galvanismus », *Zeitschrift für spekulative Physik*, vol. 1, n°2, p.150-151.

[174] Nielsen K. et Andersen H. (2007), « The Influence of Kant's Philosophy on the Young H. C. Ørsted », in Brain et al. eds. (2007), p.97-114.

[175] Pancaldi (2003), 233-234.

[176] Martins (2007), p.357. Fichte et Schlegel font tous deux partie du cercle de Jena, ils sont des amis de Schelling.

[177] Friedman M. (2007), « Kant–*Naturphilosophie*–Electromagnetism », in Brain et al. eds. (2007), p.138.

[178] Harding M. C. (1920), *Correspondance de H. C. Örsted avec divers savants*, vol.2, (Copenhague : H. Aschehoug & Co.), p. 4.

Le périple du jeune Danois se poursuit à Paris où il arrive à la fin de l'année 1801. Il y assiste notamment à de nombreuses leçons de l'Ecole Polytechnique. C'est alors que le 15 juin 1802 (26 prairial de l'an X), Napoléon fait part au ministre de l'intérieur de son intention de récompenser d'une médaille et d'un prix de 60 000 francs « la meilleure expérience qui sera faite dans le cours de chaque année sur le fluide galvanique. » Ce concours est organisé par la classe de mathématiques de l'Institut National et les étrangers sont autorisés à y participer. Ritter saisit l'opportunité de la présence à Paris de son ami pour concourir au prix. Oersted accepte et, en septembre 1803, il fait face au jury composé de Laplace, Coulomb, Biot, Jean-Noël Hallé (1754-1822) et Louis-Bernard Guyton de Morveau (1737-1816). Le point fort de l'exposé est la présentation d'une pile composée de disques de cuivre et de cartons humides, mais d'aucun élément de zinc. L'appareil ne produit pas d'électricité mais est capable de se charger lorsqu'il est connecté à une pile de Volta classique (il est vu comme un accumulateur). Dans son état chargé, la « pile secondaire », comme la nomme Ritter, peut donner des commotions et décomposer l'eau. L'activité de cette pile en tout point symétrique trouble Ritter, car dans le cadre de la théorie du contact, il n'y a aucune raison pour qu'une action s'exerce entre deux portions d'un même métal. Il pense que la mise en mouvement de l'électricité est donc due à une action extérieure, il suppose que c'est la Terre qui en est à l'origine. Sur ce point, l'accueil français s'avère bien rude et les efforts d'Oersted d'adapter son discours à l'auditoire sont vains. Incrédules, les membres du jury préfèrent une explication d'ordre technique. Ils estiment que les éléments de cuivre de la pile de Ritter ne peuvent pas être absolument identiques entre eux et que l'action électrique est causée par cette asymétrie. Entre l'exposé d'Oersted et la publication du rapport, les membres du jury tentent néanmoins de vérifier si la Terre est effectivement dotée d'une polarité électrique, sans succès. Leur conclusion est sans appel : Ritter s'est trompé et le jury décide de ne pas distribuer le prix pour l'an XI ; Ritter, dont ce sont les travaux qui ont été de loin les plus discutés, s'en trouve discrédité, à Paris en tout cas[179]. L'année suivante, le saxon cherche cette fois à montrer expérimentalement qu'il existe une même force capable de provoquer les phénomènes électriques et magnétiques. Il remarque qu'une pile non fermée semble exercer une action sur un aimant. Il suppose alors qu'à l'instar du magnétisme qui s'accumule aux extrémités d'un aimant, l'électricité est concentrée à celles de la pile. Il est ainsi, selon toute vraisemblance, celui qui introduit le terme pôle dans la terminologie électrique. Il pense donc

[179] Laplace, Coulomb, Hallé, Guyton et Biot (an XII, 1803), « Rapport fait à la Classe des Sciences Physiques et Mathématiques de l'Institut National », *Procès-verbaux des séances de l'Académie*, vol.3, p.12-15. Voir aussi Christensen D. C. (2007), « Ørsted's Concept of Force and Theory of Music », in Brain et al. eds. (2007), p.120 et Caneva (2007), p.305.

que le magnétisme peut produire les mêmes effets que l'électricité et parvient à provoquer des contractions et extensions d'une cuisse de grenouille positionnée entre deux fils différemment aimantés. Il imagine alors que le magnétisme est capable de provoquer la décomposition électrochimique si une batterie magnétique suffisamment bien conçue était employée[180]. Mais le crédit médiocre qui lui est accordé en Paris où la pression d'autorité est forte l'empêche d'obtenir une reconnaissance de ses travaux et l'idée d'un rapport entre électricité et magnétisme est jugée fantaisiste : « anyone knew of this episode and assumed distinct fluids for electricity and magnetism was naturally predisposed against similar attempts. »[181] Il faudra attendre 1820 et de nouvelles expériences d'Oersted pour qu'en France quelques savants y accordent de l'importance.

Lors de son retour au Danemark, Oersted éprouve de grandes difficultés à faire valoir son travail. Les *Naturphilosophen* ne sont pas les bienvenus, ils incarnent une science trop spéculative. Ritter, surtout, participe à l'image qui est véhiculée tandis qu'Oersted lui-même estime « que ce n'est pas sans raison qu'on lui a reproché de s'être trop abandonné à des conceptions trop hasardées, et même peut-être extravagantes »[182]. Au titre expérimental d'ailleurs, on comprend aisément le décès prématuré de Ritter en 1810, à l'âge de 33 ans, lorsque l'on lit Stuart Strickland décrire les abus qu'il a infligés depuis des années à son propre corps :

> « He used the battery to produce tones in his ears, colors in his eyes, heat and cold in his fingertips, and to induce fits of sneezing. […] He published experiments on the influence of galvanism on the "organs of reproduction," on his pulse, and on "the organs of evacuation" as well as "other choice parts of the body." »[183]

D'une manière générale, l'idéalisme représenté par Ritter et Oersted est loin de faire l'unanimité en Europe. Renault explique avec pertinence que le « haut degré de spécificité de la culture scientifique allemande de l'époque explique en partie le peu de sérieux que lui ont accordé les représentants de la science française et anglaise »[184].

---

[180] Blondel (1982), p.30.
[181] Darrigol (2000), p.3-4.
[182] Oersted (1813), *Recherches sur l'identité des forces chimiques et électriques*, (Paris : J.G. Dentu), p.16.
[183] Cité par Pancaldi (2003), p.232. Quelques-unes de ces expériences sont dans Ritter J. W. (an XI, 1803), « Expériences avec la pile électrique », *Journal de physique de chimie, d'histoire naturelle et des arts*, vol.57, p.403-405.
[184] Renault E. (2002), *Philosophie chimique. Hegel et la science dynamiste de son temps*, (Pessac : Presses Universitaires de Bordeaux), p.21.

Davy n'est pas un grand connaisseur de la *Naturphilosophie*, tout juste en connaît-il les grands principes grâce à son ami poète Samuel Taylor Coleridge (1772-1834). Mais quand il prend connaissance des travaux de Ritter, il ne peut s'empêcher de juger ses théories erronées et trop imprégnées de conceptions métaphysiques. Dans un carnet de notes, il définit alors la science allemande comme « cherchant l'excellence et le savoir dans l'état d'esprit de l'enfant plutôt que dans celui de l'adulte »[185]. La critique n'est pas officielle car la menace que représente la *Naturphilosophie* sur Davy n'est pas bien élevée et elle ne s'introduit outre-manche que de manière très confidentielle. Mais chez Berzelius, la situation est bien différente. L'implantation progressive dans les cercles savants suédois de la physique cartésienne à partir de la seconde moitié du XVII^{e} siècle avait permis une porosité de la pensée des Lumières notamment à l'université d'Uppsala[186]. Au milieu du XVIII^{e} siècle, elles étaient soutenues par le roi Gustave III et s'étaient largement propagées au sein des cercles d'autorité du royaume. Puis, peut-être de par sa proximité géographique avec les territoires germaniques, la Suède voit, au début des années 1800, l'idéalisme s'introduire dans le paysage intellectuel du pays : « le nouvel évangile obscur et séduisant, qui s'emparait des jeunes à la manière d'une révélation, essaimait à partir d'Upsal et de Stockholm dans le royaume tout entier. »[187] Berzelius qui, lors de ses études à Uppsala, s'est imprégné de la chimie de Lavoisier, refuse l'idéalisme. Il l'exprime par exemple ardemment en 1811 dans les lignes même d'un journal romantique de Stockholm ; il y attaque les idées électrochimiques de Joseph Jacob Winterl (1739-1809). Ce dernier, un professeur de chimie et de botanique de Pest en Hongrie est un *Naturphilosoph* convaincu et a publié en 1800 un ouvrage en latin qui se voulait une base pour la chimie du siècle à venir. Il y avait introduit une nouvelle substance présente partout dans la nature : l'andronia. Celle-ci avait des propriétés chimiques bien définies et il était possible de la préparer selon un protocole précis. Winterl avait alors développé toute une théorie centrée sur cette substance qu'il pensait universelle[188]. Pour

[185] Cité par Levere (1993), p.33.

[186] Heilbron (1982), p.29. Frängsmyr T. (1999), *À la recherche des Lumières : Une perspective suédoise* (Pessac : Presses Universitaires de Bordeaux), p.145. Sur la relation particulière entre les savants français et suédois, voir Battail J.-F. (1993), « Relations intellectuelles et savantes à l'âge classique », in Battail J.-F. ed. (1993), *Une amitié millénaire : les relations entre la France et la Suède à travers les âges*, (Paris : Beauchesne), p.147-180. Pour une vision plus globale de l'implantation des Lumières françaises en Suède, voir Beaurepaire (2007), p.160-181.

[187] Lindroth (1988), p.213-214.

[188] L'original de Winterl étant en latin et ayant été défendu dans un livre en allemand par Oersted, je me suis basé ici sur un article critique du livre d'Oersted : Chenevix R. (1804), « Remarques sur un ouvrage intitulé Materialien zu einer chemie des neunzehnten iahrhunderts, etc. », *Annales de chimie*, vol.50, p.173-199. La grinçante ironie de cet article montre que pour l'Irlandais Richard Chenevix aussi, la théorie de Winterl est incompréhensible.

Berzelius, tout ceci est fantaisiste et révèle « des absurdité chimiques ridicules »[189]. Car pour lui, la bonne chimie est la sienne et non celle issue des rêveries spéculatives d'un obscur idéaliste magyar. Plus tard, c'est dans ses courriers que Berzelius exprime son rejet de la *Naturphilosophie*, du romantisme et de l'idéalisme les considérant comme dénués de raison et faits de conjectures invérifiables. Pourtant la chimie de Berzelius, bien qu'avant tout expérimentale, n'est pas dénuée de conjecture. Bien au contraire, car à l'idéalisme, Berzelius préfère le matérialisme et l'atomisme ; par ailleurs son dualisme a pu paraître plutôt compatible avec le principe de polarité cher aux *Naturphilosophen*. En 1818, après avoir effectué un voyage en Allemagne, il juge les romantiques sans ménagement, estimant qu'ils se sont complus dans « l'ignorance de ce qui était réel, l'amour de la poésie et des beaux-arts, et un attachement confiant et inconsidéré aux opinions de personnes qui s'étaient taillé une réputation de profondeur à force d'être incompréhensibles »[190].

Le compromis de Grotthuss.

Dans ce contexte hostile, le travail consensuel de Theodor von Grotthuss (1785-1822) apparait comme un tour de force. Ce noble prussien originaire de la région de Courlande a étudié les sciences naturelles à l'université de Leipzig à partir de mai 1803. Leipzig, ville autrement mieux lotie du point de vue universitaire que sa voisine Jena, est aussi un centre actif de la *Naturphilosophie*. C'est là-bas d'ailleurs que Grotthuss rencontre Schelling et travaille sous son influence. Peu de temps après, Grotthuss décide de se rendre à Paris pour améliorer ses compétences pratiques, il y reste jusqu'en 1805. Il assiste, comme Oersted, à certains cours de l'Ecole Polytechnique et est témoin de l'engouement français pour la pile de Volta. Il est particulièrement intéressé par les conférences de Berthollet et de Fourcroy et s'initie aux pratiques expérimentales auprès de Gay-Lussac et de Louis-Nicolas Vauquelin (1763-1829)[191]. Puis, lorsque Napoléon s'autoproclame empereur il confère à l'Ecole Polytechnique un statut militaire et provoque son déménagement, il est alors temps pour Grotthuss de quitter la France. Il en profite pour aller soigner sa santé fragile en Italie et, après un passage à Rome, il intègre un groupe composé de Gay-Lussac, A. Humboldt et Leopold von Buch (1774-1853), venus étudier le volcanisme au pied du Vésuve. C'est à leur contact qu'il acquiert la pile avec laquelle il réalise ses premières expériences de décomposition. En 1805, Grotthuss est alors en mesure de se forger une opinion originale sur

[189] Cité par Lindroth (1988), p.219.
[190] Cité par Lindroth (1988), p.222.
[191] Krikštopaitis J. A. (2003), « In the wake of Volta's challenge : the electrolysis theory of Theodor Grotthuss, 1805 », *Nuova Voltania : Studies on Volta and his Times*, vol.5, p.88.

le phénomène. Il publie en français, dans les *Annales de chimie*, un mémoire dans lequel il expose sa théorie de la décomposition de l'eau par l'électricité, la même année, son mémoire bénéficie d'une traduction en anglais[192]. Son approche du phénomène révèle un subtil mélange des spécificités culturelles germanique et française.

Dans son mémoire, Grotthuss fait part de son ambition de réunir la « foule d'hypothèses imaginées pour expliquer la décomposition de l'eau par l'appareil électromoteur » sous la bannière d'une théorie générale qui lui parait « réduire les effets de [l'électricité galvanique] à une explication simple et satisfaisante ». Pour réaliser cet objectif, il fait alors appel aux principes récents de la *Naturphilosophie*. En effet, tout en montrant un intérêt romantique pour la beauté des phénomènes, il est marqué par les analogies et par un fort désir unificateur. Ces aspects sont particulièrement visibles lorsqu'il évoque « l'arborisation » qu'il estime due à la combinaison de l'oxygène avec le fil relié à l'extrémité cuivre de sa pile. Cette observation le fascine :

> « De tous les phénomènes que nous présente le galvanisme, aucun n'est aussi beau, ni aussi intéressant qu'une pareille végétation, qui se forme sous nos yeux en nous présentant peu à peu l'image d'un bel arbrisseau, muni de son feuillage, et orné de son brillant métallique »

Plus loin, l'analogie botanique se fait plus explicite encore : « La végétation d'un métal à l'aide de l'électricité, semble imiter en quelque façon celle des plantes naturelles, qui se dirige constamment vers la lumière, en laissant dégager l'oxigène par le contact des rayons de celle-ci »[193]. Selon lui, il existe donc un lien facilement observable entre les phénomènes chimiques et botaniques.

Le Prussien fait ensuite appel au principe de polarité qui lui permet de confirmer l'évidente unité de la nature. Sa théorie repose en effet sur l'idée selon laquelle la pile voltaïque se comporte à la manière d'un « aimant électrique ». Un aimant qui possède, comme tous les autres, un pôle négatif et un pôle positif, son idée de la pile est donc similaire à celle de Ritter. Cette réflexion amène Grotthuss à penser que chaque paire de disques agit, elle aussi, comme un aimant et que dans l'eau en décomposition il pourrait exister une polarité semblable. Ici encore, l'unité des phénomènes est mise en avant puisqu'au sein du liquide, se

[192] Jaselskis B. et al. (2007), « Theodor von Grotthuss (1785-1822)—A trail blazer », *Bulletin for the history of chemistry*, vol.32, n°2, p.121.
[193] Grotthuss (1806), « Sur la décomposition de l'eau et des corps qu'elle tient en dissolution à l'aide de l'électricité galvanique », *Annales de chimie*, vol.58, p.54-58.

produit la même chose qu'au sein de la pile : « La polarité électrique se manifeste entre ses molécules élémentaires, de façon que celles-ci sembleront constituer le complément de la pile en action ». Chaque molécule d'eau est donc considérée comme un petit aimant qui, une fois le contact électrique réalisé, se polarise, acquiert une force et polarise à son tour les molécules qui lui sont proches [Annexe 1-2]. Mais à l'inverse de Ritter, Grotthuss fait l'effort de faire concorder sa théorie avec les principes français. Il suppose en effet que c'est la loi de Coulomb qui régit la décomposition ; les pôles de la pile et les molécules polarisées exercent des forces attractives et répulsives « en raison inverse du carré de la distance à laquelle elle[s] s'exerce[nt] »[194]. Pour conclure sa théorie, Grotthuss montre un attachement à la chimie française. Au détour d'une mise en valeur philosophique de l'électricité, il semble en effet évoquer l'autorité de Lavoisier :

> « L'admirable simplicité de la loi à laquelle ce phénomène est soumis, s'observe, à notre étonnement, dans la loi de l'univers. La nature ne peut ni *créer* ni *détruire*, puisque le nombre des corps n'est jamais augmenté ni diminué ; mais tous, sans exception, sont soumis à l'échange mutuel de leurs éléments ; et, quand on considère les effets merveilleux de l'électricité qui agit souvent en secret, quoiqu'elle soit répandue dans l'univers, on ne peut s'empêcher d'y reconnoître un des agens les plus puissans des grandes opérations de la nature. »[195]

La théorie de Grotthuss est donc un compromis astucieux entre les deux cultures qui ont marquées son éducation savante. Elle est aussi une mise en concordance de l'électrochimie avec la physique mathématique car la décomposition électrochimique, essentiellement tenue par Davy et Berzelius, est de manière générale bien peu compatible avec la physique française dominée par les mathématiques laplaciennes et les attractions coulombiennes[196]. En effet, d'une part l'assise mathématique de l'électricité (et du magnétisme) en France est très solide tandis que l'électrochimie est une science essentiellement expérimentale. D'autre part, ceux qui s'interrogent sur la nature de l'électricité préfèrent étudier la pile en tant que telle (en employant l'électroscope à son voisinage par exemple). Les intérêts diffèrent car les uns étudient les effets quand les autres cherchent à comprendre les causes, les uns se servent de la pile comme outil quand les autres

[194] Grotthuss (1806), p.65-67.
[195] Grotthuss (1806), p.73-74.
[196] Darrigol (2000), p.3.

l'analysent dans ses détails. Ainsi, une scission s'opère entre les électrochimistes qui observent l'électricité et les électriciens plus enclins à la mathématiser. La question d'un éventuel rapprochement entre les deux domaines n'est pas posée.

Si le mémoire de Grotthuss est accepté par les éditeurs français des *Annales de Chimie*, ce n'est donc certainement pas pour ses aspects romantiques. C'est parce que Grotthuss a pris soin de rendre son propos intelligible au public savant français en enrobant ses spéculations unificatrices des autorités de Lavoisier et de Coulomb. L'accueil reçu par le mémoire est ainsi bien meilleur que celui qui avait été réservé peu de temps auparavant aux écrits de Ritter. Il ne fait pas de doute que sa bonne intégration au réseau français joue également un rôle important dans sa légitimité savante. Lorsque le mémoire de Grotthuss paraît, la frénésie des premiers mois suivant la présentation de la pile à l'Institut s'est quelque peu estompée en France. Le galvanisme ne fournit pas les résultats utiles tant espérés et après 1803 et il n'y a guère qu'à l'Ecole Polytechnique que la recherche sur la décomposition perdure avec les résultats obtenus à partir de la grande batterie qui déçoivent Gay-Lussac et Thénard[197]. Les travaux ne portent pas sur l'explication du phénomène mais sont surtout consacrés à l'analyse des composés chimiques. En outre, le fonctionnement de la pile en elle-même n'est plus véritablement objet de débat car les Français s'accordent autour de la théorie de Volta. Ainsi, la théorie de Grotthuss s'impose d'elle-même car elle est la seule à expliquer de façon séduisante le mécanisme de décomposition électrochimique. Sans concurrente, sa théorie gagne en influence avec le temps. En France, Thénard, Georges Cuvier (1769-1832) et Michel-Eugène Chevreul (1786-1889) la propagent et l'enseignent très probablement à Antoine-César Becquerel (1788-1878), le principal électrochimiste français de 1820 à 1880 dont j'évoquerai les travaux plus loin[198]. Par contre, le mémoire ne semble pas avoir été cité par Davy ou Berzelius, pâtissant sans doute de leur rejet de l'idéalisme germanique ainsi que de l'isolement et de la courte vie de son auteur. Ses santés physique et mentale fragiles le poussent en effet à retourner dans sa région natale de Courlande. En 1821, un an avant qu'il ne mette fin à ses jours et après que Berzelius lui ait envoyé un échantillon de sélénium, il

[197] Les membres du jury du prix du galvanisme expriment par exemple leur déception du manque d'applications médicales du galvanisme : « il faut avouer que les améliorations obtenues jusqu'à présent par le secours du galvanisme ou du moins celles qui ont paru devoir être attribuées à son action ont toutes été passagères, et l'excitation momentanée que cet agent avoit produite a presque toujours été suivie de la même atonie qui existoit auparavant. » Laplace, Coulomb, Hallé, Guyton et Biot (an XII, 1804), « Rapport fait à la Classe des Sciences Physiques et Mathématiques de l'Institut National », *Procès-verbaux des séances de l'Académie*, vol.3, p.15.

[198] Thénard L. J. (1821), *Traité de chimie élémentaire, théorique et pratique*, vol.1, 3e édition, (Paris : Crochard), p.141. Chevreul M. E. (1816), « Attraction moléculaire », in Cuvier G. ed. (1816), *Dictionnaire des sciences naturelles*, supplément au vol.3, (Strasbourg : F. G. Levrault), p.117.

nourrit d'ailleurs quelques regrets : « Several years ago I intended to visit you in Stockholm; I hoped that you would give me free access to your laboratory. Fate compelled me to change this plan… »[199]. Ce n'est que plus tard que son travail est cité en Angleterre et en Allemagne, souvent pour le remettre en cause[200]. A partir des années 1880, ses recherches bénéficient d'un regain d'intérêt : J. J. Thomson et Wilhelm Ostwald s'en réclameront par exemple. Ce dernier, dans son entreprise de mise en valeur de ses travaux par l'histoire, fera en effet de Grotthuss un père fondateur de l'électrochimie.

[199] Cité par Solov'ev Y. I. (1961), « New Materials for the scientific Biography of J. J. Berzelius—The scientific Relations of Berzelius with Russian Scholars, from unpublished Letters », *Chymia*, vol.7, p.113. Voir aussi Jaselskis et al. (2007), p.123-126.

[200] Voir les travaux de Faraday et de Clausius étudiés plus loin.

Chapitre 3- Redéfinition de la propagation de l'électricité.

1- Le « conflit électrique » d'Oersted.

À partir de 1810, avec le décès de Ritter et l'isolement de Grotthuss, il n'y a guère plus qu'Oersted pour défendre une électrochimie empreinte de *Naturphilosophie*. Entre son retour au pays en 1804 et l'année 1820 qui marque le début de sa célébrité savante, Oersted persévère dans son entreprise de globalisation des phénomènes naturels. Son engagement dans la *Naturphilosophie* fait qu'il a quelques difficultés d'intégration dans le cadre institutionnel danois. Mais, grâce au vif succès de ses conférences, il parvient finalement à obtenir un poste de professeur de l'Université de Copenhague en 1806[201]. La même année, il publie un article sur la propagation de l'électricité dans lequel il dévoile sa conviction qu'elle s'opère par une succession de polarisations et de dépolarisations le long des conducteurs. La présence d'un corps chargé au voisinage d'un corps neutre déséquilibre son état électrique interne et permet la propagation de sa charge le long des conducteurs de manière continue et ondulatoire[202] [Annexe 1-1]. En 1812, Oersted précise sa conception de la propagation de l'électricité dans un ouvrage où il fait valoir l'identité des forces électriques et chimiques. Il y introduit l'idée de « conflit électrique », qu'il définit comme la rencontre des fluides issus des deux pôles de la pile dans un conducteur et dont il pense qu'il est source de chaleur, de lumière et de magnétisme[203]. Dans le même temps, le Danois travaille aussi à trouver une démonstration expérimentale du lien entre le magnétisme et l'électricité, à l'instar de ce qu'avait fait son ami Ritter[204]. En 1820, Oersted parvient à observer la déviation d'une aiguille magnétique après qu'elle ait été soumise à l'influence de l'électricité voltaïque. Si deux pôles d'une batterie reliés par un fil conducteur sont suffisamment proches et qu'ils sont parallèles à une aiguille de boussole, alors cette dernière se met en mouvement. Son angle de déclinaison par rapport à sa position initiale varie avec la distance qui la sépare du fil conducteur et avec la puissance de l'appareil voltaïque[205]. En interposant divers matériaux

[201] Blondel (1982), p.38. Hessenbruch A. (2007), « The Making of a Danish Kantian : Science and the new Civil Society », in Brain et al. eds. (2007), p.31-34.
[202] Oersted H. C. (1806), « Sur la propagation de l'électricité », *Journal de Physique, de Chimie et d'Histoire Naturelle*, vol.62, p.369-370. Blondel (1982), p.23-25. Darrigol (2000), p.4.
[203] Une traduction de l'ouvrage original est publiée en 1813 : Oersted (1813). L'original est Oersted (1812), *Ansichten der chemischen Naturgesetze*, (Berlin : Reimer).
[204] Lors de sa rencontre avec Ritter à Jena, ce dernier avait fait de nombreuses expériences visant à établir un lien entre les deux phénomènes. Harding (1920), p.4. Oersted (1820), « Experimenta circa effectum, etc. Expériences sur l'effet du conflit électrique sur l'aiguille aimantée », *ACP*, vol.14, p.417-425.
[205] Oersted (1820), p.419-420.

non conducteurs entre le fil et l'aiguille, Oersted observe que la déviation se produit avec la même amplitude. Il en déduit que l'effet du conflit électrique est différent de celui de l'électricité ordinaire[206] et il suppose que la force électrique se propage sous forme de tourbillon[207].

Peu après, plusieurs savants présents au laboratoire genevois de C-G de La Rive prennent connaissance des derniers travaux d'Oersted[208]. François Arago (1786-1853), professeur de géométrie à l'École Polytechnique, est particulièrement interpellé et décide d'en faire part à l'Académie des Sciences. L'accueil est d'abord sceptique : « La prévention en était au point que, quand M. Arago parla de ces nouveaux phénomènes à l'Institut, on rejeta cela comme on avait rejeté les pierres tombées du ciel […]. Ils décidaient tous que c'était impossible »[209]. L'image d'Oersted n'est en effet guère reluisante à Paris depuis l'épisode de 1803 au cours duquel il avait défendu Ritter. Les explications du Danois ne sont pas considérées comme pertinentes ; le conflit électrique, notamment, n'est pas compris. Puis, face aux évidences expérimentales, certains tentent d'expliquer le phénomène. Biot, Laplace et Félix Savart (1791-1841) cherchent à les faire concorder avec la théorie de Coulomb. Pour Biot c'est l'attraction entre le fil et l'aimant qui est la cause de la déviation. Il détermine donc, suivant Laplace, la force qui s'exerce entre les deux éléments et conclut qu'elle obéit à une loi d'attraction coulombienne en $1/r^2$. Il imagine alors qu'il s'est produit une magnétisation temporaire du fil conducteur pour expliquer ses interactions avec l'aiguille de boussole, cela lui permet de conforter la pertinence de la théorie de Volta[210].

Puis, un professeur de mathématiques français curieux de chimie, d'électricité et de philosophie s'intéresse à son tour au phénomène. En 1801 à Lyon, André-Marie Ampère (1775-1836) doutait déjà de la pertinence de la théorie de Coulomb. Il avait d'ailleurs fait part de cette conviction en 1801, à l'Académie de sa ville natale, en présence de Volta lui-même. Il privilégiait l'idée qu'autour des molécules gravitent des atmosphères de fluides calorique, électrique et magnétique capables de se propager de proche en proche[211]. En 1813, il développait en outre, sans publier sur le sujet, des idées originales faisant valoir un rapport

[206] Oersted (1820), p.421.
[207] Darrigol (2000), p.5.
[208] Le laboratoire de La Rive est très bien doté et bénéficie d'une situation géographique centrale, en cela il est l'un des centres majeurs des recherches sur l'électricité en Europe. Caneva K. L. (1973b), « La Rive, Charles-Gaspard de », *DSB*, vol.8, p.37. C'est Marc-Auguste Pictet (1752-1825), éditeur de la *Bibliothèque Universelle* (revue dont le dessein est de réunir des publications savantes provenant de toute l'Europe), qui informe les hommes présents à Genève des travaux accomplis dernièrement par Oersted.
[209] Ampère à Jacques Roux-Bordier le 21 février 1821 cité par Blondel (1982), p.44.
[210] Blondel (1982), p.41-48 et p.55-59. Darrigol (2000), p.5-6. Brown (1969), p.82.
[211] Blondel (1982), p.61-62.

entre chimie et géométrie. Mais, depuis quelques années Ampère a quelque peu délaissé les investigations chimiques et électriques pour se consacrer à sa carrière de mathématicien[212]. L'annonce faite en 1820 par Oersted le ramène à ses anciennes passions. Parmi les investigations théoriques auxquelles il se livre alors, il cherche à faire concorder les observations électromagnétiques avec l'électrochimie. D'abord fortement influencé par les idées du Danois sur la propagation de l'électricité, il semble ensuite les trouver quelque peu confuses et décide de formuler sa propre théorie[213].

2- L'électrochimie d'Ampère et sa redéfinition du courant.

À partir de 1820, Ampère réaffirme et complète son point de vue de 1801. Tout d'abord, il pense que pour expliquer les expériences d'Oersted, il faut considérer que l'effet de l'électricité en mouvement est différent de celle de l'électricité au repos[214]. Il introduit alors le terme « électrodynamique » qu'il oppose aux anciennes vues auxquelles il attribue le nom « électrostatique ». Ampère définit leurs différences en 1822 :

> « Le nom d'action électromagnétique, que je n'emploie ici que pour me conformer à l'usage, ne saurait plus convenir pour désigner cette sorte d'action. Je pense qu'elle doit l'être sous celui d'action électrodynamique. Ce nom exprime que les phénomènes d'attraction et de répulsion qui la caractérisent, sont produits par l'électricité en mouvement dans les conducteurs voltaïques, tandis que les attractions et répulsions toutes différentes de l'électricité ordinaire, ne supposent que l'inégale distribution des deux fluides électriques en repos dans les corps où elles se manifestent, et nous offrent ainsi cette autre manière d'agir de ces fluides qu'on connait depuis longtemps et qu'on devrait distinguer de la précédente en lui donnant le nom d'action électro-statique. »[215]

Ampère estime que la batterie et le fil qui lui est connecté forment un tout, un circuit, dans lequel se propage un courant électrique. En considérant le circuit formé par la pile dans son ensemble, Ampère change donc le centre d'attention. Désormais, elle est portée sur la

[212] Lorsqu'il prend connaissance des travaux d'Oersted, Ampère est répétiteur en mathématiques à l'Ecole Polytechnique et est membre de l'académie des sciences dans la section de géométrie. Blondel (1982), p.61-65.
[213] Blondel (1982), p.155-157. Brown (1969), p.84-89.
[214] Brown (1969), p.90.
[215] Ampère (1822), *Recueil d'observations électrodynamiques*, (Paris : Crochard), p. 200.

réunion des forces électriques dans le fil reliant les pôles[216]. Il parvient ainsi à montrer que les courants traversés par deux fils différents interagissent entre eux. Il conserve néanmoins la dualité électrique largement répandue chez les français

Si Arago et Gay-Lussac accueillent favorablement ce point de vue, Biot s'y oppose. Pour lui, le terme « courant » désigne une succession de décharges internes à la pile. Un opérateur qui en touche les deux pôles permet à l'électricité de se décharger au travers de son corps. Puisque les organes sont des conducteurs imparfaits, la pile a le temps de se recharger plus vite qu'elle ne se décharge. Ainsi, un courant électrique se créé, il est plus rapide à l'intérieur de la pile que dans les conducteurs organiques. La charge électrique de la pile peut ainsi retrouver son état initial. Biot associe donc la notion de courant à celle de décharge et la pile délivre un choc qui n'est continu qu'en apparence. Ce point de vue largement accepté avant 1820 avait surtout permis à Biot de conserver le principe coulombien d'action à distance[217]. Heurté par la conception du courant d'Ampère, il y voit surtout une menace pour la théorie des attractions[218]. En outre, ce qui différencie Ampère et Biot réside dans l'objet de leurs études. Biot s'intéresse à la pile et cherche à en expliquer l'action électrique par l'agencement de ses constituants. Ampère s'interroge sur les effets de la pile et sur la manière dont elle agit. Pour Biot la pile est un objet d'étude à part entière, tandis qu'Ampère se cantonne à la considérer comme simple source d'électricité[219].

Un point important de la redéfinition de la propagation électrique par Ampère réside également dans son besoin de se désolidariser de l'idée de pôle. Dans sa lettre de 1822 à C.-G. de La Rive citée précédemment, Ampère explique :

> « [D]ans presque tout ce que j'ai écrit sur l'électricité dynamique, j'ai eu soin de dire les extrémités de la pile et non les pôles de la pile. […]J'ai songé trop tard que ce qu'on plonge en effet dans les coupes ce sont les deux fils ou lames de cuivre adaptés aux deux bouts de la pile dont on se sert pour porter le courant électrique dans les appareils destinés aux expériences électrodynamiques, qu'on est obligé d'en parler sans cesse, et que, s'ils avaient un nom propre, on éviterait des

[216] Brown (1969), p.86.
[217] Brown (1969), p.71-73.
[218] Brown (1969), p. 92-93.
[219] Pour une vision plus précise du contexte électricien français, voir Blondel C. (1989), « Vision physique "éthérienne", mathématisation "laplacienne" : l'électrodynamique d'Ampère », *Revue d'histoire des sciences*, vol.42, p.124-125.

circonlocutions qui reviennent sans cesse. Ce nom est tout fait : c'est celui de porte-courant, ou de rhéophore »[220].

Ampère trouve le mot pôle gènant et qu'il imprime à l'esprit de fausses analogies. Selon lui en effet, il est trop attaché aux domaines de la géométrie et de l'astronomie[221].

En 1823, il va plus loin dans sa redéfinition du courant électrique. Il évoque une réunion des fluides électriques dans le fil qui, lorsqu'ils se confondent, forme un fluide neutre[222]. L'idée de réunion l'entraîne à redéfinir celle de courant et est particulièrement exposée l'année suivante, selon des considérations électrochimiques, dans un mémoire lu le 5 janvier 1824 devant l'Académie des Sciences (il ne sera publié dans son intégralité qu'en 1847). La théorie qu'il y expose est probablement proche de l'enseignement qu'il prodigue en tant que nouveau titulaire de la chaire de physique théorique et expérimentale du Collège de France[223]. Il y fait part de sa bonne connaissance de l'électrochimie en se plaçant, sans les citer, sous les autorités de Davy, Berzelius, Oersted et Grotthuss. Tout d'abord, il élabore une théorie du phénomène de décomposition électrochimique analogue de celle de Davy[224]. Il accorde notamment un intérêt à la question de l'affinité chimique en estimant que c'est une fois celle-ci surpassée par l'action électrique de la pile que la décomposition a lieu[225]. Ensuite, il emprunte à Berzelius les substances « électropositives » et « électronégatives » et montre son adhésion au principe selon lequel elles sont attirées respectivement vers les pôles négatif et positif de la pile. Il emploie cette terminologie duale car il estime que « [l]es mots de positif, négatif sont les seuls qui ne présentent jamais ni ambiguïté ni équivoque »[226]. Enfin, il reproduit plus ou moins fidèlement les schémas de décomposition et de polarisation proposés par Grotthuss et Oersted en 1806 [Annexe 1-4].

Convaincu que l'électricité joue un rôle dans les combinaisons chimiques, Ampère ambitionne d'en expliquer les tenants par les principes de son électrodynamique. Sa démonstration repose sur la conviction avouée à Albert van Beek (1787-1856) en 1821 que toutes les particules sont dans « un état électrique permanent ». Mais imaginer que toutes les

[220] Ampère à Auguste de La Rive le 11 octobre 1822, cité par de Launay L. (1936), *Correspondance du Grand Ampère*, vol.2, (Paris : Gauthier-Villars), p. 603-620. La correspondance d'Ampère est également disponible sur le site www.ampere.cnrs.fr.
[221] Demonferrand J. F. (1823), *Manuel d'Électricité Dynamique*, (Paris : Bachelier), p.9-10.
[222] Blondel (1989), p.130.
[223] Blondel (1989), p.130. Ampère A.-M. (1847), « Sur le mode de transmission des courants électriques et la théorie électro-chimique », *Revue scientifique et industrielle*, vol.31, p.171. Pour plus de détails sur ce mémoire, voir Blondel (1982), p.155-157 et p.185-186.
[224] Brown (1969), p.78, note 54.
[225] Ampère (1847), p.180-181.
[226] Ampère à Auguste de La Rive le 11 octobre 1822, cité par de Launay (1936), p.603 à 620.

particules sont chargées pose un problème de taille : pourquoi les corps macroscopiques ne donnent-ils pas de signes d'électricité alors même qu'ils sont constitués d'une multitude de particules électrisées ? Pour lever le paradoxe, Ampère stipule que chaque particule est dotée d'une atmosphère électrique contraire à son électricité propre qui repousse l'électricité « de même nom » et attire celle « de nom contraire ». Cette électricité atmosphérique masque donc l'action potentielle de l'électricité interne. Ampère suppose que les particules sont hermétiques à l'atmosphère qui les entoure et que l'électricité est uniformément distribuée que ce soit dans la particule où dans l'atmosphère. Dans une entreprise d'analogie macroscopique-microscopique, il assimile ainsi chaque particule à une petite bouteille de Leyde[227]. Suite à une démonstration mathématique complexe, basée notamment sur l'hypothèse de la sphéricité des atomes, Ampère doute que la loi de Coulomb puisse être appliquée à l'échelle microscopique. Il se désolidarise donc de l'idée d'une action à distance et lui substitue un principe alternatif : celui d'une action de proche en proche, entre atomes comme il l'avait supposé en 1801.

Plus loin, Ampère tente de rendre compte, grâce à sa théorie, de la combinaison des corps entre eux [Annexe 3-*fig.1*]. Deux molécules *A* et *B*, la première électronégative, l'autre électropositive, mise à proximité l'une de l'autre ne peuvent se combiner que lorsque les atmosphères électriques qui les entourent se confondent. Il faut donc qu'elles soient suffisamment proches pour qu'une telle combinaison ait lieu. Si, par l'intermédiaire d'une force extérieure fournie par exemple par une pile, les atmosphères se confondent, alors un processus de réaction en chaîne se produit. L'atmosphère $+a$ entourant la molécule *A* se réunit avec une quantité égale de l'atmosphère $-b$ de la molécule *B*. Ces deux atmosphères électriques en s'additionnant s'annihilent et produisent ce qu'Ampère nomme du « fluide neutre ». Les électricités internes aux molécules ne sont donc plus masquées par les atmosphères externes et peuvent donc entrer en interaction [Annexe 3-*fig.2*]. Ainsi, les deux molécules se rapprochent et s'unissent « jusqu'à ce que la combinaison soit devenue aussi intime qu'elle puisse l'être»[228] pour former la molécule *AB*. Il peut rester, selon lui, une quantité d'électricité interne à *A* ou *B* en excès après cette combinaison. Celle-ci déterminera le caractère électropositif ou électronégatif de la molécule composée *AB*. Si *a* est plus grand que *b*, elle sera dotée d'une électricité interne de formule $-(a-b)$ et sera entourée d'une électricité atmosphérique $+(a-b)$. Cette manière de penser la combinaison chimique permet à Ampère de spéculer sur le sens du courant dans les conducteurs. Il différencie deux cas : celui

[227] Ampère (1847), p172.
[228] Ampère (1847), p.179.

dans lequel les corps électropositifs et électronégatifs se combinent et celui dans lequel ils sont simplement mis en contact. Dans le premier cas, il estime que le courant se dirige du corps électronégatif au corps électropositif ; dans le second cas, le courant se propage dans l'autre sens[229]. Dans ce mémoire il reprend en fait l'idée chère aux *Naturphilosophen* d'une succession de décompositions et de recombinaisons des molécules d'eau le long d'une ligne allant d'un pôle à l'autre de la pile[230]. Il réaffirme donc l'idée qu'il avait émise en 1801, fort de voir qu'Oersted a élaboré une théorie similaire. Elle se rapproche également beaucoup de celle de Grotthuss à l'exception notable qu'il la considère certainement comme incompatible avec la loi de Coulomb.

L'approche d'Ampère emprunte aussi les concepts corpusculaires de Berzelius et les concepts chimiques de Davy. Il développe ainsi sa position électrodynamiste en intégrant les idées électrochimiques émises par des savants britanniques, germaniques et nordiques. Toutefois, son approche reste très ancrée dans la tradition française qui valorise la mathématisation des phénomènes physiques. Un autre point important est à souligner : il ne fait pas preuve de la même compétence d'expérimentateur que les électrochimistes britanniques et germaniques. Oersted en fait part après une visite parisienne durant laquelle il a rencontré Ampère qui a réalisé devant lui plusieurs expériences : « He had three considerable galvanic apparatus ready ; his instruments for showing the experiments are very complex, but what happened ? Hardly any of his experiments succeeded […]. He is dreadfully confused and is equally unskillful as an experimenter and as a debater. »[231] Ses limites en tant qu'expérimentateur l'excluent donc quelque peu du cercle des électrochimistes référents en Europe. Malgré cela, ses idées originales et la correspondance qu'il entretient avec nombre de savants le positionnent en excellente place dans le réseau des spécialistes de l'électricité. Certains d'entre eux, séduits par la cohérence théorique concernant le courant, s'inspirent de sa vision. Il intègre dès lors un réseau extra-parisien constitué de trois Suisses (Charles-Gaspard de La Rive, son fils Auguste (1801-1873) et Marc-Auguste Pictet (1752-1825)) et d'un Londonien (Michael Faraday). Ce dernier, avec sa mise en évidence en 1821 d'une rotation électromagnétique, a pris contact avec Ampère et a donc suivi de près ses travaux de redéfinition de l'électricité. L'implication de Faraday dans la défense de l'idée d'actions de proche en proche provoque un besoin de redéfinition de l'électrochimie. Dans le même temps, les cours qu'Ampère professe ainsi que son influence globale sur la scène savante française

[229] Ampère (1847), p.185-186.
[230] Grotthuss (1806), p.68 ; Oersted (1806), p.369 (fig.1).
[231] Oersted cité par Darrigol (2000), p.14.

entraînent également une bonne acceptation de ses principes par la jeune génération. Ainsi, certains Français utilisent les particules électropositives et électronégatives de Berzelius aussi bien que le concept d'affinité chimique de Davy.

Conclusion de la première partie.

Au début du XIX^{e} siècle, alors que le concept d'ion n'est pas encore formulé, plusieurs savants portent leur attention sur la décomposition électrochimique observée avec la pile de Volta. C'est à partir des travaux exposés dans cette première partie que, quelques années plus tard, Faraday inventera le concept d'ion. Ils sont d'une grande variété et révèlent deux aspects de l'électrochimie émergente de l'époque. D'abord, elle est très indépendante. Elle se développe autour d'observations expérimentales spécifiques aux instruments voltaïques et elle puise peu dans des théories préexistantes. Elle trouve son intérêt théorique dans la détermination des liens intimes entre l'électricité et la matière ; elle fait ainsi émerger les concepts d'affinité chimique, de propagation de proche en proche et de particule chargée. Ensuite, elle est décentralisée. Étudiée dans un grand nombre de laboratoires, parfois très éloignés les uns des autres, elle subit l'influence de conceptions de la matière et l'électricité parfois très différentes.

Cette première partie permet, en plus de dresser le paysage intellectuel perçu par Faraday au début de ses investigations électrochimiques, de mettre en évidence l'intérêt de la méthode développée dans cette thèse. Ici, il est possible d'affirmer que la circulation du problème de décomposition électrochimique homogénéise les intentions tandis que la diversité culturelle de son implantation rend hétérogène les méthodes. En d'autres termes, chacun des contextes locaux transforme l'électrochimie et, en retour, sa circulation éclaire les différences entre ces contextes. Les relations entre savants, en même temps qu'elles permettent la mise en commun des travaux de recherche, mettent en évidence les divergences de ceux qui y prennent part.

Il y a tout d'abord une convergence d'intérêts vers le problème de décomposition électrochimique car les échanges permettent de s'accorder sur quelques explications. La diversité conceptuelle est donc issue de la communication savante entre cultures. Celle-ci se fait bien sûr par les médias classiques (publication, correspondance, formation) mais il est possible d'y ajouter une communication par les instruments. Utile dans la production de phénomènes et problématique car son mode de fonctionnement intrigue, la pile de Volta attire l'attention de très nombreux savants. Les problèmes qu'elle pose et sa relative facilité de fabrication fait qu'elle se répand en Europe de façon spectaculaire. Sa large circulation provoque alors la multiplication des territoires où sont étudiés ses effets et son fonctionnement.

Si l'inclination philosophique de son concepteur ancre le problème de la décomposition électrochimique à Londres, la capitale britannique n'en a pas pour autant l'exclusivité. À Stockholm, Jena et Paris, plusieurs savants s'intéressent au phénomène. Une mise en commun des pratiques s'opère alors. Un protocole expérimental spécifique, profondément dépendant de l'appareil voltaïque, est mis en œuvre. Ainsi, suivant l'exemple de Nicholson et Carlisle, les électrochimistes plongent deux fils métalliques connectés aux extrémités de la pile dans un récipient rempli d'eau et observent attentivement les dégagements gazeux que l'électricité provoque. Ces gestes nécessitent une technicité nouvelle et sont effectués dans le but de comprendre le phénomène par l'observation. Les savants concernés sont souvent de fins expérimentateurs et maîtrisent bien la pratique chimique. Dans leurs laboratoires, ils déterminent les produits de décomposition (dégagements gazeux, dépôt solides, corrosion des fils) en utilisant les méthodes courantes d'analyses chimiques et sensorielles. Une autre mise en commun s'installe, d'ordre plus théorique. Car l'hypothèse intuitive que soumet Nicholson est généralement acceptée : pour les électrochimistes le phénomène nouveau doit pouvoir rendre compte de l'intimité entre électricité et matière. Au début du XIX^{e} siècle, un triple intérêt pour un problème, des pratiques expérimentales et une hypothèse s'imposent donc dans plusieurs régions d'Europe éloignées les unes des autres. Pour les acteurs dont il a été question dans cette première partie, la sociabilité a donc pour conséquence l'appropriation d'un nouvel instrument et le consensus sur la pertinence d'une hypothèse.

Il y a ensuite, en conséquence de la variété des cultures savantes auxquelles appartiennent les auteurs étudiés ici, des divergences dans l'approche du problème de décomposition électrochimique. Les relations savantes évoluent, elles se complexifient et sont la cause d'une diversité des appropriations réciproques d'idées spécifiques. Au gré des investigations de chacun, en conséquence aussi des différences entre leurs cultures, des spécificités locales apparaissent et il se produit donc des divergences dans l'approche du problème. Certaines incompréhensions sont alors bien visibles au travers des éléments de sociabilité. Par exemple, ils permettent d'abord la rencontre de Davy et Berzelius pour ensuite provoquer leur opposition.

Les territoires d'accueil du problème de la décomposition électrochimique étant variés, les manières de l'appréhender le sont également. Les divergences théoriques sont engendrées par les différences dans les approches de la matière et de l'électricité. Concernant l'électricité, les désaccords portent essentiellement sur une question du siècle précédent (la dualité ou non

du fluide électrique) à l'origine de la distinction entre les corps électropositifs et électronégatifs. Au sujet de la matière, une plus grande complexité est à l'œuvre. Les principes newtoniens sont en effet remis en question par les nouvelles théories de Dalton et Wollaston. Parmi ceux qui s'intéressent à la décomposition électrochimique, de profondes divergences se dessinent alors. Berzelius défend une électrochimie atomiste ; au contraire de l'approche de Davy qui maintient un scepticisme envers la théorie de Dalton.

D'un point de vue pratique, chacun ayant des compétences expérimentales et des ambitions propres, les instruments peuvent être rendus plus faciles d'utilisation ou plus efficaces. La diffusion massive de la pile qui circule à travers divers medias cristallise alors les différences culturelles des territoires qui l'assimilent. Les appareils voltaïques sont tous différents d'un laboratoire à l'autre (seul le mode d'emploi fourni par Volta est identique) ; les matériaux qui les composent sont ceux qui sont disponibles sur place ; les moyens financiers pour les construire sont très différents. Les autorités des savants sont elles aussi bien distinctes et jouent un rôle important dans la manière dont les idées sont appréhendées par les électrochimistes. Ainsi, au contraire des *Naturphilosophen*, Davy et Berzelius parviennent à imposer leurs points de vue avec force.

Agrégées autour du problème de décomposition électrochimique, plusieurs manières d'appréhender l'intimité entre électricité et matière voient donc le jour en Europe. Les accueils réservés au concept d'ion de Faraday seront largement dépendants de la diversité des approches de l'électrochimie dont l'émergence vient d'être étudiée ici.

Deuxième partie : Le concept d'ion de Faraday : formulation et appropriations. (1832-1881)

Introduction.

Dans les années 1830, les savants ayant dominés l'électrochimie du début du siècle ont pour la plupart disparu et une génération nouvelle, formée par la précédente, s'impose[232]. Le problème de la décomposition électrochimique n'anime alors que peu de savants. Ceux-ci s'imposent en Angleterre, en France, en Suisse et en Allemagne[233] comme les leaders incontestés du domaine.

L'objectif de cette deuxième partie est double. Il s'agira d'abord de décrire le processus de formulation du concept d'ion, cela permettra de mettre en évidence les points particuliers de la décomposition électrochimique que Faraday dénonce en 1834. Ensuite, l'attention sera portée sur l'accueil réservé au concept d'ion au sein des territoires savants dont il a été question dans la première partie. Une telle étude permettra d'accéder à certains aspects majeurs de la méthode savante de Faraday. Cela me paraît capital car, hormis quelques détails fournis par Howard Fisher[234], peu de sources ont analysé sa production en électrochimie qui est pourtant un élément majeur de sa carrière scientifique ; ce vide historiographique se doit d'être comblé ici. Par ailleurs, il n'existe à ma connaissance aucune étude historique se concentrant sur l'accueil de l'électrochimie de Faraday.

Dans un premier temps, les raisons cognitives et sociales qui ont motivées l'introduction du concept d'ion seront analysées. Il sera possible de déterminer en quoi les ions de Faraday sont différents des corps électropositifs et électronégatifs de Berzelius et en quoi ils émergent de l'électrodynamique d'Ampère. J'expliquerai par ailleurs comment Faraday envisage le lien intime entre matière et électricité et en quoi une terminologie qu'il invente lui permet d'assoir son autorité.

Dans un second temps, pour comprendre l'appropriation des ions de Faraday par certains savants britanniques, français et germaniques, l'accueil de ses travaux électrochimiques de 1834 sera étudié. Le concept d'ion de Faraday s'accompagne en effet d'une tentative de refondation de l'électrochimie. Il remet donc en cause les aspects communs

[232] Davy décède en 1829 et Faraday reprend la tradition électrochimique de la Royal Institution ; Ampère instruit Antoine-César Becquerel puis meurt en 1836 ; Charles-Gaspard de La Rive peut éduquer son fils Auguste à l'électricité avant sa mort en 1834.

[233] Le sentiment nationaliste allemand qui se concrétise en 1871 avec la proclamation de l'Empire Allemand existe depuis bien longtemps dans les territoires germanophones. Rien ne permet d'affirmer que les acteurs germaniques de cette deuxième partie en soient tous animés. Par commodité de discours, je les désignerai donc le plus souvent selon leur appartenance régionale. Je les réunirai parfois sous la culture savante germanique, il faudra y comprendre l'influence des *Annalen der Physik* et des institutions universitaires en territoire germanophone.

[234] Fisher H. J. (2001), *Faraday's Experimental Researches in Electricity, Guide to a first reading*, (Santa Fe : Green Lion Press), p.183-214.

en Europe de l'appréhension du problème de décomposition électrochimique (qu'il redéfinit sous le terme « électrolyse »). Plus encore, son électrochimie s'oppose à la majorité des approches qui se sont imposées en en Europe.

Pour réaliser le premier objectif (expliquer l'émergence du concept d'ion), j'évoquerai donc en détail la formation, les recherches électrochimiques et la correspondance de Faraday. Je porterai un regard particulier sur sa relation épistolaire avec William Whewell (1794-1866). En étudiant en détail l'invention du mot « ion », j'expliquerai la pensée conceptuelle de Faraday et la manière dont il souhaite l'exposer. Je chercherai à atteindre le deuxième objectif (analyser les diverses appropriations du concept d'ion) en étudiant en détail l'existence des ions à travers des outils, des publications et des problèmes nouveaux. Sur la période étudiée ici, la maîtrise des ions est en effet en jeu dans la confection et l'amélioration de nouvelles piles, dans la fédération d'un réseau et dans l'émergence de plusieurs problèmes.

Chapitre 4- Michael Faraday : de l'identité des électricités au concept d'ion.

Lorsque Faraday publie ses travaux électrochimiques en 1834, la pression d'autorité du petit réseau qu'avait constitué son maître est libérée. Souhaitant dynamiser l'électrochimie en la mettant à nouveau sur le devant de la scène, Faraday saisit l'opportunité d'un délaissement global pour s'imposer dans le domaine. Plus encore, il envisage de marquer le champ d'étude de son empreinte. Il reconsidère la théorie de la décomposition, invente une loi, confectionne des appareils et formule de nouveaux mots. L'originalité de ses idées est principalement issue de la redéfinition de la propagation de l'électricité, du refus des actions à distance et entraîne la reformulation intégrale de l'électrochimie.

1- Formation de Faraday auprès de Davy.

Au début de l'année 1812, Michael Faraday, alors modeste apprenti-relieur londonien de vingt ans, a l'occasion d'assister à quatre conférences de Davy à la *Royal Institution*[235]. Muni d'un carnet et des quelques connaissances en *natural philosophy* glanées au fil de ses lectures, il écoute, prend des notes et dessine scrupuleusement. Peu après, le jeune homme, qui souhaite depuis longtemps embrasser une carrière savante mais dont l'éducation trop élémentaire en avait interdit l'opportunité, écrit à Davy afin de lui faire part de l'intérêt qu'il porte à ses conférences. Le 24 décembre 1812, il reçoit une réponse : « Sir, I am far from displeased with the proof you have given me of your confidence, and which displays great zeal, power of memory and attention. […] It would gratify me to be of any service to you ; I wish it may be in my power »[236]. Trois mois plus tard, Faraday est engagé à la *Royal Institution* en tant qu'assistant[237]. Pour le jeune homme, les tâches sont alors nombreuses, ses prérogatives étant :

> « To attend and assist the lecturers and professors in preparing for, and during lectures. Where any instrument or apparatus may be required, to attend to their careful removal from the model-room and laboratory to the lecture room, and to clean and replace them after being used, reporting to the managers such accidents

[235] C'est le musicien William Dance, client de la boutique dans laquelle est employé Faraday et membre de la *Royal Institution* qui les lui offre. James F. (1991), *The Correpondence of Michael Faraday*, vol.1 (1811-1831), (Londres : Institution of Engineering and Technology), p.xxx.
[236] Bence Jones H. (1870), *The life and letters of Faraday*, vol.1, (Londres : Longmans, Green, and Co), p.48-49.
[237] Le précédent assistant a eu des différends avec Davy et vient d'être limogé.

> as shall require repair, a constant diary being kept by him for that purpose. That in one day in each week he be employed in keeping clean the models in the repository, and that all the instruments in the glass cases be cleaned and dusted at least once within a month. »[238]

En plus de ces tâches fastidieuses et grâce à sa proximité avec Davy, Faraday peut se former à la pratique expérimentale et parfaire ses connaissances en *natural philosophy*. À peine une année après l'embauche de son nouvel assistant, Davy entreprend avec lui un périple savant, un Grand Tour à travers l'Europe, dans la plus pure tradition de sociabilité issue du XVIII[e] siècle. L'objectif de Davy est de consolider les liens épistolaires qu'il a créés en allant à la rencontre de plusieurs savants influents. Le 13 octobre 1813, Davy, sa femme et Faraday quittent Londres et se dirigent vers le continent pour un voyage qui durera dix-huit mois[239]. Malgré les fortes tensions entre Français et Britanniques, ils bénéficient d'une autorisation spéciale délivrée par Napoléon en personne afin qu'ils puissent circuler à leur guise sur le continent. Le blocus que l'empereur a instauré en 1806 n'est donc qu'économique et n'est pas soumis aux savants. En France, la science est considérée comme productrice de connaissance pure et n'est pas envisagée comme un moyen d'améliorer le confort des peuples, ni de les enrichir ; contrairement à la Grande-Bretagne où des liens s'établissent peu à peu entre la science et l'industrie émergente[240].

Au cours du voyage, Faraday devient un témoin privilégié des travaux chimiques en cours de débat dans l'Europe savante. La première étape prévue par Davy est Paris. Là-bas, son assistant assiste à quelques cours de Gay-Lussac à l'Ecole Polytechnique (il la désigne d'ailleurs comme son école de chimie), se fait offrir une pile par Chevreul et aperçoit, de loin, Napoléon Bonaparte[241]. Entre octobre et décembre 1813, les deux Anglais rencontrent également Ampère, Desormes et Nicolas Clément (1779-1841). Les contacts de Davy avec la plupart des savants français sont cordiaux, mais avec Gay-Lussac, les relations se tendent

[238] Thompson S. P. (1898), *Michael Faraday, His life and work*, (Londres, Paris, New York et Melbourne : Cassel and Company), p.13.
[239] Thompson (1898), p.16-17. Bence Jones (1870), p.83-84.
[240] Peu après son voyage, en 1815, Davy lui-même s'y impliquera en confectionnant une lampe de sécurité à destination des mineurs. Dans les années 1820, il cherchera par ailleurs un procédé électrochimique pour protéger la coque métallique de certains navires. Holmes R. (2008), *The Age of Wonder. How the romantic generation discovered the beauty and terror of science*, (Londres : Harperpress), p.361-370 et p.411-414.
[241] Knight (1998), p.99-100. Thompson (1898), p.19.

rapidement suite à une discordance de vues au sujet de l'iode[242]. La controverse contribue à affirmer la différence de Davy avec les chimistes français et accentue ainsi l'indépendance de la chimie britannique[243]. Faraday, loin d'être insensible à la question, prend rapidement position et, dans un courrier adressé à un ami, il fait part de la querelle de priorité qui attise la brouille entre son maître et Gay-Lussac :

> « The discovery of these bodies[244] contradicts many parts of Gay-Lussac's paper on iodine, which has been very much vaunted in these parts. The French chemists were not aware of the importance of the subject until it was shown to them, and now they are in haste to reap all the honours attached to it : but their haste opposes their aim. They reason theoretically, without demonstrating experimentally, and errors are the results. »[245]

Après deux années sous l'influence de son maître, Faraday est donc en mesure d'affirmer une opinion forte sur ce qu'est la bonne manière de faire de la science. Celle-ci doit être expérimentale et éviter les conjectures sous peine d'induire le savant en erreur. Il nourrit ainsi des doutes envers la manière qu'ont les savants français d'appréhender la chimie, et ce malgré l'autorité qu'ils représentent. Il faut aussi voir ici une conséquence probable de la méfiance des deux Britanniques envers les Français, alimentée par le contexte politique[246]. Quittant Paris, Davy et Faraday voyagent ensuite jusqu'à Genève où ils travaillent avec Pictet. Ils passent ensuite l'été chez Charles-Gaspard de La Rive, professeur honoraire de chimie pharmaceutique de l'Académie de Genève, ancien étudiant de l'université d'Edimbourg et collaborateur de la revue *La Bibliothèque Britannique*[247]. Avec de La Rive et son fils Auguste, Faraday noue alors des liens d'amitié solides[248]. En plus d'être témoin des

[242] D'abord querelle de priorité, la controverse porte très vite sur la méthode savante des deux hommes. Voir le détail historique tel que présenté par le français dans Gay-Lussac (1814), *Mémoire sur l'iode*, (Paris : Imprimerie Perronneau), p.118-121.
[243] Sur la controverse entre Davy et les chimistes français et sur les efforts de médiation d'Ampère, voir Locqueneux R. (2008), *Ampère, encyclopédiste et métaphysicien*, (Les Ulis : EDP sciences), p.411-429.
[244] Faraday évoque ici de la découverte de deux substances : un solide composé d'iode et d'oxygène et un gaz composé de chlore et d'oxygène. Voir notamment Davy (1814), « Some Experiments and Observations on a new Substance which becomes a violet coloured Gas by Heat », *PTRS*, vol.104, p.74-93.
[245] Faraday à Abbott, le 23 février 1815 cité par Thompson (1898), p.28.
[246] Pendant leur voyage en France, Faraday et Davy sont particulièrement outrés par certains comportements politiques de l'empereur. Faraday définit notamment la France comme un pays de voleurs. Knight (1998), p.99.
[247] Lors de la Terreur, de La Rive avait été assigné à résidence par le tribunal révolutionnaire de Genève. Il avait ensuite quitté la Suisse pour Edimbourg après la chute de Robespierre à l'été 1794. Il y était resté jusqu'à la fin 1799. Caneva K. L. (1973b), p.37.
[248] Thompson (1898), p.24 et 28-29.

discussions de ses aînés, il acquiert peu à peu des compétences qui vont au-delà de son travail d'assistant : recueil de substances ou identification par les sens par exemple[249]. Lors de deux passages par l'Italie, Faraday apprend des rudiments de géologie ; à Florence, il s'initie à la recherche sur les propriétés du diamant grâce au matériel perfectionné du Grand-Duc de Toscane ; à Gênes, il échoue à ressentir les chocs électriques du poisson-torpille, contrairement à son maître ; le 17 juin 1814, il rencontre Volta à Milan qu'il décrit comme « an hale elderly man, bearing the red ribbon, and very free in conversation. »[250] Le trajet continue ensuite deux semaines durant vers les territoires germaniques, ils se rendent à Stuttgart, Cologne et Heidelberg puis regagnent l'Angleterre en bateau à partir d'Ostende. Davy n'a donc pas cru bon de rendre visite à Berzelius, à Oersted ou à Grotthuss. En fait, il avait bel et bien prévu de passer par la Suède pour rendre visite à Berzelius. Alexandre Marcet avait fait savoir à ce dernier que Davy eut pu tronquer son voyage si les papiers demandés aux autorités pour lui permettre de se rendre sur le territoire français en pleine période de guerre lui étaient accordés. Marcet avait ajouté un détail sur la personnalité imprévisible de Davy : « ne comptez pas trop sur [une visite à Stockholm], parce que le cher chevalier change souvent ses plans. »[251] Par ailleurs, Davy est sans doute peu enclin à rendre visite à celui qui s'est permis de critiquer ses *Elements* quelques mois plus tôt[252].

Quoiqu'il en soit, Faraday profite largement de ce voyage : en plus d'accroître ses compétences expérimentales et de se confronter à des manières différentes de faire science, il bénéficie du large réseau de Davy. Fort de cette expérience, à son retour à Londres, il entame alors ses propres investigations. En s'imposant comme un expérimentateur minutieux, il gagne peu à peu le respect des habitués de la *Royal Institution*. En plus de son travail d'assistant, il publie de nombreux travaux expérimentaux dans le *Quarterly Journal of Science*, édité par son institution. En 1820, il mène des recherches visant à comprendre le phénomène électromagnétique mis en évidence par Oersted[253]. Quelques mois plus tard, il parvient à faire tourner un barreau aimanté plongé dans un bain de mercure autour d'un fil électrique placé dans l'axe de ses pôles[254]. Ce phénomène, qu'il nomme rotation électromagnétique, lui permet d'être remarqué par Ampère qui décide de le contacter. Les

[249] Bence Jones (1870), p.100-150.
[250] Thompson (1898), p.22. Par ailleurs, Volta offre une pile de sa confection à Davy lors de leur rencontre.
[251] Söderbaum (1913), vol.3 : correspondance avec Alexandre Marcet, p.65. Le titre de chevalier (*Knight*) a été accordé à Davy lors de son anoblissement en 1812.
[252] Söderbaum (1912), vol.2, p.4-5.
[253] Silvanus Thompson précise que le jour de la publication du mémoire d'Oersted en anglais, Davy le descend au laboratoire et reproduit l'expérience avec Faraday. Thompson (1898), p.80.
[254] Faraday (1821), « On some new Electro-Magnetical Motions, and on the Theory of Magnetism », *Quarterly Journal of Science*, vol.12, p.74-96.

deux hommes entretiennent alors, pendant quelques mois, une correspondance qui leur permet de s'informer de leurs travaux respectifs. Faraday prend donc probablement connaissance de la théorie de la propagation de proche en proche de son confrère français. Il ne fait guère de doute, au vu des recherches qu'il mènera plus tard, qu'elles ont eu un fort impact sur sa vision des phénomènes électrochimiques. Il exprime malgré tout les différences de méthode qui les animent :

> « Je suis naturellement sceptique en matière de théories et par conséquent vous ne devez pas m'en vouloir de ne pas admettre immédiatement ce que vous avez avancé. L'ingéniosité et les applications sont surprenantes et exactes, mais je ne puis comprendre comment les courants sont produits et particulièrement s'ils sont supposés existant autour de chaque atome ou particule et j'attends de nouvelles preuves de leur existence avant de les admettre. »[255]

En 1824, Faraday est nommé directeur de la *Royal Institution*, poste laissé vacant depuis la démission de Davy, et continue à mener de nombreuses expériences. Faraday est donc bien installé, il bénéficie du soutien de plusieurs savants européens influents et gagne donc un certain renom. L'élève du célèbre Davy est en passe d'acquérir la même reconnaissance que son maître en Europe.

2- Une démonstration de l'identité des électricités : l'emploi de la machine électrique pour effectuer la décomposition.

C'est en décembre 1832 que Faraday entame les travaux qui mèneront à la formulation du concept d'ion. Cherchant à savoir si les électricités voltaïque, magnétique, thermique, animale et de friction sont de même nature, il compare les effets de divers appareils électriques[256]. Le contexte est propice à une telle investigation : certains savants suspectent en effet que les forces des agents de la nature peuvent se convertir entre elles et que cette conversion est quantifiable[257]. L'idée est séduisante pour un jeune homme rempli d'idéaux unificateurs. Pour répondre à la question qu'il se pose, Faraday essaye de montrer que les cinq formes d'électricité sont capables de produire toutes sortes de phénomènes. Il observe que

[255] Faraday à Ampère le 2 février 1822, cité par de Launay L. (1943), *Correspondance du Grand* Ampère, vol.3, (Paris : Gauthier-Villars), p. 914.
[256] Fisher (2001), p.135-142.
[257] Guralnick S. M. (1979), « The Contexts of Faraday's Electrochemical Laws », *Isis*, vol.70, n°1, p.60.

chacune des sources est capable de produire les effets suivants : attraction et répulsion, effet physiologique, déflection magnétique, magnétisme, étincelle, pouvoir chauffant, action chimique, et décharge par l'air chaud. Ainsi, il estime avoir prouvé par la mise en commun de leurs effets, la similitude des diverses formes d'électricité[258].

Parmi les nombreuses expériences qu'il a menées, Faraday a donc remarqué qu'une décomposition électrochimique peut se produire en actionnant la machine électrique à friction. Il a fait cette observation lors d'une expérience au cours de laquelle il a employé une machine semblable à celle de Ramsden[259] [Annexe 11-1]. Celle-ci était connectée à du papier tournesol imbibé d'une solution de sulfate de soude, lui-même combiné à du papier curcuma connecté aux tuyaux métalliques qui distribuent le gaz et l'eau à son laboratoire[260] (ce « train de décharge » est donc une prise de terre). Les papiers tournesol et curcuma avaient ensuite changé de teinte et Faraday avait conclu qu'une décomposition s'était produite au sein du sulfate de soude. Selon lui, ce composé produit donc une base et un acide par l'effet de l'électricité statique « d'une manière exactement identique que celle effectuée par un courant volta-électrique »[261]. À la suite de cette expérience, Faraday envisage d'approfondir l'investigation afin de rendre compte du comportement des liquides lorsqu'ils subissent des tensions électriques autrement plus élevées que celles fournies par la pile. Car les tensions et les quantités d'électricité émise par ces deux sources sont, selon lui, bien différentes. Si la pile voltaïque fournit une quantité d'électricité très importante et une tension très faible, la machine électrique, malgré la faible quantité fournie, exerce des tensions très élevées. L'objectif de Faraday est donc d'employer une électricité d'une grande intensité pour permettre de nouvelles décompositions et élaborer ainsi des vues nouvelles sur les arrangements internes et les changements des substances en décomposition[262]. Il prend donc une décision radicale : il délaisse les arrangements voltaïques et emploie la machine à friction. Rapidement, il observe que les hautes tensions permettent de réaliser des décompositions à distance. Lors de l'une de ses expériences, il positionne un papier tournesol et un papier curcuma imbibés de sulfate de soude sur des plaques de verre sans qu'ils ne se touchent.

[258] Faraday M. (1833a), « ERE, 3rd series », *PTRS*, vol.123, p.48, §360. Sur les quarante cases du tableau (cinq sources produisant chacune huit effets), cinq restent néanmoins vides. Faraday précise en 1838 : « beaucoup des espaces de ce tableau laissés blanc à l'origine peuvent aujourd'hui être remplis ». Fisher (2001), p.174.
[259] Faraday (1833a), p.30-31, §290. La machine électrique utilisée par Faraday est un disque de 50 pouces de diamètre pourvu de deux jeux de gomme frottant sur le disque lorsqu'il est mis en rotation ; deux cylindres de cuivres servent à conduire l'électricité accumulée à la surface du disque jusqu'à un troisième cylindre les connectant.
[260] Faraday (1833a), p.31, §292. Faraday M. (1833b), « ERE, 5th series », *PTRS*, vol.123, p.676, §454.
[261] Faraday (1833b), p.676, §454.
[262] Faraday (1833b), p. 675, §451.

Ceux-ci sont ensuite reliés entre eux par une ficelle, elle aussi imbibée de sulfate de soude, puis sont connectés aux pôles d'une machine électrique. Les deux papiers changent alors de couleur, et ce qu'ils soient placés à quatre ou à soixante-dix pieds l'un de l'autre. Faraday conclue qu'il a été « complètement prouvé que cette grande extension de la distance entre les pôles n'a produit aucun effet sur la quantité de décomposition, et a fourni la même *quantité* d'électricité dans chacun des cas. »[263] Selon lui, la distance entre les pôles et la substance soumise à l'électricité n'a donc pas d'effet sur sa décomposition. Or, selon toute vraisemblance, cette force devrait, s'atténuer avec la distance comme l'avaient stipulé, en leurs temps, Newton et Coulomb. Dès lors, il rejette cette interprétation classique et estime que les pôles ne peuvent plus être considérés comme les centres des forces auxquelles sont soumis les corps en décomposition. Au contraire, il suppose que la cause de leur déplacement est probablement due à un phénomène interne aux substances décomposées. Selon lui, ces expériences « montrent instantanément une action interne des parties subissant la décomposition, et tendent à montrer que le pouvoir effectif de séparation des éléments est exercé à cet endroit, et non aux pôles »[264]. Il s'oppose de fait à l'idée de Davy selon laquelle, au point situé à égale distance des deux pôles, la force électrique est neutralisée et la décomposition n'est pas effective[265].

Afin de vérifier son intuition, Faraday réitère l'expérience précédente mais en retirant le papier curcuma et la connexion à la terre (le pôle négatif). Faraday se saisit de l'extrémité libre de la ficelle humide et observe, après avoir fait tourner la machine électrique, qu'au point de contact avec le pôle positif, un changement de couleur intervient. Puis, en suspendant la ficelle humide en l'air sans la toucher, il observe le même résultat[266]. Il en conclue que la décomposition électrochimique ne dépend pas de l'action simultanée de deux pôles métalliques et pense alors que l'air peut être lui-même considéré comme un pôle[267]. Pour confirmer cette idée, il invente une nouvelle expérience au cours de laquelle deux aiguilles métalliques pointent en direction des sommets de deux triangles de papiers indicateurs imbibés de sulfate de soude. L'une des aiguilles est reliée à la machine électrique, l'autre au « train de décharge » et il prend soin de ne pas les mettre en contact avec les papiers imbibés [Annexe 5-1]. Observant le changement de coloration attendu, il conclue :

[263] Faraday (1833b), p. 676-677, §456.
[264] Faraday (1833b), p.680, §471.
[265] Davy (1807), p.28-30.
[266] Faraday (1833b), p.677, §457-458.
[267] Faraday (1833b), p.677-678, §461.

> « Ces cas de décomposition électro-chimique sont dans leur nature exactement du même type que ceux effectués sous les circonstances ordinaires par la batterie voltaïque, en dépit des grandes différences […] dans la nature de ce que nous appelons habituellement pôles ».[268]

Faraday remet alors en cause l'idée de pôle en estimant que tout corps en contact avec la substance décomposée peut être considéré comme tel. Ainsi, il élargit la définition à des corps autres que les métaux habituels (cuivre, platine, zinc, argent…). Il pense en effet que les gaz peuvent être des pôles, sous certaines conditions :

> « [E]n conséquence de l'extrême faiblesse du degré de pouvoir conducteur qui leur appartiennent, ils ne peuvent pas être employés avec l'appareil voltaïque. Cela limite leur utilisation ; car l'appareil voltaïque est le seul à présent découvert qui fournisse une quantité suffisante d'électricité […] pour réaliser facilement la décomposition électro-chimique. »[269]

C'est à la fois l'expertise de Faraday dans l'exercice expérimental et une grande originalité de pensée qui lui permettent d'obtenir des résultats à contre-courant de l'électrochimie traditionnelle. Faraday a observé la décomposition des corps par un appareil produisant une électricité dont les caractéristiques de tension et de courant sont bien différentes de celles délivrées par les arrangements voltaïques[270]. Ce changement d'instrument lui a permis de diversifier les observations. Il a imposé des conditions expérimentales très particulières à ses manipulations qui lui ont fort probablement demandé précision, patience et dextérité. D'autre part, pour lui, la fin n'est plus l'analyse des composés chimiques mais la compréhension globale de la nature de l'électricité. Il est parvenu à repenser la décomposition électrochimique et a suggéré qu'elle est due à l'action d'une force électrique interne aux substances. Il décide alors qu'une refondation de l'électrochimie est nécessaire et établit une nouvelle théorie qu'il accompagne de nouveaux concepts et de nouveaux mots.

[268] Faraday (1833b), p.709, §559.
[269] Faraday (1833b), p.709, §559.
[270] Pour connaître son point de vue sur la distinction entre tension et courant et le lien avec les notions d'attraction et répulsion, voir Faraday (1833a), p.25, §267.

3- La propagation du courant de proche en proche.

Pour mieux mettre en valeur l'originalité de ses travaux, Faraday dresse la liste des théories de la décomposition électrochimique dont il a connaissance. Il fait remarquer qu'elles ont en commun l'idée selon laquelle les pôles exercent des forces attractives ou répulsives sur les corps en décomposition. Or, Faraday vient de se convaincre que le « pouvoir de séparation » des corps n'est pas à situer aux pôles et que les gaz et l'eau peuvent être considérés comme des pôles au même titre que les métaux solides[271]. Les idées d'attraction et de répulsion s'accordaient parfaitement bien avec celle d'une dualité de l'électricité. Selon ce point de vue, qui a influencée la plupart des électrochimistes depuis Grotthuss, l'électricité portée par le pôle positif attire à elle les corps électronégatifs et repousse les corps électropositifs. Le dualisme électrochimique de Berzelius était lui-même issu de cette vision duale de l'électricité. Pour Faraday, qui est convaincu d'une unité de la nature et qui cherche dans ses *Researches* à démontrer celle de l'électricité, cette dualité n'est pas acceptable. L'idée de courant électrique lui est précieuse, elle lui permet d'accorder ses observations avec sa vision unitaire de l'électricité : « *En jugeant à partir des seuls faits*, il n'y a pas aujourd'hui la moindre raison de considérer l'influence présente dans ce que nous appelons le courant électrique […] comme une influence composée ou complexe. » Il considère le courant comme « un axe de pouvoir ayant des forces contraires, exactement égales en quantité, dans des directions contraires. »[272] Ce sont donc les forces présentes sur l'axe du courant qui sont contraires et non les électricités qui sont opposées. De cette manière, il pense que des forces électriques entraînent les corps en décomposition. La rencontre de ces forces avec celle qui maintient les corps en combinaison (l'affinité chimique) provoque les décompositions de telle manière que « l'affinité chimique est soulagée, affaiblie, ou en partie neutralisée par l'influence du courant dans une direction parallèle à la course de ce dernier, et renforcée ou additionnée dans la direction opposée ». Il existe donc, pour Faraday, un lien intime entre l'affinité chimique et l'électricité. Il le détaille bien plus que Davy en avançant des arguments expérimentaux très précis.

Faraday suppose que le phénomène de propagation du courant est largement dépendant de l'affinité des corps qu'il traverse. Pour lui, une particule *a* peut se déplacer vers le pôle *P* uniquement si elle rencontre une particule *b* se dirigeant, elle, vers le pôle *N* [Annexe 1-5]. Le mouvement est dû à l'accroissement de l'affinité des particules *a* envers les

[271] Faraday (1833b), p.682-690, §477-497.
[272] Faraday (1833b), p.695-696, §517.

particules *b* « du type opposé » se présentant sur leur chemin ; dans le même temps, il se produit une diminution d'affinité entre les particules *a* et les particules *b* qui se sont déjà rencontrées[273]. Cette idée d'une propagation de proche en proche est directement issue de sa redéfinition du mot « pôle » : « Ne pourrions-nous pas dire, que chaque section du conducteur humide, […] où se rencontrent la solution et l'eau, puisse être considérée comme représentant le pôle »[274]. Faraday résume sa conception de la propagation du courant électrique dans les liquides de la manière suivante :

> « Je suppose que les effets sont dus à une modification, par le courant électrique, de l'affinité chimique des particules à travers lesquelles ou par lesquelles le courant passe, leur donnant le pouvoir d'agir plus vigoureusement dans une direction que dans l'autre, et par conséquent leur faisant voyager par une séries de décompositions et recompositions successives dans des directions opposées, et finalement causant leur expulsion ou exclusion aux frontières du corps en décomposition, dans la direction du courant, *et ce* dans des quantités plus ou moins importantes, selon que le courant est plus ou moins puissant. »[275]

Il ajoute que plus l'affinité entre les corps est forte, plus leur décomposition est facile comme c'est le cas pour l'eau, les solutions salines et les composés iodés ou chlorés fondus. Ainsi, une condition du bon transfert de l'électricité est un fort pouvoir de combinaison entre les corps qu'elle décompose. Ce « mystère » déjà soulevé par Davy devient une « condition essentielle » pour Faraday[276]. Il considère donc que plus un acide rencontre de base sur son chemin d'un pôle à l'autre, plus le transfert est facilité.

En l'inscrivant dans la conception nouvelle de l'électricité issue des travaux électromagnétiques, Faraday transforme l'électrochimie. La circulation de l'électricité dans les circuits entraîne une crise de l'électrochimie ressentie par Ampère puis attaquée de front par Faraday[277]. Même si les deux hommes ont des vues théoriques parfois divergentes (essentiellement au sujet de l'interprétation de la rotation magnétique), leur dialogue dénote un degré de compréhension mutuel : ils ne sont pas d'accord mais parlent le même langage

[273] Faraday (1833b), p.696, §519.
[274] Faraday (1833b), p.690, §498.
[275] Faraday (1833b), p.698-699, §524.
[276] Faraday (1833b), p.706-707, §549-550. Faraday (1834a), p.111-112, §827.
[277] Il est à noter que les motivations d'Ampère dans son invention des « rhéophores » sont les mêmes que celles de Faraday lorsqu'il introduit les « électrodes » : tous deux refusent les pôles comme centres de force de l'action électrochimique.

savant. Cette communauté se retrouve en particulier dans la conception de la décomposition électrochimique. Ils la perçoivent comme une conséquence de la nature expansive du fluide électrique. Ils émettent tous les deux l'idée selon laquelle les corps en décomposition sont entraînés par un courant se propageant de proche en proche. En redéfinissant l'électricité comme une propagation de proche en proche et en s'émancipant de la vision des attractions coulombiennes, Ampère, Oersted et Faraday repensent aussi l'électrochimie. Puisque l'électricité joue un rôle crucial dans l'affinité des corps entre eux, alors une redéfinition de sa propagation redéfinit aussi l'affinité. Elle est désormais accessible par une vision dynamique. C'est l'électricité en mouvement qui déplace les corps et permet d'approcher la manière dont ils se combinent.

4- Proposition d'une nouvelle terminologie : l'invention du concept d'ion.

Faraday est à la fois ambitieux pour sa nouvelle électrochimie et très sensible au lien entre les concepts et les mots qui leur sont associés. Or, il estime que la terminologie électrochimique qu'il utilise pour l'heure est trop attachée à des principes qu'il considère désuets. Entre juin et décembre 1833, Faraday traverse alors une crise terminologique et s'en remet à son ami et médecin personnel Whitlock Nicoll (1786-1838)[278]. C'est probablement lors de discussions privées que les deux hommes élaborent ensemble des termes qui pourraient se substituer à ceux empreints des principes d'attraction et de répulsion. Ils établissent une liste de mots nouveaux qu'ils estiment plus aptes à désigner les phénomènes naturels. Ainsi, ils remplacent « pôle » par « électrode », puis inventent les mots « électrolyte », qui désigne le corps décomposé par le passage du courant ; « électrolysation », qui est une contraction de l'expression « décomposition électro-chimique » ; « zetodes », qui désigne les constituants de l'électrolyte ; « eisode » et « exode », les points auxquels se rendent les zetodes et enfin « zeteisode » et « zetexode », les deux types de constituants de l'électrolyte se rendant respectivement à l'eisode et à l'exode[279]. Il est très probable que ce soient ces termes qui aient été proposés lors de la présentation des *seventh series* des *Researches* devant la *Royal Society* au mois de janvier 1834[280]. Cependant, Faraday reste insatisfait et souhaite affiner sa terminologie.

[278] Ross S. (1961), « Faraday consults the Scholars : The Origins of the Terms of Electrochemistry », *Notes and records of the Royal Society of London*, vol.16, n°2, p.188-189.
[279] Faraday à Whewell le 24 avril 1834, cité par Ross (1961), p.199-200.
[280] Avant la publication des mémoires dans les *Transactions*, une lecture en est toujours faite devant la *Royal Society*. Plusieurs mois peuvent s'écouler entre les deux évènements et ce qui a été lu n'est donc pas

Entre janvier et l'été 1834, il prend contact avec un savant intéressé, entre autres, par les problèmes de terminologie scientifique : le révérend William Whewell. La rigueur sémantique de ce dernier est reconnue et lui permettra de rendre légitime la nouvelle terminologie électrochimique. Les deux hommes se connaissent déjà. En effet, au début de l'année 1831, Faraday avait publié au journal de la *Royal Institution* un article de Whewell, alors professeur de minéralogie à Cambridge, concernant la notation en chimie[281]. Cet article était très critique envers les notations employées sur le continent et celles de Berzelius étaient particulièrement visées[282]. Faraday avait alors partagé avec lui son regret qu'un tel manque de cohérence existât dans les notations des uns et des autres. À partir d'avril 1834, c'est-à-dire environ trois mois après la lecture de ses *seventh series* à la *Royal Society*, mais avant leur publication dans les *Transactions*, Faraday et Whewell entretiennent une intense correspondance. La discussion qui s'engage par courriers interposés permet de cerner les ambitions que Faraday nourrit pour son électrochimie ainsi que la compréhension qu'en développe Whewell. Le 24 avril 1834, le Londonien prend donc la plume pour expliquer à son homologue de Cambridge le problème terminologique qui l'anime. Dans un premier temps, il lui fait part des mots qu'il a inventés avec Nicoll et qu'il a choisis d'employer désormais en électrochimie. Rapidement, il confie qu'il est gêné par le concept de courant électrique. Car, bien qu'il l'emploie abondamment sans le critiquer outre mesure dans ses publications, en coulisse, Faraday trouve le concept de courant « maladroit » et « hypothétique »[283]. Il souhaite donc éviter de se confondre dans des considérations qu'il juge trop spéculatives. Or, il estime que les termes « eisode », « exode », « zeteisode » et « zetexode » sont trop empreints du concept de courant électrique et souhaite les remplacer par des mots « n'impliquant aucune théorie de la nature de l'électricité »[284]. Faraday développe alors une analogie entre le circuit électrochimique et le globe terrestre qui lui permet de se défaire de toute hypothèse sur la nature de l'électricité. En assimilant le globe à un corps magnétique, il imagine des courants électriques parallèles aux latitudes dirigés de l'est vers l'ouest[285]. Grâce à cette analogie, il

---

nécessairement ce qui sera publié. À ce titre, dans le mémoire publié au sein duquel sont introduits les mots « ions », « anion », « cation », « anode » et cathode », Faraday ajoute une note : « Depuis que le papier a été lu, j'ai changé quelques-uns des termes que j'avais proposés au départ ». Faraday (1834a), « ERE, seventh series », *PTRS*, vol.124, p.79, note du §666. Ross (1961), p.199.

[281] Ross (1961), p.196.

[282] Whewell W. (1831), « On the employment of notation in Chemistry », *Journal of the Royal Institution*, vol.1, p.437-453. La critique de Berzelius est p.449 et p.453.

[283] Ross (1961), p.200.

[284] Il écrit en outre à Whewell : « J'ai peu de doute que la vue actuelle des courants électriques et les notions par lesquelles nous essayons de les concevoir vont bientôt disparaître » Ross (1961), p.200.

[285] Voyant la relation que semblent entretenir les deux phénomènes, Ampère s'était demandé en 1820 si le magnétisme de la Terre ne pouvait pas être une conséquence d'actions électriques. Darrigol (2000), p.6-7.

parvient à imposer une unité ainsi qu'un sens au courant électrique tout en proposant « un standard naturel qui, quels que soient les changements de nos théories ou de nos connaissances de l'Électricité, aura toujours la même relation »[286].

Faraday suggère alors l'emploi de mots qui évoquent la géographie terrestre. Il en invente six : « eastode », « oriode » ou « anatolode » pour remplacer « eisode » et « westode », « occiode » ou « dysiode » en substitution d'« exode ». La réponse de Whewell lui parvient le 25 avril. Présent à la *Royal Society* lors de la lecture du mémoire de Faraday, il considère que sa démarche est heureuse et lui confie : « Je fus bien satisfait de la plupart des mots que vous mentionnez ; et je suis content et gratifié de vous assister en les libérant de suppositions et d'implications fausses, aussi bien que de monstruosités philologiques »[287]. Whewell suggère alors les mots « anode » et « cathode » à la place des termes « eastode » et « westode » proposés par Faraday. Le savant de Cambridge estime en effet qu'en plus d'exprimer aussi bien les cheminements vers l'est et l'ouest, ces mots sont plus simples que les précédents. Il ajoute que les mots grecs dont ils sont issus (*anodos* et *cathodos*), en plus de ne pas être des mots composés pour l'occasion, expriment le levant et le couchant et qu'ainsi l'idée de mouvement dans des directions opposées est bien mobilisée[288]. Plus loin, il exprime son indisposition envers le terme « zetode ». Le suffixe –ode lui paraît particulièrement contre-indiqué car il pourrait laisser penser que l'auteur parle de l'« électrode », comme c'est le cas dans « anode » et « cathode ». Puisque ce n'est absolument pas ce que Faraday souhaite exprimer (car il s'agit de désigner les corps qui se déplacent vers les électrodes), Whewell propose un nouveau mot. Il a le souci de faire apparaître l'aspect élémentaire du corps en décomposition, en particulier son aspect non homogène avec les électrodes. Le mot en question est « stecheon » dérivé d'un mot grec signifiant « aller en rang ». Whewell propose également de parler d'« electrostecheon » afin de distinguer les éléments obtenus par électrolyse des autres éléments analogues obtenus par l'analyse chimique classique qu'il souhaite renommer « chemostecheons ». Pour désigner les stecheons qui se rendent à l'anode et à la cathode, il invente également les mots « anastecheon » et « catastecheon ».

Mais Faraday, préoccupé par une utilisation facile des mots, n'est guère satisfait par la prononciation difficile de ces termes. Le 3 mai, il répond qu'il souhaite simplifier cette terminologie : « Je pense que vous serez d'accord avec moi que je ferais mieux de ne pas

---

Faraday avait ensuite développé cette idée au début des années 1830 dans ses *second series*. Fisher (2001), p.81-85.

[286] Ross (1961), p.200.

[287] Ross (1961), p.201.

[288] Ross (1961), p.201.

donner un nouveau mot plutôt que d'en créer un qui ne soit pas capable d'entrer dans l'usage courant. »[289] Sa requête d'un mot nouveau pour « stechion » est entendue par Whewell qui lui répond le 5 mai. Estimant juste l'objection concernant la complexité des mots envisagés jusqu'alors, il prend la décision de les raccourcir :

> « Si vous prenez *anode* et *cathode*, je proposerais pour les deux éléments résultant de l'*électrolyse* les termes *anion* et *cation*, qui sont des participes neutres signifiant *ce qui monte*, et *ce qui descend* ; et pour les deux ensemble vous pourriez utiliser le terme *ions*, à la place de *zetodes* ou *stechions*. Le mot n'est pas un substantif en grec, mais il peut facilement être considéré comme tel, et je suis persuadé que la brièveté et la simplicité des termes que vous aurez ainsi procureront une acceptation universelle sous quinzaine. »[290]

La lettre de Whewell convainc Faraday qui reprend à son compte le le courrier de son correspondant dans son mémoire publié aux *Transactions* : « Je propose de distinguer de tels corps en appelant *anions* ceux qui vont à l'*anode* du corps en décomposition ; et ceux passant à la *cathode*, *cations* ; et quand j'ai l'occasion de parler d'eux ensemble, je les nommerai *ions*. »[291] L'exposition de cette nouvelle terminologie constitue la première partie de ses *seventh series*[292]. Dans le mémoire publié, Faraday exprime donc publiquement et par écrit son refus catégorique des termes jusqu'alors employés par les électrochimistes.

Deux éléments sont donc à l'origine de ce nouveau concept auquel est associée une nouvelle terminologie. Tout d'abord, il y a chez Faraday un souci de démarcation d'une théorie qu'il estime désuète ; ensuite, ce désir est régulé par un besoin de simplicité. L'introduction des ions par Faraday se fait dans le cadre de sa conception de l'électricité. Ils sont définis de manière abstraite et ne sont pas l'objet d'une étude à part entière. Leur introduction permet la mise en cohérence entre les observations de dégagements de corps aux électrodes et le point de vue dynamique de l'électricité. Ils ne sont conçus que comme de simple corps capables de « voyager » suivant le courant électrique. Le mot « ion » désigne parfaitement cette idée et signifie en grec « celui qui se déplace ». Les ions n'ont donc pour l'heure qu'une propriété : celle de se mouvoir.

---

[289] Ross (1961), p. 203.
[290] Ross (1961), p.204.
[291] Faraday (1834a), p.79, §665. Il ajoute deux courtes notes dans lesquelles il explique les significations grecques de l'origine des mots qu'il propose.
[292] Faraday (1834a), p.77-78, § 662.

5- Établissement d'une loi de l'action électrochimique.

Afin de donner une définition complète de ce que sont les ions pour Faraday, il est capital de comprendre la manière dont il conçoit leur matérialité. Au fur et à mesure de ses investigations, le Londonien se rend compte des perspectives chimiques que son concept ouvre. En 1832, il avait déjà annoncé qu'un courant électrique peut faire dévier l'aiguille d'un galvanomètre proportionnellement à la quantité d'électricité qu'il transporte[293]. Puis, il avait pensé que ce devait être aussi le cas pour le courant en jeu dans la décomposition électrochimique[294]. Dans ses *fifth series*, il était allé plus loin. Il avait annoncé que la somme des décompositions chimiques traversant une section d'électrolyte est une constante, quelle que soit sa forme géométrique ou sa distance au pôle. Il s'agissait là d'une conséquence de l'idée selon laquelle toutes les sections du liquide en décomposition peuvent être considérées comme des pôles[295]. Faraday était ainsi parvenu à décrire la conduction électrique comme une propagation de proche en proche dans la matière. Il avait ensuite généralisé en écrivant :

> « *[P]our une quantité constante d'électricité, quel que soit le conducteur en décomposition, qu'il s'agisse d'eau, de solutions salines, d'acides, de corps fondus, &c., la quantité d'action électro-chimique est aussi une quantité constante, i.e. est toujours équivalente à un effet chimique standard fondé sur l'affinité chimique ordinaire.* »[296]

Concrètement, il annonçait qu'il est possible d'établir une relation entre la quantité d'électricité soumise à l'électrolyte et la force qui maintient entre eux les composés chimiques.

Dans ses *seventh series*, Faraday est plus affirmatif et fait preuve d'une volonté farouche d'imposer son idée. Il lui donne d'abord un nom : la « loi d'action électrolytique définie » (*law of the definite electrolytic action*), la rappelle très régulièrement, la consolide expérimentalement et la précise. Pour la renforcer, il fabrique cinq appareils différents fonctionnant sur le même principe : tous permettent de recueillir les gaz issus de la décomposition de l'eau [Annexe 5-2]. L'un d'entre eux, constitué d'une petite cornue à col

[293] Faraday (1833a), p.50, §367. Guralnick (1979), p.62.
[294] Faraday (1833a), p.53, §377.
[295] Pour Faraday, l'électrolyte est donc un environnement invariant dans ses propriétés matérielles. Tout point soumis à l'influence du courant l'est de façon identique aux autres.
[296] Faraday (1833b), p.692-693, §505. Les italiques sont de Faraday.

long et étroit accueillant deux électrodes, lui est particulièrement utile. Il permet la collecte d'une grande quantité de gaz et peut fonctionner pendant plusieurs jours. Les gaz émis sont transmis à travers le col vers une « auge pneumatique » (*pneumatic trough*) qui permet de les recueillir[297]. Une fois que le processus de décomposition est jugé accompli, la quantité de gaz est mesurée et permet de définir la quantité d'électricité qui a traversé l'instrument. À l'aide de ces appareils qu'il nomme « volta-electromètres » (*volta-electrommetters*, puis *voltametters* à partir de 1838), Faraday vérifie alors la véracité de sa loi en faisant varier divers paramètres (taille des électrodes, intensité électrique et « force » de la solution)[298]. Toutes ses expériences le confirment alors dans son idée[299]. Cela est peu étonnant car Faraday a raisonné de la manière suivante : il a défini la quantité de courant comme étant déterminée par la quantité de corps décomposée, puis a conçu un instrument permettant de recueillir ces corps, et enfin il a considéré les résultats obtenus par l'intermédiaire de cet instrument comme prouvant sa définition de la quantité de courant. Darrigol estime que la loi de Faraday est une tautologie, je suis tout à fait d'accord avec lui et précise qu'elle est issue d'une argumentation circulaire. Il s'agit là, à mon sens, d'une caractéristique forte des travaux électrochimiques de Faraday[300]. Lorsqu'il observe que l'électrolyse de certaines substances ne concorde pas avec sa loi, il l'explique par la formation de composés secondaires afin de la préserver *ad hoc*[301]. John Frederic Daniell (1790-1845), malgré son attachement envers les idées de Faraday sera plus tard critique envers ce point précis. Pour apporter du crédit à sa loi, Faraday mesure les masses de produits dégagés ou déposés aux électrodes et les compare à la quantité d'électricité que lui fournit son voltamètre. Avec divers chlorures, iodures et oxydes, il parvient à des résultats qu'il estime satisfaisants[302]. Il en vient à conclure que le « *chemical power of a current of electricity is in direct proportion to the absolute quantity of electricity which passes.* »[303] La précision apportée par rapport à ses *fifth series* est donc la relation de proportionnalité.

Au cours de son argumentation, Faraday complète sa loi en lui adjoignant les concepts d'équivalents et de proportions définies empruntés à Wollaston et à Joseph Proust (1754-

[297] Faraday (1834a), p.86-87, §706-712.
[298] Faraday (1834a), p.87-91, §713-727. La force de la solution est définie par Faraday comme la quantité d'acide sulfurique dilué dans l'eau. L'acide sulfurique est connu comme facilitant la décomposition de l'eau. Davy (1807), p.47.
[299] Faraday (1834a), p.87-91, §713-731.
[300] Darrigol O. (1998), « Aux confins de l'électrodynamique maxwellienne : Ions et électrons en 1897 », *Revue d'histoire des sciences*, vol.51, n°1, p.8.
[301] Faraday (1834a), p.102, §782.
[302] Faraday (1834a), p.102-107, §783-806.
[303] Faraday (1834a), p.87, §713 et §783. Les italiques sont de Faraday. Il s'agit là de ce que l'on nomme aujourd'hui couramment « première loi de l'électrolyse ». Guralnick (1979), p.59.

1826). Il stipule que lorsqu'une quantité constante d'électricité traverse une série de solutions variées, la masse des corps décomposés est cohérente avec celle obtenue par la loi des équivalents chimiques. Ainsi, en plus de sa détermination de la proportionnalité entre quantité d'électricité et de matière, Faraday établit qu'il existe une relation entre tous les composés et qu'elle est due à la force électrique[304]. Il a conscience que ces proportionnalités peuvent amener à une vision corpusculaire de l'électricité si elles sont rapprochées de l'atomisme :

> « The theory of definite electrolytical or electro-chemical action appears to me to touch immediately upon the *absolute quantity* of electricity or electric power belonging to different bodies. It is impossible, perhaps, to speak on this point without committing oneself beyond what present facts will sustain ; and yet it is equally impossible, and perhaps would be impolitic, not to reason upon the subject. Although we know nothing of what an atom is, yet we cannot resist forming some idea of a small particle, which represents it to the mind ; and, though we are in equal, if not greater, ignorance of electricity, so as to be unable to say whether it is a particular matter or matters, or mere motion of ordinary matter, or some third kind of power or agent, yet there is an immensity of facts which justify us in believing that the atoms of matter are in some way endowed or associated with electrical powers, to which they owe their most striking qualities, and amongst them their mutual chemical affinity. […] [I]f we adopt the atomic theory or phraseology, then the atoms of bodies which are equivalents to each other in their ordinary chemical action, have equal quantities of electricity naturally associated with them. But I must confess I am jealous of the term *atom*; for though it is very easy to talk of atoms, it is very difficult to form a clear idea of their nature, especially when compound bodies are under consideration. » [305]

Cette citation montre la capacité de Faraday à baser un raisonnement sur des conceptions corpusculaires de la matière et de l'électricité envers lesquels il est pourtant sceptique. Il est motivé en cela par les nombreux résultats qui apportent, depuis 1808, un grand crédit à l'atomisme de Dalton. Mais aux atomes de Dalton, Faraday préfère les équivalents de Wollaston. Ce dernier avait introduit le concept d'équivalents afin d'éviter de

[304] Guralnick (1979), p.61. Faraday (1834a), p.113, §836. La « seconde loi de l'électrolyse » aujourd'hui.
[305] Faraday (1834a), p.116, §852 et p.121, §869.

s'engager sur le terrain trop spéculatif de la nature des atomes[306]. Les équivalents étaient conçus comme purement empiriques et rendaient compte des proportions dans lesquels les éléments se combinent les uns aux autres. La plupart des Britanniques sont à l'aise avec cette idée, elle est notamment employée par la jeune génération grâce à la diffusion d'une règle coulissante qui permet de déterminer les équivalents en un coup d'œil. Faraday lui-même les enseigne à la *Royal Institution* depuis plusieurs années et est convaincu de leur pertinence[307]. Il emploie les équivalents de Wollaston car les atomes sont pour lui des entités inaccessibles aux sens humains ; ils ne peuvent pas être à la base d'un raisonnement savant correct. D'une manière générale, Faraday est très peu enclin à donner des explications à un phénomène s'il ne l'a pas lui-même observé et approfondi expérimentalement. Dans le même temps, en France et dans l'Empire Germanique se développent des conceptions atomistiques plus abstraites sous l'impulsion de Liebig, Gay-Lussac, Friedrich Wöhler et Jean-Baptiste Dumas tous influencés par l'approche de Berzelius[308].

Une fois formulée sa loi de l'action électrolytique définie, Faraday envisage d'établir une nouvelle classification des corps. Il estime qu'une telle entreprise pourrait dévoiler de façon claire les relations qu'ils entretiennent les uns avec les autres. Il différencie tout d'abord les substances décomposables par le courant électrique de celles qui ne le sont pas. La « décomposabilité » dépend à la fois des éléments et des proportions dans lesquelles ils sont combinés[309]. Puis, il stipule que les ions obéissent à une loi d'équivalence, analogue à celle de Wollaston mais spécifique à l'électrochimie. Il introduit ainsi une « loi des équivalents électrochimiques » à laquelle tous les ions sont censés obéir. Il formule ensuite onze propositions qui rendent compte des caractères des électrolytes, des ions et des équivalents électrochimiques :

1- Un ion seul ne peut se déplacer ; pour cela, il doit obligatoirement être associé à un autre ion.
2- Un cation doit être associé à un anion. Plus ils sont opposés dans leurs propriétés chimiques, plus leur transfert est facilité.

[306] Wollaston W. H. (1814), « A Synoptic Scale of Chemical Equivalents », *PTRS*, vol.104, p.1-22.
[307] Golinski J. (1999), *Science as Public Culture : Chemistry and Enlightenment in Britain, 1760-1820*, (Cambridge : Cambridge University Press), p.268-269. Faraday M. (1830), *Chemical Manipulation, Being Instructions to Students in Chemistry*, (Londres : John Murray) p.544-555.
[308] Rocke A. J. (2001), *Nationalizing Science*, (Cambridge : MIT Press), p.302-303. Voir également Jackson C. M. (2008), « Visible work : the role of students in the creation of Liebig's Giessen research school », *Notes and Records of the Royal Society*, vol.62, p.31–49.
[309] Faraday (1834a), p.111, §823.

3- Le déplacement des ions obéit à un principe de symétrie : un cation qui atteint une électrode doit voir un anion atteindre l'électrode opposée de façon simultanée.
4- Un électrolyte est composé de deux ions.
5- Les équivalents électrochimiques n'obéissent pas à une loi de proportions multiples.
6- Les corps non décomposables quand ils sont seuls en solution ne le sont pas non plus s'ils sont combinés à d'autres corps.
7- La nature de l'électrode ne joue probablement aucun rôle dans le processus de décomposition. Elle est néanmoins en cause dans la formation de composés secondaires car elle peut réagir avec les ions qui lui sont voisins.
8- Les éléments qui constituent les électrodes réactives avec des ions sont eux-mêmes des ions.
9- Les ions composés ne sont pas forcément constitués des équivalents électrochimiques d'ions simples.
10- Il existe une règle de constance des équivalents électrochimiques : une substance *A* séparée d'une substance *B* possède le même nombre équivalent que lorsqu'elle est séparée d'une substance *C*.
11- Il y a une identité entre équivalents chimiques et électrochimiques.[310]

Faraday tire deux enseignements de quelques-unes de ces conclusions. Il estime d'abord que les propositions 2 et 3 permettent de déterminer les équivalents électrochimiques par une nouvelle méthode. Puisqu'il y a symétrie dans le déplacement d'ions associés, il pense qu'il est possible de déduire la formation d'un ion par celle de son ion associé. En effet, la formation simultanée des deux ions à leurs électrodes opposées n'est pas toujours observable car il peut se produire des réactions secondaires avec l'électrode. Pour Faraday, les propositions 2 et 3 démontrent que l'ion observé à une électrode fournit une information sur celui qui lui est associé. La seconde conclusion de Faraday résulte des propositions 4 et 5. Puisque les proportions des équivalents électrochimiques sont toujours simples, il pense qu'il est possible de déterminer l'équivalent d'un corps composé si l'on connait la nature de la substance recueillie à une des électrodes[311]. Ainsi, en plus des expériences qu'il a déjà menées, Faraday dispose d'une nouvelle panoplie lui permettant de déterminer un grand nombre d'équivalents électrochimiques. Il parvient à définir, avec des certitudes variées, ceux

[310] Faraday (1834a), p.111-113, §826-836.
[311] Faraday (1834a), p.113, §837-840.

de 18 anions et de 35 cations. Il dresse alors une « table des ions » rappelant celles de Dalton, Wollaston ou Berzelius [Annexe 6]. Pour Faraday, les ions sont donc une alternative aux atomes, équivalents ou autres proportions jusqu'alors proposés par les leaders de la chimie. Ainsi définis par les rapports qu'entretiennent les électrolytes avec l'électricité, ils sont donc pensés par Faraday comme des entités bien distinctes de celles qui sont qualifiées par l'analyse de l'expansion des gaz, comme le sont les atomes par exemple. Il les conçoit comme des corps à part entière, ni atomes, ni molécules. Pour lui, la substance en décomposition est corpusculaire, elle est une « masse de particules actives » qui participe à l'effet électrique global[312]. Faraday envisage d'ailleurs de remplacer la théorie globalisante des atomes par un universalisme ionique : « It is probable that all our present elementary bodies are ions, but it is not as yet certain. »[313] Mais il écrit cette phrase dans le contexte d'une classification qu'il estime encore imparfaite et dont il n'est pas tout à fait certain de la généralité.

Si la nature électrique de l'affinité chimique était pressenti par les électrochimistes du début du siècle, désormais Faraday la définit en profondeur, la quantifie et la mesure. Le lien intime entre électricité et matière est désormais porté par une nouvelle entité : les ions. Ils sont différents des concepts précédents car ils sont attachés à une nouvelle conception de l'électricité basée sur l'idée d'une propagation de proche en proche. Par ailleurs, ils sont matériels bien que leur atomicité ne soit pas envisagée. L'ion est aussi un concept d'autorité et permet à Faraday de proposer une vision alternative de l'électrochimie. La manière dont il est accepté par les héritiers desélectrochimistes évoqués dans la première partie n'est pas univoque et il acquiert bientôt des publicités, des définitions et des utilités variées.

[312] Faraday (1833b), p.696, §518.
[313] Faraday (1834a), p.115, §849.

Chapitre 5- Accueil britannique de l'électrochimie de Faraday.

1- Premier accueil des ions à Londres.

Lorsqu'au début du mois de mai 1834, (c'est-à-dire entre la lecture des *seventh series* devant la *Royal Society* et leur publication) Faraday discute des mots qu'il a convenus d'employer désormais, il fait l'amer constat qu'ils bénéficient d'un accueil très mitigé. Mais en mettant en exergue le fait qu'ils lui ont été suggérés par Whewell, Faraday balaye le scepticisme :

> « J'ai suivi votre conseil et les mots utilisés sont anode cathode anions cations et ions je n'aurai que peu l'occasion d'utiliser le dernier. Quelques vives objections ont été faites à leur encontre et je me suis retrouvé dans la condition de l'homme avec son Fils et son Âne qui essayait de contenter tout le monde ; mais quand j'ai levé le bouclier de votre autorité il fut merveilleux d'observer comme le ton des objections se dissipa[.] Je suis assez enchanté par la facilité d'expression que me donnent les nouveaux termes et je vous serai toujours reconnaissant pour l'aimable assistance que vous m'avez donnée[.] »[314]

Plusieurs enseignements importants sont à tirer de cet évènement, ils ne sont pas négligeables. Tout d'abord, Faraday ne pense pas que le mot « ion » soit très important. Il ne s'agit en effet pour lui que d'un terme globalisant les anions et cations. Ce sont ceux-là qui importent, ils ne peuvent exister l'un sans l'autre et sont toujours associés dans une vision symétrique de la décomposition électrochimique. Deuxièmement, les savants auxquels il soumet les mots n'en sont pas convaincus au premier abord. Les raisons d'un tel scepticisme ne sont pas évoquées en détail par Faraday, il est possible néanmoins d'en expliquer quelques aspects. D'un point de vue conceptuel, les *philosophers* britanniques sont peut-être peu enclins à revoir l'aspect newtonien des travaux de Davy que Faraday dénonce : les attractions et répulsions à distance. Les objections portent aussi probablement sur la terminologie : utiliser « ion », « cation », « anion » peut paraître gênant car ils sont identiques aux suffixes d'un grand nombre de mots couramment employés, particulièrement en science. Quoiqu'il en

[314] Faraday à Whewell le 15 mai 1834, cité par James F. (1993), *The Correspondence of Michael Faraday*, vol.2 (1832-1840), (Londres : Institution of Electrical Engineers), p.186-187. Ici Faraday fait allusion à la fable de Jean de la Fontaine intitulée *Le meunier, son fils et l'âne*.

soit, il semble que dans les années 1830, hors des murs de la *Royal Institution*, Faraday ne bénéficie pas d'une position d'autorité en électrochimie qui puisse lui permettre une telle refondation : le champ est cohérent et placé sous l'autorité du défunt Davy. Les mots, si réfléchis qu'ils soient, ne pourraient aucunement s'imposer dans le langage courant sans le soutine de Whewell. Par ailleurs, l'humilité et le désintéressement décrits amplement dans les biographies de Faraday doivent être pondérés en considérant son besoin de reconnaissance qui le pousse à un désir de marquer l'histoire de son empreinte[315]. À n'en pas douter, il gagne en autorité car il bénéficie d'une bonne image, d'une ambition certaine et du soutien d'un savant influent.

C'est logiquement à Londres que l'intérêt pour les ions se porte dans un premier temps. Certains savants habitués de la *Royal Institution* montrent en effet très vite leur accord envers la théorie, les concepts et les mots de Faraday. C'est le cas d'Edward Solly (1819-1886), un jeune savant qui réside à Albemarle Street, la rue où est installée la *Royal Institution*[316]. Lors de recherches visant à comprendre l'effet de l'électricité sur l'acide iodique, il s'en remet à une interprétation rigoureuse des travaux de Faraday et conclut que ce composé n'est pas un électrolyte puisque ses ions constitutifs se sont rendus à la même électrode[317]. Faraday semble donc exercer une influence réelle sur la jeune génération savante londonienne. En plus d'être plutôt ouverte aux non-initiés, la *Royal Institution* accueille en effet plusieurs *gentlemen*, parfois très jeunes, démontrant de bonnes compétences dans l'exercice philosophique.

Puis, dans le volume de 1837 du *Philosophical Magazine*, Golding Bird (1814-1854) s'empare de la terminologie ionique dans le cadre de recherches sur l'albumen. Bird est un médecin londonien renommé, il est *lecturer* au *Guy's Hospital* et côtoie assidument le *Royal College of Physicians*. C'est probablement à cet endroit qu'il a pu avoir vent des discussions tout juste engagées entre Faraday et son médecin concernant la nouvelle terminologie de l'électrochimie. En effet, le docteur John Ayrton Paris, membre du *Royal College* est un bon ami de Faraday[318]. En intégrant le concept d'ion à des recherches concernant la médecine, Bird le soumet à des lecteurs plus éloignés des seules préoccupations électrochimiques. Il cherche donc à élargir la sphère d'influence du concept d'ion, en rappelant simplement « à

[315] Whewell fait état de ce désir de faire histoire. Ross (1961), p.213.
[316] Après l'obtention du titre de chimiste à la *Royal Asiatic Society*, il deviendra en 1841 *lecturer* à la *Royal Institution*. Cole G. (1898), « Solly, Edward », *Dictionnary of National Biography*, vol.53, p.214.
[317] Solly E. (1836), « Further experiments on conducting power for electricity », *PM*, vol.8, p.401-402.
[318] Il l'a notamment sollicité pour écrire une biographie de Davy et l'invite régulièrement à des dîners. James (1991), p.497.

ceux qui ne seraient pas très au courant des recherches de Faraday » les définitions des mots ion, anion et cation[319].

2- John-Frederic Daniell et William Robert Grove : soutiens et approfondissements.

Mais c'est John Frederic Daniell, le professeur de chimie du *King's College* de Londres, qui est sans conteste le plus fervent adepte des positions de Faraday sur l'électrochimie. Très croyant[320] et fortement imprégné d'idéaux universels, Daniell est considérablement plus proche de Faraday que beaucoup de personnalités mondaines gravitant autour d'Albemarle Street. Les deux hommes avaient déjà collaboré en 1824 lorsque Daniell avait demandé à Faraday de mener une expérience sur les gaz hydrogène et oxygène ; ils en avaient profité pour échanger au sujet de l'effet du soleil sur l'oxydation des corps[321]. Quelques années plus tard, c'est notamment autour des réunions du Dr. Paris que les deux hommes se côtoient, même si les mondanités ne sont pas du goût de Faraday : « extra dinners are little to me except as a proof of the kind feelings of my friends »[322]. Par ailleurs, la position institutionnelle de Daniell en fait l'un des rares universitaires à enseigner la chimie à Londres[323]. Les deux hommes se respectent, ils ont notamment le souci de ne pas empiéter sur leurs territoires savants respectifs[324]. Les proximités géographique, philosophique et générationnelle (Daniell est né en mars 1790, Faraday en septembre 1791) facilitent donc la collaboration savante entre les deux hommes qui se lient d'une solide amitié : « to have gain and retain the kindly feelings of your heart is to me matter of great self congratulation. »[325] Daniell devient donc un interlocuteur privilégié du savant de la *Royal Institution*. Les deux

[319] Bird G. (1837), « Experimental Researches on the Nature and Properties of Albumen, &c. », *PM*, vol.10, p.90.
[320] La philosophie chimique de Daniell est profondément ancrée dans la religion et obéit au principe de « trinité » défini par Davy en 1812 (Cf. p.35-36). Il le cite *in extenso* dans les conférences introductives à son cours du *King's College*. Fonds Daniell (*King's College London Archives*), KCLCA K/PP62/2/3 (Introductory Lecture-King's College, October 1841 & 1843, p.46).
[321] Fonds Daniell (*King's College London Archives*), KCLCA K/PP62/1/14.
[322] Faraday à Daniell le 6 novembre 1832. Fonds Daniell (*King's College London Archives*), KCLCA K/PP62/1/15.
[323] Il n'y existe en effet que deux établissements universitaires : le *King's College* et l'*Universty College*. Ils se fédèrent en 1836 pour former l'*University of London*. Le *King's College* ne possède qu'une chaire de chimie tandis qu'Edward Turner est le titulaire de la chaire de chimie de l'*University College*. Turner D. M. (1927), *History of Science Teaching in England*, (Londres : Chapman & Hall), p.82-84. Gold V. (1973), « Samuel Taylor Coleridge and the Appointment of J. F. Daniell, F.R.S., as Professor of Chemistry at King's College London », *Notes and Records of the Royal Society of London*, vol.28, n°1, p.25-26.
[324] Bence Jones (1870), p.35-36.
[325] Faraday à Daniell le 11 Avril 1839. Fonds Daniell (*King's College London Archives*), KCLCA K/PP62/1/16.

hommes se retrouvent parfois ensemble au laboratoire de Faraday qui prend régulièrement le temps d'expliquer ses travaux à son collègue[326] :

> « YOU know how deep an interest I have taken in your " Experimental Researches in Electricity," and how zealously I have availed myself of the opportunities, which you have ever kindly afforded me, of profiting by your oral explanation of such difficulties as occurred to me in the study of your last series of papers in the Philosophical Transactions. »[327]

Au contact de Faraday, Daniell délaisse alors peu à peu des recherches météorologiques reconnues et développe un intérêt grandissant pour l'étude de l'électricité.

Une application pratique des principes de Faraday : la pile à courant constant.

Dans ses *seventh series*, Faraday dévoile une ambition technique pour sa loi de l'action électrochimique définie. Il estime qu'il y a de bonnes raisons de penser qu'une étude approfondie de sa validité et de ses principes peut permettre d'améliorer la puissance des batteries ou de confectionner de nouveaux instruments plus efficaces « which shall a thousandfold surpass in energy those which we at present possess »[328]. Il ne fait guère de doute qu'il parle autour de lui de ce projet et que Daniell y porte une attention particulière. En effet, en 1836, ce dernier lui adresse un courrier destiné à être communiqué à la *Royal Society*[329]. Il y explique d'abord qu'il a été convaincu très vite de la qualité des travaux de son collègue, et estime « that the science of chemistry would date, from their publication, one of its great revolutions and eras of fresh impulse ». Souhaitant participer à cet élan nouveau, il confie qu'une fois la théorie comprise il a souhaité la faire partager à ses élèves du *King's College* : « I have exposed your great discovery of the *definite chemical action of electricity*, I have found no fact to militate against it »[330]. Dans ce but pédagogique, Daniell a décidé de

[326] A ce titre, il semble qu'une expérience de Faraday ait largement contribué à inspirer Daniell dans la confection de sa pile à courant constant. Voir Faraday (1834b), « ERE, 8th series », *PTRS*, vol.124, p.444, §956. Par ailleurs, on pourra se référer à une photographie prise entre 1840 et 1845 où les deux hommes posent dans le laboratoire de Faraday. Ils y miment chacun deux attitudes savantes : l'exposition pour Faraday et la réflexion pour Daniell.

[327] Daniell (1836), « On voltaic Combinations », *PTRS*, vol.126, p.107. Voir aussi Owen D. (2001), « The Constant Battery and the Daniell-Becquerel-Grove Controversy », *Ambix*, vol.48, p.26.

[328] Faraday (1834a), p.122, §873.

[329] Entretemps, Faraday a publié ses *eighth* et *tenth series* portant elles aussi sur l'électrochimie. Les recherches de Faraday menant aux *tenth series*, consacrée à des améliorations de la pile de Volta, semble être l'élément déclencheur de l'invention de Daniell.

[330] Daniell (1836), p.107.

concevoir de nouvelles expériences et appareils qu'il pourrait exposer pendant ses cours. Afin de rendre ses exposés clairs, il a envisagé de produire un courant électrique constant. En effet, les arrangements voltaïques traditionnels sont le siège de multiples phénomènes chimiques (dépôts, dégagements gazeux, polarisation…) qui rendent le courant inconstant.

C'est en étudiant la loi de Faraday que Daniell envisage de produire un courant constant par l'action chimique des corps. Plusieurs observations expérimentales le confortent dans cette idée. Il remarque tout d'abord que la surface d'une plaque de zinc amalgamé (un alliage de zinc et de mercure) plongée dans une solution d'acide sulfurique se recouvre de bulles d'hydrogène et qu'après vingt-quatre heures d'immersion, une masse infime de la plaque a été dissoute[331]. Pour expliquer ce phénomène, il suppose que l'hydrogène formé adhère fortement à la surface de la plaque de zinc amalgamé, protégeant ainsi sa dissolution par l'acide sulfurique. Il imagine qu'une « force d'adhésion hétérogène » retient les gaz à la surface des métaux et qu'elle influe alors de manière importante sur l'affinité entre ces corps. Pour vérifier son hypothèse, le professeur du *King's College* ajoute à la solution une petite quantité d'acide nitrique qu'il sait réactif avec l'hydrogène. La plaque se dissout entièrement dans la solution sans qu'aucun dégagement gazeux ne soit constaté. Daniell suppose alors que l'acide nitrique est entré en combinaison avec l'hydrogène formé par la décomposition de l'eau et qu'ainsi, la plaque non protégée par la couche gazeuse d'hydrogène a pu se dissoudre[332]. Cette expérience lui donne une idée : puisque Faraday a affirmé qu'il existe une loi de proportionnalité entre quantité de matière décomposée et quantité d'électricité développée, l'inconstance de la pile de Volta ne serait-elle pas simplement due à une inconstance du déplacement des ions ? Or, il vient de l'observer, ces ions semblent être gênés dans leur progression à la surface des métaux. Pour obtenir un courant constant, il serait donc intéressant de se débarrasser des corps qui gênent la progression des ions, à commencer par ces bulles d'hydrogène qui adhèrent aux électrodes.

C'est ce principe de base qui conduit Daniell à fabriquer une pile à courant constant [Annexe 4-2]. L'appareil comprend trois éléments différents. D'abord, un cylindre de cuivre ouvert par le haut, haut de six pouces et large de trois pouces et demi, est partiellement fermé par le bas ne laissant que l'espace suffisant à l'insertion d'un siphon en verre. Ensuite, un bâton de zinc amalgamé de six pouces de long et d'un demi-pouce de diamètre est positionné à l'intérieur du cylindre de cuivre. Enfin, une membrane cylindrique est fabriquée à partir

[331] Daniell (1836), p.108.
[332] Daniell (1836), p.108-109.

d'un œsophage de bœuf. Elle est de même longueur que la pièce de cuivre mais d'un diamètre moindre et est interposée entre les deux éléments de métal. Deux solutions différentes sont versées dans les portions intérieure et extérieure à la membrane : la première accueille de l'eau acidulée tandis qu'une solution saturée de sulfate de cuivre est versée dans la seconde. La membrane n'est en fait présente que pour limiter le mélange des deux solutions. Premièrement, l'utilisation de sulfate de cuivre permet d'empêcher l'adhésion de gaz hydrogène à la pièce de cuivre : le gaz réagira en effet préférentiellement avec le sulfate. Deuxièmement, pour éviter toute combinaison d'oxygène avec le zinc amalgamé, l'eau acidulée est versée en continu dans la portion interne à la membrane à l'aide d'un entonnoir. De cette manière, l'oxyde de zinc est évacué du voisinage du bâton métallique sous forme d'une solution plus lourde qui se déverse dans le siphon[333]. Il remplit ainsi son objectif : limiter les dépôts et les dégagements gazeux.

En reliant les deux pièces de métal par un fil de platine, Daniell constate qu'aucun gaz ni oxyde ne se forment à la surface des électrodes (qu'il nomme « plates » par précaution sémantique car elles ne sont pas connectées à une pile) et que lorsqu'un voltamètre est connecté au circuit, l'action est très énergétique et bien plus constante que dans les batteries voltaïques classiques[334]. Il annonce que son montage est un succès et qu'il a été « capable de dissiper l'une des plus grandes difficultés qui ait jusqu'à présent bloqué ceux qui se sont efforcés de mesurer et de comparer les différents phénomènes voltaïques, à savoir la variabilité de l'action des batteries communes. »[335] S'estimant redevable envers Faraday, il affirme son accord avec la nouvelle théorie électrochimique et il utilise amplement les termes proposés par son ami[336].

Avec Daniell, les ions ne sont donc plus uniquement un concept permettant l'explication d'un phénomène particulier. La maîtrise de leur comportement permet des améliorations significatives des performances des piles. Daniell, qui publie pourtant pour la première fois dans le domaine de l'électricité, se fait très vite une excellente réputation auprès des savants qui comptent dans le domaine. Son travail est en effet de nature à bouleverser les habitudes expérimentales de bon nombre de savants européens qui utilisent les batteries

[333] Les mots « anode » et cathode » tels que définis par Faraday ne désignaient pas l'électrode mais la partie de l'électrolyte à son voisinage proche mais assez rapidement, le sens a glissé pour désigner les électrodes. Un bon exemple est Grove W. R. (1842), « On a voltaic process for etching Daguerreotype plates », *PM*, vol.20, p.19.
[334] Daniell (1836), p.119.
[335] Daniell (1836), p.107.
[336] Daniell (1836), p.108, p.115-117 et p.122. Daniell (1837), « Further Observations on Voltaic Combinations », *PTRS*, vol.127, p.143.

électriques au laboratoire[337]. Faraday se fait donc un allié de poids dans son entreprise de renouveau de l'électrochimie. Car, non seulement, sa théorie semble s'accorder avec une multitude de faits mais elle a été l'élément déclencheur d'une invention importante. Pour autant, Daniell ne s'en tient pas à une application expérimentale, il cherche également à rendre intelligibles les travaux de son ami[338].

Daniell et les composés secondaires.

À partir de 1839, une nouvelle question anime le *natural philosopher* du *King's College*. Dans un nouveau courrier adressé à Faraday le 14 mai 1839 et lu à la *Royal Society* le 13 juin, Daniell attire l'attention de son ami sur un point précis. Il cherche à expliquer les électrolyses simultanées de l'eau et des sels dissous. Il veut savoir si elles ont un lien entre elles :

> « When water is present in an electrolyte, you have yourself remarked that it is probable that it is resolved into its first principles ; and, on the other hand, […] when saline substances are present in water, even in the minutest quantities, they are also separated into their elements, or into their proximate principles. Whether these simultaneous decompositions bear any relation to each other, has never, that I am aware of, been made the object of inquiry. »[339]

Pour entamer son investigation, Daniell cherche à déterminer quelle part d'électricité est portée respectivement par les ions de l'eau et par ceux issus d'un sel dissous. Afin d'apporter des réponses à cette interrogation, Daniell confectionne un nouvel appareil [Annexe 7-*fig.1*]. Après avoir coupé un cylindre de verre d'un volume d'environ quatorze pouces cube dans le sens de la longueur, il introduit une plaque de zinc dans l'une des

[337] La pile de Daniell lui permet aussi d'assoir son autorité en Grande-Bretagne, il se voit ainsi attribuer la médaille Copley en 1837 et la *Royal Medal* en 1842.

[338] Daniell J. F. (1839b), *An Introduction to the Study of Chemical Philosophy*, (Londres : John W. Parker), voir la préface p.vii-xi. James Cumming (1777-1861) pense que l'ouvrage peut se substituer aux écrits de Faraday : « It was a book very much wanted especially by those who had not the opportunity of consulting Faraday's researches which you have illustrated in such a manner that your readers will have no cause to regret the want of the original. » James Cumming à Daniell le 29 avril 1839. Fonds Daniell (*King's College London Archives*), KCLCA K/PP62/1/12. De la même manière, Christian Friedrich Schoenbein (1799-1868) estime que le livre est un bon outil de diffusion des travaux de Faraday : « To my opinion it is not the smallest merit of the book in question that it is the first work of the kind which contains a clear „resumé" of Faraday's views and researches on common electricity. » Schoenbein à Daniell le 19 février 1844. Fonds Daniell (*King's College London Archives*), KCLCA K/PP62/1/65.

[339] Daniell J. F. (1839a), « On the Electrolysis of Secondary Compounds », *PTRS*, vol.129, p.97.

portions et une plaque de platine dans l'autre. Il referme le tout en prenant soin d'interposer une plaque de terre cuite poreuse et fine entre les deux demi-cylindres. Il insère ensuite, par le bas du cylindre, deux fils de platine de 2,75 pouces dans chacun des compartiments de manière à réaliser les connexions nécessaires avec la source d'électricité. Pour finir, il creuse deux trous en haut de chacun des compartiments et y introduit deux tubes de verre destinés à recueillir les éventuels gaz émis[340]. Après s'être assuré de son étanchéité, il remplit le système d'une solution de sulfate de soude et le connecte à une batterie de trente piles de son invention. Daniell souligne d'ailleurs que sans la pile à courant constant, l'expérience qu'il va décrire aurait été impossible à mener :

> « Cette pile a été en action presque chaque jour pendant deux mois, en général de cinq à six heures par jour, et les cylindres de cuivre sont par ce fait devenus considérablement plus épais et plus pesants. La dépense et l'action variable des anciennes piles n'auraient pas permis qu'on en fit un usage aussi prolongé. »[341]

Daniell recueille alors vingt pouces cube d'hydrogène provenant de la « platinode » et neuf pouces cube d'oxygène à la « zincode »[342]. Il en conclue que l'eau de la solution s'est décomposée. Il identifie ensuite une acidité importante de la solution provenant du compartiment dans lequel est placée la « zincode » tandis que la solution du côté « platinode » est fortement basique. En comparant les proportions d'oxygène, d'hydrogène, d'acide et de base obtenus, Daniell conclue : « The results, of even this first experiment evidently indicate that the decomposition of an equivalent of water was accompanied by the decomposition of an exact equivalent of soda, for the differences are but of inconsiderable amount. »[343] En répétant l'expérience avec des solutions de sulfate de soude et de sulfate de potasse de concentrations différentes, Daniell obtient des résultats analogues[344]. Plus loin, il s'enthousiasme :

[340] Daniell (1839a), p.98.
[341] Daniell (1839a), p.97. La traduction française est extraite de Daniell (1841), « De l'électrolysation, soit décomposition électrochimique, des composés secondaires », *Archives de l'électricité*, vol.1, p.595.
[342] Les mots « zincode » et « platinode » sont inventés par Daniell, ils désignent les électrodes utilisées. Il est à noter que ces mots déplaisent à Whewell. Ils obligeraient selon lui à utiliser autant de noms qu'il y a de métaux pouvant servir d'électrode. Whewell (1847), *The Philosophy of the Inductive Sciences, founded upon their History*, vol.2, (London : John W. Parker), p.537.
[343] Daniell (1839a), p.99.
[344] Daniell (1839a), p.99-101.

> « Now if we regard, in the usual way, the convection of the current as effected in the voltameter by the transfer of the oxygen and hydrogen alone, we appear at first to be led to this extraordinary conclusion, namely, that the same current, which is just sufficient to separate an equivalent of oxygen from an equivalent of hydrogen in one vessel, will at the same time separate an equivalent of oxygen from hydrogen, and an equivalent of sulphuric acid from an equivalent of soda, in another vessel. The cleaning up of such a result must obviously be of the first importance. »[345]

L'importance de cette conclusion réside dans le fait que selon ce point de vue le transfert des ions dissous s'effectue au même rythme que celui des ions de l'eau. La première hypothèse de Daniell est alors que l'électricité agit de la même manière sur tous les ions et qu'elle se divise en parts égales entre eux.

Mais comment respecter la loi de l'action définie si l'électricité se divise entre les différents types d'ions ? La quantité d'électricité fournie devrait nécessairement, selon la loi, décomposer une quantité définie de matière. Un partage de l'électricité entre des composés différents devrait donc entraîner un partage dans les quantités de matière recueillies aux électrodes, mais cela est contraire à ses résultats expérimentaux.

Depuis Davy, les électrochimistes considèrent que l'eau est incapable de se décomposer seule. Cette décomposition de l'eau en hydrogène et oxygène ne s'effectue que si elle est mise en présence d'un corps étranger. L'acide sulfurique est considéré comme le plus efficace pour réaliser la décomposition de l'eau. Daniell cherche à élaborer une idée qui puisse expliquer à la fois la nécessité de la présence d'un corps étranger dissous pour décomposer l'eau et les résultats de ses propres expériences. Puisque les ions issus des sels en solution semblent transporter du courant, ne se pourrait-il pas que ce courant porté par les ions en solution qui soit à l'origine de la décomposition simultanée de l'eau ? Ainsi le problème de la division en parts égales de l'électricité pourrait être résolu. Pour vérifier son hypothèse, Daniell mène alors une série d'expériences avec un nouvel appareil [Annexe 7-*fig.2*] dans lequel la paroi poreuse est remplacée par deux membranes afin que le mélange entre les contenus des deux compartiments soit minimisé. Les expériences sont appuyées de mesures quantitatives précises afin de déterminer la part d'équivalents décomposés pour chaque

[345] Daniell (1839a), p.100.

substance étudiée. Ayant mené à bien ses expériences, Daniell est en mesure d'affirmer que : « La somme des forces qui maintiennent ensemble un quelconque nombre d'ions dans un électrolyte composé pourrait […] seulement être égale à la force qui maintient ensemble les éléments d'un électrolyte simple, électrolysé au même moment dans le circuit. »[346] La conclusion de Daniell est que l'électricité portée par les ions dissous entraîne les ions de l'eau. Ses travaux lui permettent donc d'établir un principe général de la conduction électrique dans les électrolytes. Ce principe repose sur l'action d'une charge électrique portée par certains ions qui agit sur d'autres ions.

Mais en cherchant à vérifier la validité de son principe (l'électricité des ions dissous entraîne les ions de l'eau) pour de nouvelles substances, le philosopher du *King's College* est confronté à un problème : la décomposition du sulfate de soude n'y obéit pas. Avec cette substance, il observe en effet la formation d'acide et de base à leurs électrodes respectives en proportion équivalente à celle de l'oxygène décomposé. Dans le cadre de la théorie de Berzelius, l'explication serait rapidement trouvée : le sulfate de sodium s'est décomposé en acide sulfurique et en sodium. Mais, selon la loi de Faraday et l'hypothèse qu'en a tirée Daniell, la somme des équivalents d'acide et de base issus du sulfate de soude devrait être égale à la somme des équivalents d'hydrogène et d'oxygène issus de l'eau. Pour résoudre cette contradiction, Daniell a recours aux « composés secondaires » introduits par Faraday. Dans ses *seventh series*, l'ami de Daniell avait déjà été confronté à la discordance de certaines mesures avec la loi de l'action électrolytique définie. Pour le savant de la *Royal Institution*, ces résultats gênants avaient empêché la généralisation. L'idée qu'il avait introduite permettait de contourner la difficulté : il supposait que certains corps recueillis aux électrodes n'étaient pas seulement issus de la décomposition électrochimique mais qu'ils avaient réagi avec d'autres corps en solution, pendant leur transfert vers les électrodes ou bien avec les électrodes elles-mêmes. Il avait estimé que les composés secondaires, de par la complexité des événements chimiques qui ont présidés à leurs formations, ne peuvent être soumis à la loi et qu'une grande prudence théorique devait être observée quant à leur étude[347]. Ainsi, Faraday avait établi une distinction entre les composés primaires, ne se formant que par décomposition, et les composés secondaires ; les premiers obéissent à la loi de l'action électrolytique définie, les seconds non. Daniell utilise donc cette idée pour expliquer les résultats de la décomposition du sulfate de soude. Il stipule qu'à l'anode, de l'acide sulfurique s'est formé par l'action secondaire d'un équivalent d'hydrogène et d'un équivalent de soufre ;

[346] Daniell (1839a), p.108.
[347] Faraday (1834a), p.94, §745.

et à la cathode, la soude s'est formée par l'action secondaire d'un équivalent de sodium et d'un équivalent d'oxygène. Les investigations de Daniell permettent donc d'apporter des éléments supplémentaires à la compréhension de l'électrolyse. Avec une source de courant constant, il parvient à explorer des phénomènes électrochimiques complexes et contribue à élargir le champ de recherche. Désormais, un grand nombre de combinaisons chimiques peuvent être étudiées et il est possible d'expliquer la formation des composés secondaires qui gênent le fonctionnement des piles.

Pour compléter son étude, Daniell cherche alors à déterminer les formules des ions issus de la décomposition du sulfate de soude qui, dans les premiers instants de l'électrolyse, n'ont pas encore réagi avec les ions de l'eau. Il désigne l'anion de l'électrolyse comme composé d'un équivalent de soufre et de quatre équivalents d'oxygène (S+4O) ; le cation est défini, quant à lui, comme étant du sodium métallique (Na). Daniell suppose donc que les ions issus du sulfate de soude ne sont pas des composés chimiques classiques : ils ne sont pas un acide et une base. Il décide alors de substituer un certain nombre de formules chimiques acceptées à de nouvelles formules « électrolytiques ». La nomenclature classique associée au sulfate de potassium (S+3O) + (K+O) est par exemple remplacée par la formule électrolytique (S+4O) + K ; celle du nitrate de potassium (N+5O) + (K+O) par (N+6O) + K ; celle du phosphate de soude (P+2$\frac{1}{2}$O) + (Na+O) par (P+3$\frac{1}{2}$O) + Na…[348] [Annexe 8]. En désolidarisant les notations électrolytiques et chimiques, Daniell exprime une tendance à la scission entre deux approches de la chimie. La chimie organique émergente ne se préoccupe pas véritablement d'électricité, elle vise surtout à synthétiser les substances organiques complexes en faisant varier les réactifs et les conditions expérimentales. L'électrochimie est quant à elle ancrée dans une tradition analytique forte, dont la spécificité est issue de l'ambition de comprendre l'affinité des corps les uns pour les autres.

Un phénomène de niche s'opère chez les électrochimistes qui, face à la vague théorique, expérimentale et industrielle de la chimie organique se replient sur eux-mêmes et affirment certaines positions d'une manière plus catégorique qu'auparavant. Ils se méfient des

[348] Ostwald fait remarquer à juste titre que « Daniell écrit des formules d'équivalents dans lesquels les poids atomiques des éléments bivalents oxygène, cuivre, etc. sont seulement la moitié de ceux de l'usage [de 1896]. » Ostwald (1980), p.602. Il est également à noter qu'aux yeux de Daniell, les acides et les bases ne sont pas des ions, mais qu'ils sont soit des métaux simples, soit des composés oxygénés. Ainsi, tout en s'excusant auprès de son correspondant, Daniell annonce qu'il ne peut plus se permettre d'utiliser le mot anion et que l'expression « acide sulfurique + oxygène » qu'il avait employée transitoirement doit être changée. Daniell se sent plus à l'aise en employant les termes « oxysulphion » et « oxynitrion » arguant que les ions doivent être distingués les uns des autres. Daniell (1840), « Second Letter on the Electrolysis of Secondary Compounds », *PTRS*, vol.130, p.212.

atomes et leur préfèrent les équivalents ; ils analysent quand les organiciens synthétisent et, surtout, ils emploient largement l'électricité. Daniell est lui-même particulièrement critique à l'encontre des organiciens dominants qui imposent une nomenclature qu'il juge trop incohérente :

> « Personne, je crois, ne peut être plus vivace que moi sur les inconvénients d'altérations inutiles de la nomenclature ; elles constituent un mal à ne pas considérer à la légère, et les philosophes de la chimie ont été ces derniers temps, à mon humble avis, trop indulgents envers elles ; mais quand on cherche à introduire des vues nouvelles et des généralisations basées sur des preuves expérimentales suffisantes, elles deviennent absolument nécessaires, et opèrent avec bénéfice à aider l'esprit à rompre les entraves d'une pensée qui est invariablement attachée aux vieilles expressions. »[349]

Les concepts, les méthodes et les notations de ces deux chimies sont donc bien différents et participent à leur scission. Daniell trouve un intérêt dans la définition de l'électricité, pour lui l'étude des affinités n'est qu'un moyen d'y parvenir. En aucun cas, il ne se rapproche d'une chimie qui ne prendrait en compte que la structure des molécules ou leur synthèse. Il semble d'ailleurs que la manière de procéder de Daniell soit peu appréciée de certains de ses interlocuteurs britanniques. Dans un cahier de notes, il évoque en effet les reproches faits par un professeur de *natural philosophy* (qu'il ne nomme pas) concernant l'intrusion de l'électromagnétisme en chimie : « It is only within the short space of the last three or four years that regret has been expressed by high scientific authority that the Electro-Magnetic discoveries of Professor Oersted had drawn off the attention of Chemists from proper objects of their legitimate pursuits. »[350] Pour les savants qui critiquent Daniell, le maintien d'une tradition électrochimique visant à considérer les changements de théorie électrique n'est pas pertinent. Les chimistes sont légitimes quand ils se cantonnent à décrire les transformations ou à les reproduire, pas quand ils s'aventurent à leur appliquer les nouveaux principes de l'électricité.

Les ions et la pile de William Robert Grove.

Un autre habitué de la *Royal Institution* conçoit un arrangement voltaïque et donne une explication ionique à son fonctionnement. William Robert Grove est un homme de loi gallois

[349] Daniell (1840), p.213.
[350] Fonds Daniell (*King's College London Archives*), (Octobre 1835, p.21), KCLCA K/PP62/2/3.

(un *barrister*) qui se passionne pour les sciences. En 1839, il s'intéresse de près au phénomène de dissolution de l'or par l'acide nitromuriatique (eau régale) et suspecte une cause électrique. Pour aller plus loin dans sa compréhension du phénomène, Grove décide de mettre en place un protocole expérimental particulier. La tendance est alors, suivant le succès de Daniell, d'employer les diaphragmes de toutes sortes afin d'observer l'effet que procurent des solutions séparées sur les métaux[351]. C'est précisément ce qu'il décide de faire en séparant l'acide nitrique et l'acide muriatique, les composants de l'eau régale. Il place ainsi une tête de pipe en faïence remplie d'acide nitrique pur au fond d'un verre dans lequel il verse de l'acide muriatique ; les deux solutions ne peuvent donc pas se mélanger. Il plonge ensuite une feuille d'or dans le verre et la met au contact d'un fil de platine immergé dans l'acide nitrique. Tout en observant le comportement de l'or, il mesure l'action électrique que le système produit et s'aperçoit que l'aiguille du galvanomètre se met en action avec une grande amplitude. Il songe alors à construire un arrangement pratique capable de produire un courant puissant et miniaturise son dispositif afin d'en faire un outil d'analyse et de production des éléments facilement transportable. Il connecte ensemble sept couples zinc/platine disposés dans un cylindre plat de quatre pouces de diamètre et 1,25 pouce de hauteur. Cet appareil lui permet de produire un courant aussi puissant que celui des piles classiques d'une cinquantaine de plaques[352]. Quelques mois plus tard, il rend le dispositif plus pratique en supprimant sa circularité. L'appareil comprend désormais quatre couples ; il est haut de 5,5 pouces, large de 5 pouces et épais de 3 pouces [Annexe 4-3]. Ses mesures lui indiquent que ce nouvel arrangement est seize fois plus puissant que la batterie de Daniell.

Selon Grove, la puissance de sa batterie réside dans l'addition des affinités : *anion de l'acide nitrique/zinc + oxygène/hydrogène – oxygène/azote*. Il estime que de son côté, un arrangement classique produit une électricité résultant de l'addition des affinités : *anion de l'acide sulfurique/zinc – anion/cuivre*. Enfin, il accorde à la pile constante de Daniell l'effet des affinités : *anion du sulfate de cuivre/zinc + oxygène/hydrogène – oxygène/cuivre*[353]. Il considère ainsi que la combinaison de l'oxygène se fait plus facilement avec l'acide nitrique qu'avec l'oxyde de cuivre et que c'est la raison pour laquelle sa batterie est plus puissante que

[351] Le contexte est également celui de la volonté de déterminer les causes de l'action électrique des piles. Deux théories concurrentes s'affrontant, je discuterai ce point en détail plus loin.
[352] Grove W. R. (1839a), « Pile voltaïque d'une grande énergie électro-chimique », *CRAS*, vol.8, p.567-570.
[353] Grove W. R. (1840), « On a small Voltaic Battery of extraordinary energy », *Report of the BAAS (Notices and abstracts),* 9e meeting tenu en août 1839 à Birmingham, p.36-38.

celle de Daniell[354]. Cela démontre l'accord de Grove avec le principe de Faraday selon lequel l'électricité produite par électrolyse est l'effet des affinités des corps. Il en donne des expressions qui lui permettent d'expliquer la grande efficacité de sa pile. Grove est ensuite invité par Faraday à exposer son invention à la *Royal Institution* le 13 mars 1840. Par la suite, Faraday l'emploie lors de ses conférences. Nommé ensuite à la *Royal Society*, il acquiert un grand renom qui lui permet d'obtenir un poste de professeur de philosophie expérimentale à la toute nouvelle *London Institution* en 1841[355].

[354] Grove W. R. (1839b), « On a small voltaic battery of great energy ; some observations on voltaic combination and forms of arrangement ; and on the inactivity of copper positive electrode in nitro-sulphuric acid », *PM*, vol.15, p.289.
[355] Scott E. L. (1972), « Grove, William Robert », *DSB*, vol.5, p.559.

Chapitre 6- Accueil des ions dans la littérature savante francophone.

Le 11 novembre 1835, A. Humboldt adresse un courrier élogieux à Faraday au sujet sa nouvelle nomenclature[356]. Au détour d'une phrase, il envisage un accueil négatif des ions en France : « Votre nomenclature s'adapte au genie des langues de l'Europe latine. Les francois ne se revolteront que contre les « anions » et les « ions ». Une nomenclature est toujours bonne, lorsque comme la Votre, elle etend la sphere de nos idées. » Si A. Humboldt est si affirmatif quant à un refus des ions par les Français, c'est parce qu'il connaît très bien les idées de certains d'entre eux sur l'électricité[357]. Il a en effet été un membre actif de la Société d'Arcueil lors d'un long séjour parisien de 1804 à 1824. À Paris, il s'était lié d'amitié avec Arago, Berthollet, Biot et surtout Gay-Lussac ; c'est sans aucun doute à leur contact qu'il a acquis de bonnes connaissances électrochimiques[358]. C'est donc très probablement de la certitude d'un refus des ions par ses amis français qu'évoque ici A. Humboldt.

1- Intérêt d'Antoine César Becquerel pour les recherches électrochimiques de Faraday.

Collaboration entre Becquerel et Ampère.

Si un élan de révolte des savants parisiens contre l'électrochimie de Faraday est difficilement perceptible, la situation d'A.-C. Becquerel permet d'en déceler une indifférence presque générale. En effet, mis à part ce savant installé au Muséum, personne en France ne semble porter un grand intérêt aux ions. Ancien élève de l'École Polytechnique (promotion de 1806), Becquerel est un féru d'électricité : « Voué par goût, et je puis même dire par passion, à l'étude de l'Électricité, j'ai senti, dès l'instant que j'ai commencé à m'y livrer, la nécessité de rattacher à cette science tous les phénomènes chimiques ou naturels qui paraissaient en dépendre. »[359] Lorsqu'il s'engage dans cette voie au début des années 1820, le paysage de

[356] « Quoique mes propres travaux de chimie pratique tombent dans le monde antediluvien, je n'en suis pas moins attentif aux progrès d'une science à laquelle je dois les plus douces jouissances intellectuelles. Si encore l'hiver passé, j'ai assisté, tous les matins, aux cours de Mr Mitscherlich qui professe de la manière la plus distinguée, c'était surtout pour voir une partie de ces belles expériences que nous devons à Votre sagacité, Monsieur. De nouvelles manières de voir nécessitent sans doute une nouvelle nomenclature[.] Ces grands mots de positif et de negatif ont fait bien du mal, presque autant que les abus des mots froid et chaud en médecine, therapie et matiere medicale. » Cité par James (1993), p.220.

[357] Pour quelques explications des idées défendues par Biot, Laplace, Poisson ou encore Coulomb, voir Blondel (1989), p.124 et Brown (1969), p.76-89.

[358] Sur son intégration parisienne et son amitié avec Gay-Lussac, voir par exemple Bruhns K. (1873), *Life of Alexander von Humboldt*, vol.1, (Londres : Longmans, Green, and Co.), p.342-345.

[359] Becquerel (1836), *Traité expérimental de l'électricité et du magnétisme,* vol.4*,* (Paris : Firmin Didot Frères), p.iv.

l'électricité française est bien différent de celui du début du siècle. Les travaux d'Oersted bousculent en effet les opinions qui prévalaient jusqu'alors et Ampère impose peu à peu ses idées nouvelles et c'est du côté de ce dernier, qui lui enseigna les mathématiques à l'École Polytechnique, que Becquerel décide de se positionner. En 1822, le jeune savant vient d'apporter des améliorations à l'électromètre lorsqu'Ampère, qui apprécie ses qualités d'expérimentateur, lui demande de vérifier une de ses hypothèses. Il pense que l'électricité de tension produite par le contact d'une lame de zinc et d'une lame de cuivre peut être diminuée lorsqu'elles sont plongées dans de l'eau acidulée. Suite aux résultats que lui fournit Becquerel, Ampère affirme que l'électricité est propagée bien plus rapidement par contact qu'à travers les liquides et estime que cela explique l'impossibilité d'observer les phénomènes électrodynamiques par les machines à frottement[360]. Par la suite, Becquerel acquiert un certain renom auquel le soutien d'Ampère n'est probablement pas étranger[361]. L'influence d'Ampère est importante sur Becquerel, à plusieurs reprises, ce dernier montre en effet son adhésion à la théorie électrochimique de son ancien professeur[362].

À partir de 1823, Becquerel s'engage dans une fastidieuse entreprise d'accumulation de faits expérimentaux. Pendant douze ans, il multiplie les expériences électrochimiques en motivant sa méthode ainsi : « Les phénomènes électriques sont tellement enveloppés encore d'obscurité qu'on ne peut dire de suite si les résultats obtenus sont simples ou proviennent d'effets composés. C'est en multipliant les expériences et les variant avec ordre que l'on pourra éclaircir la théorie électro-chimique. »[363] Pour mener à bien cet objectif, il cherche des traces d'électricité dans divers corps chimiques[364], il généralise l'action des liquides sur les métaux[365], il expérimente à l'aide de courants et de tensions très faibles[366]... Parallèlement à

[360] Ampère (1824), « Extrait d'une Note sur une expérience relative à la nature du courant électrique faite par MM. Ampère et Becquerel », *ACP*, vol.27, p.29-31.

[361] Voir Ampère à Charles-Gaspard de La Rive le 12 juin 1822 et Ampère à son fils le 21 mars 1824, cité par de Launay (1936), vol.2, p.580-582 et p.649-651. C'est également par l'intermédiaire de son ancien professeur qu'il bénéficie de la présentation de plusieurs recherches devant l'Académie des Sciences. Ils publieront à nouveau conjointement en 1831. Ampère A.-M. et Becquerel A. C. (1831), « Expériences sur les courants électriques produits par l'influence d'un autre courant », Annales de chimie et de physique, 1831, vol. 48, p. 405-412.

[362] Becquerel (1823), p.248. Becquerel A. C. (1831), « Considérations générales sur les changements qui s'opèrent dans l'état électrique des corps, par l'action de la chaleur, du contact, du frottement et de diverses actions chimiques, et sur les modifications qui en résultent quelquefois dans l'arrangement de leurs parties constituantes », *ACP*, vol.46, p.269.

[363] Becquerel (1824a), « Développemens relatifs aux Effets électriques observes dans les actions chimiques ; et de la Distribution de l'électricité dans la pile de Volta, en tenant compte des actions électro-motrices des liquides sur les métaux », *ACP*, vol.26, p.176.

[364] Becquerel (1823), p.250.

[365] Becquerel (1824b), « Des actions électromotrices de l'eau et des liquides en général sur les métaux », ACP, vol.27, p.5.

ses expériences électrochimiques, il étudie de nombreuses autres causes du développement de l'électricité par les corps (la chaleur, le contact et le frottement essentiellement). Au début des années 1830, fort de plusieurs années d'observation attentive, il est en mesure d'exprimer des opinions théoriques sur l'électrochimie:

> « [D]ans les décompositions électro-chimiques, les éléments des corps ne cheminent vers leurs pôles respectifs qu'autant qu'ils rencontrent sur leur passage, dans le liquide intermédiaire, des corps avec lesquels ils forment momentanément des combinaisons solubles ; condition indispensable pour que la chaîne électrique ne soit pas interrompue. » [367]

Becquerel démontre donc son accord avec l'idée d'une propagation de proche en proche. Dans le même temps, il fait valoir l'analogie magnétique, en supposant que les molécules se polarisent lorsque la pile est mise en action. Cette polarisation est conçue comme celle de petits barreaux magnétiques soumis à l'action d'un aimant[368]. Il existe donc chez Becquerel une ambivalence, semblable à celle que l'on trouve chez Ampère de manière plus confidentielle[369]. Le point de vue « laplacien » (les actions à distance) ne peut, seul, expliquer la décomposition électrochimique. En effet les molécules électrochimiques sont sur la course du courant électrique et semblent l'influencer. Pour expliquer cela, le recours à une interprétation « étherienne » lui est bien utile. La propagation de proche en proche permet non seulement d'expliquer le déplacement des corps aux pôles (tout comme les actions à distance) mais elle permet aussi d'ouvrir des perspectives nouvelles quant à la combinaison chimique en donnant des éléments d'explication à la formation de nouveaux composés. Grâce à de nombreuses publications, cette approche consensuelle lui permet de recevoir un excellent accueil aussi bien en France qu'en Angleterre[370].

---

[366] Becquerel (1827a), « Des décompositions chimiques, opérées avec des forces électriques à très petites tensions », *ACP*, vol.34, p.152. Becquerel (1827b), « De l'électricité dégagée dans les actions chimiques et de l'emploi de très faibles courants électriques pour provoquer la combinaison d'un grand nombre de corps », *ACP*, vol.35, p.113.

[367] Becquerel (1833), « Considérations générales sur les décompositions électrochimiques et la réduction de l'oxyde de fer, de la zircone et de la magnésie, à l'aide de forces électriques peu considérables », *Mémoires de l'Académie des sciences*, vol12, p.583-584.

[368] Becquerel (1833), p.583-584.

[369] Blondel qualifie cette ambivalence de double discours. Blondel (1989), p.126.

[370] Il intègre en effet l'académie des sciences en 1829 puis obtient une chaire de physique appliquée créée pour lui au Muséum d'histoire naturelle en 1838. Les britanniques reconnaissent amplement ses travaux en électrochimie et, à ce titre, il se voit décerner la médaille Copley en 1837, en même temps que Daniell. De Raspide S. (2002), *Les Becquerel ou le devoir de transmettre*, (Paris : l'Harmattan), p.189-192 et p.439.

Becquerel est avant tout un érudit de l'électricité, il en connait de nombreux effets et cherche à maintenir un niveau élevé de connaissance. Il s'informe des travaux expérimentaux et théoriques d'un grand nombre d'électriciens européens. L'électrochimie tombe donc sous le coup de son champ de compétence et son contact avec Ampère lui permet une ouverture aux méthodes des *natural philosophers*. Il porte ainsi une grande attention aux recherches électrochimiques de Faraday dont les vues sont compatibles avec les siennes.

Influence de Faraday sur les travaux de Becquerel.

En 1834, Becquerel publie le premier tome d'un ouvrage qui vise à promouvoir sa vision et ses recherches en électricité. Dans ce *Traité expérimental de l'électricité et du magnétisme*, il dévoile son intérêt pour les travaux de Faraday en électrochimie. L'ouvrage comprend sept tomes, compte plus de 3500 pages et compile, à l'attention du public savant francophone, les connaissances en électricité de l'époque[371]. Contrairement à ce que son titre peut laisser supposer, le *Traité* n'est pas uniquement expérimental, il est aussi un exposé des nombreuses théories électriques. L'électricité et le magnétisme y sont traités sous tous leurs aspects, qu'il s'agisse de leurs natures ou de leurs effets, qu'ils soient mis en jeu dans les fils de cuivre ou dans la croûte terrestre. Le titre complet choisi par Becquerel pour son *Traité* n'est pas anodin car en plus de révéler son attachement à l'expérience, il semble faire écho aux *Experimental Researches in Electricity* de Faraday. Un élément de détail permet de corroborer cette hypothèse : il adopte, dès le deuxième tome, la présentation logique sous forme de paragraphes numérotés, caractéristique des mémoires de Faraday. Ce mimétisme traduit une probable volonté d'être compris et cité facilement par l'homologue britannique. Le tome premier, publié en 1834 et que Becquerel conçoit comme une notice, présente un intérêt particulier pour l'étude de l'appropriation française des ions de Faraday. Aux sept chapitres qui composent la seconde partie du premier tome, le savant français ajoute *in extremis* un chapitre supplémentaire où sont exposées des recherches récentes du Londonien. Il explique les raisons qui ont motivées cette correction : « En commençant la rédaction de cette notice, j'avais l'intention de m'arrêter en 1833 ; mais ayant exposé ensuite les faits découverts en 1834, je me trouve maintenant forcé de parler des travaux qui ont été publiés depuis. »[372] Il expose alors les recherches de Faraday sur l'identité des électricités provenant de différentes sources ainsi que sa théorie électrochimique. Considérant Faraday comme un « habile et

[371] Becquerel A. C. (1834-1840), *Traité expérimental de l'électricité et du magnétisme*, 7 volumes, (Paris : Firmin Didot Frères).
[372] Becquerel (1834), *Traité*, vol.1, p.548.

ingénieux physicien »[373], il déclare son accord avec la loi de l'action électrolytique définie[374]. Cependant, contrairement au savant anglais, il manie la spéculation, aussi bien sur la constitution de la matière que sur la manière dont elle porte l'électricité[375].

Avec la baisse de l'activité savante d'Ampère à partir de 1829[376], Becquerel a perdu un soutien de poids pour ses travaux électriques. Son ouvrage est mal accueilli en France. La masse des idées qui y sont exposées est de nature à faire perdre la compréhension globale de sa recherche. Il est ainsi critiqué pour son manque de simplicité. Par ailleurs, l'inclination de Becquerel à vouloir expliquer l'affinité chimique par l'électricité ne convient pas à certains chimistes ; Thénard notamment considère cette idée comme étant trop spéculative[377]. Face à ceux qui lui reprochent de n'avoir pas rendu l'électricité et le magnétisme intelligible comme l'optique ou la théorie de la chaleur, Becquerel répond que les relations entre électricité statique, électricité dynamique et électrochimie ne peuvent être établies[378]. Il exprime alors sa frustration de ne pas être compris par ses compatriotes :

> « [L]oin de mériter le reproche, que quelques personnes m'ont adressé, d'avoir introduit dans les trois premiers volumes de mon Ouvrage, des considérations étrangères au sujet que j'avais en vue, je crois au contraire que ces considérations devaient s'y trouver d'après le plan que je me suis tracé, et auquel je n'apporterai aucun changement. »[379]

Les Français semblent considérer l'électricité comme une étude trop peu identifiable : elle emprunte à la physique et à la chimie, est applicable à des phénomènes extrêmement variés et visiblement éloignés les uns des autres. Tout cela donne l'impression que Becquerel s'est dispersé et n'a pas pris de position méthodologique franche. Selon Becquerel lui-même, une séparation s'opère peu à peu entre les deux champs de la physique et de la chimie :

[373] Becquerel (1834), *Traité*, vol.2, p.383.
[374] Becquerel (1835), *Traité*, vol.3, p.399-400.
[375] Becquerel (1835), *Traité*, vol.3, p.406-424.
[376] Il tombe malade et se retire dans le sud de la France de l'été 1829 au printemps 1830. À son rétablissement, son temps est alors occupé par sa fonction d'Inspecteur Général de l'Université.
[377] Thénard (1836), *Traité de Chimie*, vol.5, 6e édition, (Paris : Crochard & Cie), p.501.
[378] Becquerel (1834), *Traité*, vol.2, p.ii.
[379] Becquerel (1834), *Traité*, vol.2, p.xxv.

> « J'ai cherché […] à montrer l'alliance de plus en plus intime qui existe entre la physique et la chimie, en prenant pour lien commun l'électricité, qui joue un si grand rôle dans les phénomènes chimiques et particulièrement dans les actions lentes, dont on s'occupait peu jadis. Dans les réactions chimiques il se dégage une quantité considérable d'électricité dont on ne tenait aucun compte : on se privait donc par là d'une puissance énorme, d'un moyen d'action susceptible des plus grandes applications, même aux arts. C'est sur ce point que je n'ai cessé d'appeler l'attention des physiciens, depuis plusieurs années, convaincu que je suis de l'action toute-puissante que cet agent exerce dans la nature. »[380]

Face aux domaines qu'ils aiment réunir sous le principe de l'électricité, les électrochimistes sont confrontés à une scission entre la physique et la chimie qui s'ajoute à celle qui s'opère entre chimie organique et électrochimie.

La cause de l'incompréhension réside surtout dans le fait que Becquerel est l'un des rares savants français à travailler sur l'électricité à cette époque et qu'il est le principal garant de la culture électrochimique en France. Certains chiffres le démontrent : Becquerel est l'auteur de cinq des sept mémoires en électrochimie publiés aux *Annales de Chimie et de Physique* sur la période 1826-1835 et est presque le seul à avoir publié des mémoires (près de trente) sur l'électrochimie à l'Académie des Sciences entre 1798 et 1878[381]. Il est donc confronté à une science française peu apte à accorder un intérêt à ses travaux et il se trouve isolé face aux groupes forts menés par les pontes qui dynamisent les problèmes d'optique, de chaleur, d'acoustique ou de chimie organique. À titre d'information utile pour comprendre le faible dynamisme électrochimique français dans la seconde moitié du XIX^{e} siècle, je précise qu'aucun élément ne semble indiquer que Becquerel enseigne à de futurs savants[382]. Il est possible qu'il donne quelques cours au Collège de France ou aux Arts et Métiers comme c'est parfois le cas pour ses collègues du Muséum mais l'essentiel de son travail à la chaire de physique appliquée aux sciences naturelles est destiné à la recherche, la préservation des collections et la vulgarisation. Il a néanmoins un élève attentif, son fils Edmond (1820-1891)

[380] Becquerel (1840), « Communication de M. Becquerel », *CRAS*, vol.11, p.760. Il s'agit ici de la présentation du septième volume de son *Traité* à l'académie des sciences.

[381] Gay-Lussac L. J. et Arago F. (1840), *Table des annales de chimie et de physique. Tomes XXXI à LX*, (Paris : Crochard), p.146-151. MM. les secrétaires perpétuels (1881), *Tables générales des travaux contenus dans les mémoires de l'Académie, Table par ordre de matière*, (Paris : Gauthier-Villars), p.21-23. Un seul autre mémoire est référencé à l'entrée « électrochimie » de cette table, il s'agit d'un rapport de Berthollet sur les expériences faites par Thénard et Gay-Lussac avec la grande batterie voltaïque de l'Ecole Polytechnique.

[382] Dans son travail très pointilleux, de Raspide n'évoque jamais une telle charge. De Raspide (2002), p. 179-195.

qui perpétuera quelques années plus tard ses idées. Un enseignement systématique de l'électrochimie ne semble se mettre en place en France qu'à partir des années 1870[383]. Du point de vue de la recherche, c'est auprès de Faraday et surtout d'Auguste de La Rive que Becquerel échange sur l'électrochimie[384].

Auguste de La Rive et les *Archives de l'Électricité*.

Il est intéressant de connaître ce que pense Auguste de La Rive de la situation de la littérature savante francophone vis-à-vis de l'électrochimie de Faraday. Devenu professeur de physique à l'Académie de Genève[385] grâce au soutien de son père, de La Rive connaît Faraday depuis le voyage qui a mené l'Anglais jusqu'en Suisse à l'été 1814[386]. Les deux jeunes gens, avaient pu suivre les discussions de leurs ainés et avaient noué une amitié solide, malgré les dix ans qui les séparent. Faraday, traité à l'époque en égal de Davy par Charles-Gaspard de La Rive, se souvient : « I have some such thoughts (of gratitude) even as regards your own father, who was, I may say, the first who personnaly at Geneva, and afterwards by correspondence, encouraged and by that sustained me. »[387] Le réseau européen de l'électrochimie est devenu un petit monde où les héritiers familiaux et « spirituels » des savants influents perpétuent les traditions de recherche et restent en contact.

À partir de 1823, A. de La Rive publie assidument sur l'électricité. Il considère que son étude révèle de fortes spécificités et qu'elle nécessite en particulier une connaissance de nombreux champs scientifiques. Selon lui, elle permet d'en établir des connexions bénéfiques à la science :

> « Envisager l'étude de ces différentes branches de nos connaissances dans ce qu'elles ont de commun, en les rattachant ainsi les unes aux autres par un même lien, c'est contribuer à leurs progrès par les idées nouvelles que ces rapprochements peuvent provoquer ; c'est certainement aussi être utile à ceux qui, étudiant l'électricité sous un point de vue seulement, ont besoin de connaître ses

[383] Voir Jamin J. (1870), *Petit Traité de Physique*, (Paris : Gauthier-Villars), p.331-335.
[384] James (1993), p.196.
[385] De La Rive remplacera Pictet à la chaire de physique expérimentale en 1825. Il disposera alors des moyens importants accordés au laboratoire. Caneva K. L. (1973a), « La Rive, Arthur-Auguste de », *DSB*, vol.8, p.35.
[386] Caneva (1973a), p.35.
[387] Faraday à Auguste de La Rive en 1858, cité par Bence Jones (1870), p.222.

> progrès sous les autres rapports, dans l'intérêt même du point spécial qui les occupe. »[388]

Tout comme Becquerel, A. de La Rive accorde donc à l'électricité une capacité à mettre en relation des problèmes différents que les savants opposent souvent. Les deux hommes ont d'ailleurs deux points communs : ils sont francophones, relativement isolés et travaillent sur des sujets semblables. Ces éléments de proximité les incitent à se rencontrer. Ainsi, au printemps 1846, A. de La Rive se rend à Paris pour un séjour de trois semaines au cours duquel il rencontre le savant du Muséum :

> « J'ai beaucoup vu Becquerel et Regnault, mais je n'ai pas trouvé beaucoup de mouvement scientifique en dehors de ces deux hommes qui sont remarquables par leur zèle & leur dévouement à la science. Du reste rien de bien nouveau ; le désir de gagner de l'argent absorbe toutes les facultés, même celles des savants. »[389]

L'amertume de La Rive est certainement la conséquence d'une frustration quant au faible dynamisme français en électricité. Seuls Becquerel et Victor Regnault ont été en mesure de stimuler sa curiosité. Le Genevois n'a pourtant pas attendu de se rendre à Paris pour constater le manque d'intérêt qui y règne pour son domaine de pédilection. Constatant que Faraday n'est pas publié en France[390], il décide de traduire par ses propres moyens ses recherches en électricité. En 1841, il créé les *Archives de l'électricité* qui prennent la forme d'un supplément au journal suisse *La Bibliothèque Universelle* dont il est l'éditeur depuis 1836[391]. Cette nouvelle revue compile les travaux concernant l'électricité que de La Rive juge importants. C'est donc au sein de cette revue suisse que les travaux électrochimiques de Faraday sont traduits en français pour la première fois[392].

---

[388] De La Rive A. (1841a), « Coup d'œil sur l'état actuel de nos connaissances en électricité », *Archives de l'électricité*, vol.1, p.30.

[389] De La Rive à Grove le 9 janvier 1848, Fonds Grove (*Royal Institution London*), RI MS GR 1a-120.

[390] Faraday M. (1841), « De l'origine du pouvoir de la pile voltaïque, seizième série des recherches expérimentales sur l'électricité », *Archives de l'électricité*, vol.1, p.93 (voir la note de La Rive). J'ai dépouillé les tables des matières des *Annales de chimie et de physique* de 1834 à 1841 ainsi que les *Mémoires de l'académie des sciences* puis les *CRAS* de 1830 à 1850. Je n'y ai trouvé aucun article de Faraday.

[391] Caneva (1973a), p.35.

[392] Faraday n'est bien sûr pas pour autant inconnu du public savant français, les deux premières séries de ses *Experimental researches* avaient été publiées et il était devenu correspondant de la section de chimie de l'Académie des Sciences en 1823 suite à ses recherches sur la rotation magnétique et au soutien probable d'Ampère. Il deviendra associé étranger de l'Académie en 1844. Voir sa fiche sur le site de l'Académie des Sciences : Institut de France, Académie des Sciences (s.d.), « Liste des membres, correspondants et associés

Les difficultés rencontrées par Becquerel à Paris et la décision forte de La Rive à Genève sont donc essentiellement dues à un isolement culturel et à un besoin de fédérer un réseau dispersé géographiquement. Pour autant le concept d'ion se transforme bel et bien au contact de l'électrodynamique française. S'il s'y intègre en partie grâce à une communauté d'idées théoriques sur l'électricité, il est également modifié dans ses aspects matériels et terminologiques.

2- Particules électronégatives et électropositives ou anions et cations ?

Becquerel est l'un des rares savants français à reprendre à son compte les idées électrochimiques de Faraday. Pourtant, il n'emploie que partiellement la terminologie de l'Anglais car il n'estime pas pertinent le changement sémantique proposé :

> « Quand une science fait de rapides progrès et qu'elle s'enrichit journellement de nouveaux phénomènes, on se trouve quelquefois dans la nécessité de modifier la nomenclature des expressions employées. C'est alors que des noms différents sont donnés à la même chose ; il en résulte momentanément une confusion dont la science se débarrasse peu à peu, pour ne conserver que les noms qui expriment une idée et qui lui sont véritablement utiles. »[393]

Pour lui, certains des nouveaux termes entrent en concurrence avec les anciens et un choix pragmatique doit être fait. Or, Becquerel travaille sur l'électrochimie depuis 1823 et a toujours agrémenté ses expériences d'explications atomistiques ainsi que d'idées concernant le courant électrique. Les idées attachées aux « ions » (des corps, simples voyageurs et non atomiques) ne lui sont guère utiles. Surtout, ces mots sont de nature à perturber ses habitudes, lui qui emploie allégrement la terminologie d'Ampère qui a certainement plus de sens pour lui que ceux proposés par Faraday. Pour Becquerel donc, les « ions », « anions et « cations » entrent dans la catégorie des mots inutiles. Il leur préfère les « corps électropositifs » et « électronégatifs » qui expriment la dualité de l'électricité. Plusieurs expériences le confortent

étrangers de l'Académie des sciences depuis sa création en 1666. Lettre F », *[En ligne]*, consulté le 8 octobre 2013. URL : http://www.academie-sciences.fr/academie/membre/memF.pdf

[393] Becquerel (1835), *Traité*, vol.3, p.191.

dans cette idée[394] et il réprouve donc la propension de certains savants à accorder à un fluide électrique unique le rôle d'agent universel :

> « Les philosophes ont discuté long-temps sur l'existence d'un principe unique qui régit l'univers, et l'on voit encore de nos jours des personnes disposées à soutenir cette opinion ; elles trouvent dans le fluide électrique l'agent générateur de tous les phénomènes ; mais l'expérience est là pour prouver que si cet agent joue un rôle important, il est bien loin d'être le seul, car le système de la nature dépend de plusieurs principes que nous ne connaissons qu'imparfaitement et sur le rapport desquels nous n'avons que peu de notions. »[395]

Becquerel affirme qu'une complexité est inhérente à la nature et qu'il n'est pas pertinent d'appréhender son étude à travers un principe unique. Il en tire une conclusion majeure qui le conforte dans son approche expérimentale :

> « Comment, d'après cela, ose-t-on dévoiler tous ces systèmes, en ne prenant pour guide que son imagination ? ne sait-on pas que, pour arriver aux causes, il faut découvrir les effets ? Réunissons donc le plus de fait qu'il nous sera possible ; ce sont autant de matériaux qui serviront un jour à élever l'édifice. »[396]

L'approche savante de Becquerel fait donc une large place à l'expérimentation et s'affranchit de la spéculation. Ce point de vue s'affirme peu à peu en France et ne fera que s'accentuer sous l'influence des cours de philosophie positive délivrés par Auguste Comte (1798-1857).

Finalement, les dénominations « ion », « anion », « cation » ne sont jamais inscrites dans les mémoires français qui préfèrent l'ancienne terminologie[397]. En 1858, près de vingt-cinq ans après la publication du mémoire de Faraday, Becquerel constate que :

---

[394] Il observe notamment que les courants des deux fluides ne semblent pas toujours montrer des intensités identiques. Becquerel (1835), Traité, vol.3, p.400.
[395] Becquerel (1834), *Traité*, vol.1, p.5.
[396] Becquerel (1834), *Traité*, vol.1, p.5.
[397] J'ai effectué un dépouillement complet des *Mémoires de l'Académie des Sciences* et des *Annales de Chimie et de Physique* ; je n'ai pas été en mesure de trouver la moindre publication qui cite le mot « ion » ou ses dérivés.

> « [L]a plupart des physiciens ont conservé uniquement celles de *pôles*, de corps *électro-positifs* et *électro-négatifs*, de *rhéophores*, proposées par Ampère, et celles d'*électrodes*, d'*électrolytes*, proposées par Faraday ; les autres n'ont pas été adoptées. »[398]

En tant que principal électrochimiste français, il ne fait guère de doute que Becquerel ait en fait joué un rôle majeur dans le rejet des mots de Faraday. Les « corps électropositifs » et « électronégatifs » sont ainsi largement mieux représentés que les « ions » dans la littérature savante francophone. Par ailleurs, le concept d'ion de Faraday est vite oublié face aux théories chimiques en vogue qui lui sont bien peu compatibles. En 1847, l'abbé jésuite François Moigno (1804-1884), qui tient les travaux d'Ampère en haute estime, fustige ce qu'il ressent comme un abandon de l'électrochimie :

> « [Q]uelques hommes éminents, dans ces dernières années, ont été fatalement amenés à révoquer en doute les principes incontestables de l'électro-chimie. […] ce fut une sorte de découragement produit par la difficulté d'expliquer quelques phénomènes délicats de substitution. Nous comprenons qu'en présence de faits nouveaux et imprévus, on se soit cru obligé d'énoncer un principe additionnel, d'accorder à la forme des molécules une part importante dans leurs groupements, de ne pas faire dépendre uniquement les combinaisons de l'état électrique des molécules qui s'unissent ; mais que par une exagération inconsidérée on vienne à renverser brutalement la doctrine la plus certaine et la plus féconde qu'il ait été donné à l'esprit humain de formuler, nous ne le comprendrons jamais. »[399]

Moigno dévoile ici un contexte de rejet de l'électrochimie consécutif à l'émergence d'un thème nouveau. Il estime que les théoriciens de la substitution dans les composés organiques ont relégué l'électrochimie au rang de science désuète. Toute partisane qu'elle soit, cette impression est fondée. En France, la chimie organique occulte bel et bien l'électrochimie. La théorie de la substitution en particulier contredit un principe de base du dualisme électrochimique. Elle explique la formation de nouveaux composés par des

[398] Becquerel A. C. et E. (1858), *Résumé de l'histoire de l'électricité et du magnétisme*, (Paris : Firmin Didot frères), p.221. Les italiques sont de Becquerel. Il est intéressant de remarquer que les Becquerel décident d'employer les « rhéophores » (le seul terme effectivement proposé par Ampère) et les « électrodes », deux termes censés remplacer le mot « pôle », lui même utilisé.

[399] Sur la substitution face au dualisme électrochimique, voir Rocke (2001), p.92-98.

remplacements d'atomes ou de groupes d'atomes dans les composés. Or, ces groupements peuvent être très différents vis-à-vis de leur comportement de décomposition. Un atome électronégatif comme le chlore peut remplacer l'hydrogène jugé électropositif. Cette idée attise les tensions entre atomistes et défenseurs des équivalents ; la controvers participe ainsi, elle aussi, à certain oubli de l'électrochimie[400]. Les particules électropositives et électronégatives qui trouvent alors un écho dans les études de certains organiciens sont très différentes de celles de Becquerel ou des ions de Faraday. Marcellin Berthelot (1827-1907) les emploie dans le cadre de recherches sur le soufre[401] tandis que Charles Adolphe Wurtz (1817-1884) s'en sert pour expliquer la déshydratation de l'acide lactique en lactide[402]. Les affinités électriques ne sont pas au cœur des interrogations des organiciens français, ce sont désormais les synthèses ainsi que la nature des réactifs et des produits qui aggrègent les efforts interprétatifs. L'utilisation des corps életropositifs et électronégatifs ne subsistent chez eux que pour rappeler ou dénoncer le dualisme électrochimique. Elle est bien éloignée de celle qu'en fait Becquerel, ancrée dans le corpus théorique de l'électrodynamique et prenant en considération les principes proposés par Faraday. Les corps électropositifs et électronégatifs qu'il emploie à partir de 1834, reflètent l'appropriation complexe de certains caractères du concept d'ion de Faraday. Une hybridation s'entame ainsi chez les francophones et révèle le côté pratique d'utiliser la dualité électrique et les atomes en électrochimie ainsi que l'imprégnation de ces idées hors d'Angleterre.

Les ions de Faraday et les corps électropositifs et électronégatifs de Becquerel ont donc en commun le fait qu'ils obéissent à la loi de l'action électrolytique définie et qu'ils expliquent la propagation de l'électricité dans les liquides. Leurs spécificités restent néanmoins très fortes : leur aspect atomique est pleinement revendiqué (tandis que les précautions de Faraday en font des corps différents des atomes et des molécules). Mais, s'ils restent nommés conformément à la nomenclature de Berzelius, ils ne sont pas pour autant identiques à ces corps et se rapprochent nettement plus de la définition qu'en a donnée Ampère.

Après avoir été discuté à Londres, c'est donc vers Paris et Genève que le concept d'ion circule. Il n'y subsiste qu'à travers les travaux de Becquerel et d'A. de La Rive, deux hommes isolés, héritiers d'Ampère et de C.-G. de La Rive. Avec le groupe londonien qui s'est formé autour de Faraday, un petit réseau européen de l'électrochimie se constitue donc dans les

[400] Sur la controverse en question, voir Rocke (2001), p.300-331.
[401] Berthelot (1857), « Recherches sur le soufre », *ACP*, vol.49, p.430.
[402] Wurtz (1860), « Recherches sur l'acide lactique », *ACP*, vol.59, p.185.

années 1830-1840. Il est très indépendant des frontières culturelles, se consolide par une sociabilité importante et créé ses propres investigations, parfois très éloignées des tendances savantes du moment.

Chapitre 7- Premier accueil des ions par la science germanique.

Après avoir évoqué la circulation du concept d'ion dans les principaux journaux savants anglophones et francophones, il convient désormais d'en analyser l'accueil dans la littérature savante germanophone. Il s'agit en effet d'un élément crucial de compréhension de sa large propagation vers les territoires du nord de l'Europe (Prusse, Empire Germanique, états allemands puis, plus tard, régions baltes et scandinaves) ainsi que de ses changements de définition.

1- 1800-1830 : Un contexte défavorable.

Dans l'Empire Germanique du début des années 1830, l'électrochimie est peu développée. Si le rejet en bloc de la *Naturphilosophie* romantique qui l'avait portée jusque-là n'y est pas étranger[403], deux autres éléments de contextes permettent d'expliquer l'hermétisme.

D'abord, la domination de la théorie du contact émise par Volta occulte quelque peu les recherches sur la décomposition électrochimique. Dans ce cadre théorique, la conduction électrique est expliquée par le contact des particules des métaux conducteurs, le phénomène est pensé comme la conséquence de décharges entre particules contigües. Parmi les ardents défenseurs germaniques du *contactisme*[404] figurent des savants jouissant d'une grande autorité. L'un d'eux, Christoph Heinrich Pfaff (1773-1852), un médecin originaire de Stuttgart, voue une grande admiration à Volta depuis qu'il l'a rencontré en 1801. Considéré comme un soutien important par Volta lui-même[405], Pfaff défend la théorie du contact depuis le début du siècle et permet son implantation dans la littérature germanophone. Cadre théorique permettant la création d'électricité par la pile, le *contactisme* devient peu à peu dominant et est notamment soutenu par Berzelius et Johann Christian Poggendorff (1796-1877). Le premier, bien qu'il fût favorable en 1807 à une explication chimique, exprime dans

[403] Ludwig Wilhelm Gilbert (1769-1824), éditeur des *Annalen der Physik* jusqu'en 1824 considère que la mode galvanique des années 1800 est passée. Paul Erman (1764-1851), titulaire de la chaire de physique de l'université de Berlin, estime pour sa part que la *Naturphilosophie* fut pour les Germaniques une faute plus grave que vingt défaites face à Bonaparte. Martins (2007), p.379-380.

[404] J'introduis ici ce terme, il désigne l'adhésion à la théorie du contact. Il sera utile par la suite lorsque sera évoquée la controverse avec la théorie chimique.

[405] « Nous nous sommes souvent rencontrés, et je lui ai expliqué avec un grand détail la théorie électrique de mon appareil. Il la comprit entièrement et approfondit toutes mes idées d'une manière telle qu'il doit être capable de rendre compte de cette théorie mieux encore que moi-même. » Volta cité par Kragh H. (2003), « Volta's Apostle: Christoph Heinrich Pfaff, Champion of the Contact Theory », *Nuova Voltania : Studies on Volta and his Times*, vol.5, p.73.

les années suivantes un attachement fort à la théorie du contact[406]. Le second en devient un fervent adepte et maintient son hégémonie, tout en publiant à son propos, dans le principal journal germanophone portant sur les sciences physiques et chimiques[407]. Or, la théorie du contact défendue par les héritiers de Volta, est bien peu compatible avec les idées électrochimique de Faraday, nous le verrons plus loin.

Ensuite, les mathématiques sont désormais brandies pour décrire les phénomènes naturels. L'influent philosophe Jakob Friedrich Fries (1773-1843) contribue à effectuer la transition entre une *Naturphilosophie* romantique et une physique mathématique. En 1822, promouvant une application de la physique mathématique newtonienne aux idées kantiennes, il définit la connaissance de la nature comme l'établissement de lois mathématiques déduites des observations et permettant d'aller au-delà des *a priori* que l'expérience peut émettre à l'esprit[408]. Une tradition de la simplification mathématique gagne peu à peu la littérature savante germanophone. Dans ce contexte, les phénomènes chimiques qui semblent s'opérer dans les arrangements voltaïques sont bien gênants. Ils ne s'intègrent pas à l'entreprise mathématisante, sont jugés trop complexes et sont peu étudiés par les leaders de l'électricité germanique.

La méthode de Georg Simon Ohm (1789-1854), est particulièrement intéressante à analyser pour comprendre les enjeux que revêt la théorie du contact face au concept d'ion. À partir de 1825, ce savant originaire d'Erlangen fait part de son accord avec la théorie de Volta. Il publie un article annonçant qu'il a trouvé une loi permettant de rendre compte de la conduction électrique des métaux par contact[409]. Deux ans plus tard paraît son œuvre majeure, le *Galvanische Kette*, mémoire qui a pour objectif « d'établir d'une manière rigoureuse la théorie des phénomènes électriques qui proviennent du contact mutuel de deux ou d'un plus grand nombre de corps »[410]. Ohm y établit une loi afin d'unifier les nombreuses observations

[406] Berzelius (1833), *Lehrbuch der Chemie*, vol.1, (Dresde et Leipzig : Arnoldischen Buchhandlung), p.125-131. Kragh (2000), p.145-146.
[407] Sur les travaux de Poggendorff dans le domaine, voir Ostwald (1980), p.636-638.
[408] Jungnickel C. et McCormmach R. (1986), *Intellectual Mastery of Nature. Theoretical Physics from Ohm to Einstein*, vol.1, (Chicago : The University of Chicago Press), vol.1, p.25.
[409] Ohm G. (1826), « Bestimmung des Gesetzes, nach welchem Metalle die Contaktelektricität leiten, nebst einem Entwurfe zu einer Theorie des Voltaischen Apparates und des Schweiggerschen Multiplicators », *Journal für Chemie und Physik*, vol.46, p.137-166.
[410] Ohm G. (1860), *Théorie mathématique des courants électriques*, (Paris : Hachette-Mallet-Bachelier), p.25. Ce livre est une traduction de l'original, paru en langue allemande en 1827, par Jean-Mothée Gaugain. L'original est : Ohm G. (1827), Die galvanische Kette : mathematisch bearbeitet, (Berlin : T. H. Rieman). Des informations majeures sur la « reconstitution » du travail d'Ohm par les français, notamment l'implication de Gaugain et Pouillet, sont données dans Pourprix B. (2007), « De la reconstitution de la physique allemande du XIX^{e} siècle :

expérimentales. Il explique que la méthode qu'il a suivie pour établir ce principe unique repose sur trois règles :

> « [L]a première fait connaître la distribution de l'électricité dans l'intérieur d'un seul et même corps ; la seconde se rapporte à la dispersion de l'électricité dans l'atmosphère ambiante ; la troisième exprime le mode de développement de l'électricité au point de contact de deux corps hétérogènes ; ces deux dernières lois sont purement expérimentales, mais la première est, en partie du moins, hypothétique. »[411]

Dans son entreprise unificatrice, il a donc pris en considération l'électricité portée par un corps, celle qui existe dans l'air, et celle qui se transmet d'un corps à l'autre. Pour expliquer la première règle, Ohm émet une hypothèse. Il suppose qu'un élément corpusculaire[412] électrisé transmet l'électricité qu'il porte aux seuls éléments de son voisinage. Il accepte l'idée d'action à distance entre deux éléments en estimant qu'il ne peut y avoir d'échange d'électricité s'ils sont trop distants l'un de l'autre. Par ailleurs, il suppose que la grandeur du flux (« *Mittheilung* ») entre deux éléments est proportionnelle à la différence des forces électriques (« *elektrischen Kräfte* ») qu'ils portent. Il passe ensuite très vite sur la seconde règle tout en se plaçant sous l'autorité de Coulomb dont il estime que les travaux ont démontré l'effet négligeable de la dispersion de l'électricité dans l'atmosphère. Ohm en vient alors à la troisième règle. Il explique que, pour lui, la force électromotrice (« *elektrische Spannung* ») apparaît lorsque deux corps différents se touchent et qu'il existe une différence constante entre leurs tensions (« *elektroskopischen Kräfte* ») au point de contact[413]. Après une longue démonstration, il parvient à écrire une relation de proportionnalité entre la « force du courant électrique » et la « différence des forces électroscopiques » entre les extrémités d'une pile[414]. Ohm a donc une approche originale de l'électricité qui emprunte largement les mathématiques.

Les exemples de Georg Simon Ohm et Hermann Helmholtz », *Revue d'histoire des sciences*, vol.60, n°1, p.191-194.

[411] Ohm (1860), p.26.

[412] Dans l'original Ohm utilise le mot « Körperelement », Ohm (1827), p.2. Tandis que Gaugain le traduit et l'interprète comme signifiant « molécule ». Pourprix (2007), p.191.

[413] Ohm (1860), p.27. Dans l'original, « force électromotrice » correspond à l'expression tandis que « tensions » est la traduction de.

[414] Blondel C. et Wolff B (2012), « La loi d'Ohm : la délicate genèse d'une loi "simple" », *[En ligne]*, mis en ligne en janvier 2012, consulté le 5 octobre 2013.
URL : www.ampere.cnrs.fr/parcourspedagogique/zoom/courant/ohm/

Sur les trois lois qu'Ohm a établies pour construire son principe unificateur, aucune ne prend en compte les effets chimiques de l'électricité. Pour lui, les actions chimiques, très fréquentes dans les portions liquides des circuits galvaniques, introduisent une complexité dans les résultats d'expérience :

> « [Elles] enlèvent aux résultats leur simplicité naturelle et dissimulent en très grande partie, par les complications qu'elles produisent, la nature propre du phénomène ; elles donnent naissance à des variations extraordinaires d'où résulte une foule d'exceptions apparentes à la règle, et même souvent des contradictions »[415]

Pour lui, les transformations chimiques inhérentes au fonctionnement des piles ne font donc pas partie de la « nature propre » de l'électricité. Elles ne sont que d'ennuyeuses manifestations qui doivent être supprimées autant que possible. Il se refuse à traiter les difficultés soulevées par les actions chimiques, stipulant que :

> « [P]our qu'une théorie soit utile et durable, il faut que toutes ses conséquences soient d'accord avec l'observation et l'expérience […] pour [les circuits de la seconde classe] l'on aurait besoin de procéder à des vérifications expérimentales plus précises que celles qui ont été exécutées, et je ne peux les entreprendre, parce que le temps et les moyens me font défaut à la fois ; j'ai donc pris parti de reléguer dans un coin cette classe de circuits »[416].

En excluant les conducteurs de la seconde classe de son étude, Ohm les exclue de son programme unificateur. La complexité introduite par l'action de l'électricité sur les liquides n'est donc pas prise en compte et, par conséquent, ce sont les conducteurs solides qui sont concernés par ces travaux. Malgré les grandes difficultés qu'Ohm rencontre à la fin des années 1820 pour faire accepter ses travaux[417], ils deviennent peu à peu incontournables pour les électriciens germaniques. Le champ d'action de sa formule est progressivement étendu,

[415] Ohm (1860), p.28.
[416] Ohm (1860), p.29. Les circuits de seconde classe sont ceux dans lesquels des liquides conducteurs sont introduits. Les circuits de la première classe, quant à eux, sont faits de métaux ou de charbon, ils sont entièrement solides.
[417] Lamont (1855), « Notice sur la vie et les travaux d'Ohm », in Ohm (1860), p.19. Voir aussi Blondel et Wolff (2012).

elle est nommée loi d'Ohm et s'impose comme fondamentale dans toute étude électrique du milieu du siècle dans l'Empire Germanique[418]. Ainsi, l'attention portée aux processus électrolytiques s'y estompe, trop peu compatibles qu'ils sont avec la simplicité théorique de la loi d'Ohm. Les ions, entités mobiles par définition, qui ont besoin d'être considérés au sein des fluides pour exister dans le discours savant, ne suscitent donc l'intérêt des Germaniques dans les années 1830-1850. La confrontation avec l'approche britannique qui a mis les actions chimiques au centre de son étude de l'électricité, se traduira par un brutal choc culturel.

2- 1830-1850 : publicités du concept d'ion de Faraday.

Excellente visibilité des travaux ioniques britanniques.

Les travaux provenant de Grande-Bretagne bénéficient généralement d'une bonne publicité dans les *Annalen der Physik*[419]. En ce qui concerne l'électricité, un élément de la politique éditoriale des *Annalen*[420] est clairement en jeu. Poggendorff, son éditeur depuis 1824 a instauré une impulsion nouvelle, plus ouverte qu'auparavant aux recherches étrangères[421]. Il est lui-même un fin connaisseur des problèmes électriques et est enclin à favoriser leur exposition dans son journal. Les travaux électrochimiques de Faraday sont ainsi bien plus visibles des savants germaniques que francophones et, si jusqu'aux années 1850, le concept d'ion est confronté à un grand hermétisme dans l'Empire Germanique, il est loin d'y susciter l'indifférence.

Dans les pages des *Annalen*, les recherches de 1834 de Faraday et celles des années suivantes de Daniell et de Grove sont très bien représentées. Jungnickel et McCormmach font remarquer qu'il s'agit du journal le plus prompt en Europe à traduire et à publier les mémoires de Faraday. Par ailleurs, leurs études statistiques montrent que, jusqu'en 1874, il est l'auteur étranger qui y est le plus représenté[422]. La proportion de la traduction des publications de

[418] Blondel et Wolff (2012).

[419] Les relations étroites entre la *Royal Society* et les académies savantes européennes, florissantes depuis le siècle précédent, donnent un bon élément de compréhension de la relation privilégiée entre les cultures savantes britanniques et germaniques. Grau, dans une étude statistique pointue, a montré qu'au XVIIIe siècle, 21% des membres de l'Académie prussienne des sciences de Berlin sont aussi membres de la *Royal Society* contre 14% pour l'Académie des Sciences de Paris et 13% pour l'Académie de Saint-Pétersbourg. Grau C. (2000), « L'élection des membres des académies et la circulation du savoir scientifique en Europe au XVIII^{e} siècle : l'exemple de l'académie prussienne des sciences de Berlin. », in Hurel et Laudin eds. (2000), *Académies et sociétés savantes en Europe (1650-1800)*, (Paris : Honoré Champion), p.215-216.

[420] Par souci de concision, j'utiliserai « *Annalen* » dans la suite du texte pour désigner les Annalen *der Physik*.

[421] Jungnickel et McCormmach (1986), vol.1, p.113-114.

[422] Il bénéficie en effet d'une somme de 1617 pages traduites, surpassant de loin les 696 pages de Victor Regnault (1810-1878), deuxième de ce classement. Jungnickel et McCormmach (1986), p.120.

Faraday démontre une implantation massive ainsi qu'un réel intérêt pour ses travaux chez les Germaniques. Une première appropriation des ions s'y déroule d'ailleurs, elle est d'ordre phonétique. Dans la traduction des *seventh series*, le mot « ions » que Faraday vient de proposer est en effet retranscrit « Jonen »[423]. De la même manière, les articles de Daniell sur les composés secondaires sont publiés très vite après leurs versions anglaises[424] et sa pile s'impose rapidement comme un objet indispensable dans les laboratoires britanniques et continentaux[425]. À ce titre, la réaction d'Ohm à l'annonce de l'invention de la pile constante est à la hauteur des bouleversements qu'elle apporte dans la pratique électrique au laboratoire. Honoré d'entamer une relation épistolaire avec Daniell, il lui fait part de son toute admiration :

> « Allow me, Sir, […] to acknowledge to you the high satisfaction and delight, which I feel in having become connected with a gentleman, who, by way of his scientific investigations, has derived the discovery of constant galvanic apparatuses, by means of which the experimental constitution of the laws of galvanic circuit also on such chains, which have taken fluids as ingredients, was so much facilitated. »[426]

Quant à la pile de Grove, elle est également adoptée par des savants d'horizons variés si l'on en croit Ostwald qui affirme que les « scientific journals of those days are filled with reports recognizing the power and constancy of Grove's cells. Many a research project would have been impossible without the help of Grove's battery. »[427]

---

[423] Whewell est gêné par cette transformation du mot et propose à Faraday de remplacer « ion » par « ïon » afin d'éviter les problèmes de retranscription. Faraday l'utilise un temps dans ses cahiers de notes (son *Diary*) mais l'abandonne très vite. Ross (1961), p.213. Il est intéressant de noter que Becquerel emploi le mot « ïon » dans les pages de son *Traité* : Becquerel (1835), *Traité*, vol.3, p.193. Il ne fait pas de doute que Becquerel a eu vent de cette nouvelle terminologie ; les modalités de cette prise de connaissance me sont inconnues. Je fais remarquer ici également que dans la littérature germanique, les ions sont parfois écrits « Ionten » ou « Jonten », ces notations apparaissent notamment sous les plumes de Gustav Wiedemann et de Lothar Meyer.

[424] L'annonce de la construction de la pile de Daniell est traduite en allemand dans les *Annalen* en 1837. Ses travaux sur les composés secondaires le sont en 1842 et en 1845.

[425] Mitscherlich la reçoit très tôt avec beaucoup d'enthousiasme. Correspondance Daniell 1/51. Les chimistes prussiens s'en servent pour analyser la composition des sels. Owen (2001), p.25 et p.27. Le Daniell devient le premier standard pour mesurer la force électromotrice. Par ailleurs, elle permet d'apporter une source d'électricité fiable à des domaines industriels nouveaux comme la télégraphie ainsi que l'électrométallurgie. Owen (2001), p.25. Voir aussi Mertens J. (1998), « From the lecture room to the Workshop : John Frederic Daniell, the constant battery and electrometallurgy around 1840 », *Annals of science*, vol.55, p.241-261.

[426] Ohm à Daniell le 20 novembre 1842, Fonds Daniell (*King's College London Archives*), KCLCA K/PP62/1/53.

[427] Ostwald (1980), p.593.

Le regard critique de Berzelius.

Un autre organe majeur de publicité des travaux des britanniques est le traditionnel rapport que Berzelius rédige tous les ans[428]. Même s'il a quelque peu délaissé les investigations électrochimiques, Berzelius en est une figure d'autorité majeure et créé une forte inertie culturelle dans les provinces germanophones. Dans les années 1820, il a cessé de correspondre avec Davy, il ne connaît pas Faraday personnellement et il n'a pas considéré pertinentes les idées d'Ampère sur la propagation de l'électricité. Il est resté attaché à une interprétation de la décomposition selon les principes d'attraction et de répulsion et il est peu enclin à revoir les termes (corps électropositifs et électronégatifs) qu'il a proposés dans les années 1810. Dévoilée dans son rapport annuel de 1836, son opinion à propos de la nouvelle terminologie de Faraday s'avère donc particulièrement critique :

> « Faraday croit, pour des raisons que je ne considère pas valables, que ses expériences vont changer les points de vue théoriques et que nos dénominations scientifiques habituelles, pour une bonne expression de l'idée vers lesquelles mènent les résultats, sont insuffisantes ; il en a introduit d'autres auxquelles je ne crois pas du tout, ni qu'elles soient à tout égard nécessaires, ni qu'elles méritent d'être considérées. »[429]

Il considère donc que la tentative d'appropriation du champ de l'électrochimie par Faraday n'est pas basée sur des arguments intéressants. En exprimant son refus de la nouvelle terminologie, c'est aussi la légitimité de sa création qu'il dénonce. À propos des ions en particulier, il emploie l'ironie :

> « Les corps qui sont transportés par la décomposition vers les pôles, et qui y sont séparés, il les appelle ions […] ; ceux qui vont vers le positif se nomment les anions […], et ceux qui vont vers le négatif les cations […]. Il a même fait une liste des excellents anions et cations. »[430]

[428] Depuis 1821, il expose dans ses *Jahresberichten über die Fortschritte der physischen Wissenschaften* un grand nombre de travaux scientifiques provenant de toute l'Europe.
[429] Berzelius J. J. (1836), *Jahres-Bericht über die Fortschritte der physischen Wissenschaften*, vol.15, (Tübingen: Heinrich Laupp), p.38-39. Ma traduction.
[430] Berzelius (1836), p.39.

La réaction du Suédois traduit une attitude défensive face à une classification ionique qui représente une concurrente potentielle à la sienne. Mais la raison profonde du refus des ions par Berzelius n'est pas terminologique : elle réside principalement dans son adhésion au principe de dualité de l'électricité. Car, il considère injustifiées et inutiles les vues de Faraday et estime qu'elles sont issues de « l'idée répandue en Angleterre d'accepter seulement une électricité ». Au contraire, pour lui, le dualisme électrochimique est largement accepté et est bien plus pertinent :

> « Il saute aux yeux de tout le monde qu'une nouvelle nomenclature fondée sur l'idée d'une seule électricité, comme cherche à la prouver Faraday par les proportions-quantités électriques, est superflue ; tandis que la théorie de l'électrochimie, qui n'aurait pas de sens sans deux forces électriques opposées, est sur le point de gagner un soutien si fort. »[431]

Berzelius reste donc attaché à un dualisme électrochimique, directement issu d'une vision duale de l'électricité. Il ne considère intéressants ni l'unité de l'électricité ni le dynamisme sous-jacents dans la formulation du concept d'ion par Faraday. Il se contente parfaitement d'une vision électrostatique de l'électrochimie qui considère les pôles comme des centres d'attractions ou de répulsions des corps électropositifs et électronégatifs. C'est donc là une différence majeure entre les ions de Faraday et les corps de Berzelius. Ce dernier ne peut accepter la loi de l'action électrolytique définie car elle menace l'idée selon laquelle un corps est chargé d'une électricité opposée à celui avec lequel il était combiné. En outre, Faraday affirme que, quelle que soit la combinaison, une quantité de courant identique décompose des quantités de matières équivalentes. Selon lui la quantité d'électricité ne dépend pas du degré de combinaison entre les corps. Pour Berzelius, ce point de vue n'est pas acceptable. Il pense en effet que la force électrique augmente l'affinité. Il faut aussi voir son refus des « ions » comme la conséquence d'un désir de maintenir son autorité. C'est lui qui a introduit les « corps électropositifs » et « électronégatifs » et il ne fait aucun doute que si ces mots venaient à être remplacés, alors son influence serait affaiblie dans le champ de l'électrochimie auquel il doit ses plus grands succès.

[431] Berzelius (1836), p.39.

Une visibilité accrue par la controverse ; *chimisme*[432] ou *contactisme* ?

Dans les années 1840, une controverse éclate entre les électrochimistes et les défenseurs de la théorie du contact. Elle provoque une publicité supplémentaire pour les ions dans la littérature savante germanophone. Depuis la fin des années 1820, plusieurs électrochimistes mettent en doute la théorie du contact et développent une théorie chimique pour expliquer le mode de fonctionnement de la pile. Les *chimistes* s'opposent à un principe cher aux défenseurs de la théorie du contact : ils pensent que le maintien de l'état électrique des corps lorsque l'électricité les traverse est impossible[433]. Un autre point oppose *chimistes* et *contactistes*. Les premiers pensent que la force électrique produite par la pile est créée au point de contact entre les métaux, tandis que les seconds voient la partie humectée située entre chaque paire de disques comme le siège de cette force. La théorie chimique est directement issue des expériences de décomposition que ses partisans mènent tous les jours au laboratoire. Puisque l'électricité a un effet décomposant sur de nombreuses solutions, ils sont persuadés que la partie humide de la pile ne joue pas le rôle passif, simplement conducteur, que les défenseurs de la théorie du contact lui attribuent. L'altération des disques et la formation de divers dépôts les incitent à penser que des transformations chimiques s'y produisent, la diminution des performances des piles avec le temps leur fournit donc un argument important.

Avant même la formulation du concept d'ion, les hostilités sont déjà enclenchées entre les partisans des deux théories lorsque Becquerel et A. de La Rive défendent l'alternative chimique face aux vues de Volta. Dans une série d'articles débutée en 1828, A. de La Rive ambitionne ainsi de vérifier la crédibilité de la théorie du contact :

> « Il me serait facile, en jetant un coup-d'œil rapide sur les travaux de Volta et sur ceux des autres physiciens qui se sont occupés de ce sujet, de montrer que les expériences d'après lesquelles on a conclu que le contact est une source d'électricité, ne sont point tout-à-fait décisives et propres à trancher la question sans laisser aucune incertitude ; mais qu'au contraire, il existe toujours dans chaque cas une cause ou une autre, différente du contact, à laquelle on peut attribuer l'électricité qui est développée. »[434]

[432] J'introduis ici le terme *chimisme*, pour désigner l'adhésion à la théorie chimique du fonctionnement des piles. Les *chimistes* dont il sera question ici sont donc des savants en accord avec le *chimisme*.
[433] Faraday M. (1840b), « ERE, seventeenth series », *PTRS*, vol.130, p.124, §2066.
[434] De La Rive A. (1828), « Recherches sur la cause de l'électricité voltaïque », *Mémoires de la société de physique et d'histoire naturelle de Genève*, vol.4, p.286-287. Voir aussi de La Rive (1825), « Mémoire sur

C'est sur le terrain de l'expérience qu'il a décidé de trancher de la pertinence de la théorie du contact. Et, après cinq ans d'observation, il est en possession de résultats qui lui permettent d'affirmer que le contact ne peut être la seule source du courant électrique[435].

Il s'expose alors aux critiques de Pfaff. En 1829, le « champion autoproclamé »[436] de la théorie de Volta, fait part de plusieurs expériences lui permettant d'affirmer que l'électricité peut être produite par contact sans aucune action chimique. Au cours de l'une d'entre elles, il emploie un électromètre pour mesurer la force électrique présente au point de jonction des métaux d'un condensateur. Il obtient alors des résultats identiques selon qu'il a placé le condensateur dans le « vide » ou dans diverses atmosphères gazeuses[437]. Pour Pfaff, la conclusion est simple : l'atmosphère entourant les appareils électromoteurs n'influe en rien sur leur action électrique. Autrement dit, seuls les solides sont mis à contribution dans la production de l'électricité ; ni les gaz, ni les liquides ne peuvent exercer ce pouvoir. À la fin des années 1820, A. de La Rive fait donc face à une adversité sérieuse dont les arguments se fondent sur l'interprétation d'une théorie solide, imprégnée de l'autorité de Volta considéré comme une figure fondatrice de la science électrique.

Depuis décembre 1833, Faraday ne nie pas que sa théorie électrochimique puisse apporter une explication du fonctionnement des arrangements voltaïques et dissimule mal cette intuition derrière une prétendue prudence théorique :

> « I have refrained from forming any decided opinion on the subject [of the source of electricity in the voltaic instrument][438] ; and without at all meaning to dismiss metallic contact, or the contact of dissimilar substances, being conductors, but not metallic, as if they had nothing to do with the origin of the current, I still am fully of opinion with Davy, that it is at least continued by chemical action, and that the supply constituting the current is almost entirely from that source. […] The

quelques-uns des phénomènes que présente l'électricité voltaïque dans son passage à travers les conducteurs liquides », *ACP*, vol.28, p.190.

[435] De La Rive A. (1833), « Recherches sur la cause de l'électricité voltaïque », *Mémoires de la société de physique et d'histoire naturelle de Genève*, vol.6, p.150.

[436] Georg Friedrich Parrot (1767-1852) en 1829, cité par Kragh (2000), p.139.

[437] Pfaff C. H. (1829), « Défense de la théorie de Volta, relative à la production de l'électricité par le simple contact, contre les objections de M. le professeur A. de La Rive », *ACP*, vol.41, p.238-243. Voir aussi quelques détails dans Kragh H. et Bak M. M. (2000), « Christoph H. Pfaff and the controversy over voltaic electricity », *Bulletin for the History of Chemistry*, vol.25, n°2, p.84-85.

[438] Faraday appelle « voltaic instrument » tout appareil contenant de l'eau, de la saumure, des acides, ou autres solutions aqueuses entre les plaques de ce que l'on appelle pile voltaïque. L'expression est donc ici à prendre dans un sens large, en considérant les batteries, les piles à auges et tous les autres dérivés de la pile de Volta.

> definite production of electricity […] in association with its definite action proves, I think, that the current of electricity in the voltaic pile is sustained by chemical decomposition, or rather by chemical action, and not by contact only. But here, as elsewhere (857.), I beg to reserve my opinion as to the real action of contact, not having yet been able to make up my mind as to whether it is an exciting cause of the current, or merely necessary to allow of the conduction of electricity, otherwise generated, from one metal to the other. »[439]

Ainsi, même s'il considère que les deux effets coexistent afin de permettre le bon fonctionnement des piles, c'est à la chimie qu'il en accorde la cause principale. Mais, malgré son intuition, Faraday, comme souvent, se refuse à trancher en faveur d'une théorie préférant s'en remettre à de futures expériences qui devraient fournir des faits plus dignes d'intérêt que les spéculations. Puis, en mars 1834, probablement suite aux difficultés rencontrées par son ami de Genève, il décide d'approfondir le sujet et communique de nouvelles recherches dans ses *eighth series*.

Cette fois-ci, il adopte une position fermement *chimiste*. Il expose deux expériences au cours desquelles il a réduit la pile voltaïque en sa plus simple expression : celle d'une seule paire de disques. La première partie de son travail consiste à observer le sens du courant développé par divers arrangements d'une seule paire de plaque. Il place une goutte d'iodure de potassium entre l'extrémité d'une plaque de zinc et celle d'une plaque de platine avant de mettre en contact les deux autres extrémités. Il détermine alors que le courant se déplace dans un sens précis. En plaçant ensuite la goutte d'électrolyte à l'autre extrémité, il observe que le courant se propage dans le sens inverse. Il en conclue que c'est l'iodure de potassium qui a déterminé la direction qu'a prise le courant électrique. Celui-ci s'oriente, quelle que soit la position de la goutte, de l'électrolyte au platine puis au zinc[440] [Annexe 5-3]. Au cours de la deuxième série d'expériences, Faraday cherche à observer des décharges électriques entre les métaux d'un couple voltaïque. Pour ce faire, il plonge deux cylindres, l'un en cuivre, l'autre en zinc amalgamé, dans un bain d'acide sulfurique. En rapprochant deux fils connectés à leurs cylindres respectifs, il parvient à observer une étincelle ; celle-ci s'accompagne d'une décomposition instantanée de la solution d'acide sulfurique. Or, selon Faraday, il est accepté de tous que le seul contact entre deux plaques ne peut pas produire d'étincelle[441]. Ayant

[439] Faraday (1834a), p.118, §857 et p.122, §872.
[440] Faraday (1834b), p.428-429, §889-893.
[441] Faraday (1834b), p.445, note du §957.

observé l'émission d'électricité en présence d'un corps chimique placé entre deux métaux, il conclue que l'électrolyte joue le rôle principal, si ce n'est unique, dans le fonctionnement de la pile[442]. Pour lui cette expérience est une preuve supplémentaire « that metallic contact has nothing to do with the *production* of electricity in the voltaic circuit, and further, that electricity is only another mode of the exertion of chemical force. »[443] Ses ions, non explicitement engagés dans cette étude, n'en sont pas moins au cœur du débat. Faraday pense en effet depuis 1834 que sans eux la propagation de l'électricité dans la pile ne peut s'effectuer.

Devant les résultats expérimentaux délivrés par ce savant respecté, les *contactistes* redoublent d'énergie pour défendre leur point de vue. Un nouvel acteur rentre alors en scène dans la controverse. Gustav Theodor Fechner (1801-1887), le titulaire de la chaire de physique de l'université de Leipzig depuis 1834[444], ne voit dans les expériences du Londonien aucune réfutation de la théorie du contact. Selon lui, le développement de l'électricité par les liquides n'en est qu'un effet de plus : ils sont, eux aussi, en contact avec les métaux solides. Il pense que les lois qui régissent l'effet produit sont simplement quelque peu différentes[445]. Ces arguments contribuent à troubler Faraday qui, pour assurer la légitimité de la théorie chimique, décide de se rendre à nouveau dans son laboratoire afin multiplier les faits expérimentaux et comprendre les discordances entre les deux théories :

> « I felt constrained to take part with those who believed the origin of voltaic power to consist in chemical action alone (875. 965.), and ventured a paper on it in April 1834 (875, &c.)[…]. [T]he observation of Fechner, and the consciousness that over the greater part of Italy and Germany the contact theory still prevailed, have induced me to re-examine the question most carefully. »[446]

[442] Faraday (1834b), p.445, §957.
[443] Faraday (1834b), p.434, §915.
[444] Il l'occupe jusqu'en 1839 avant de se consacrer à des travaux sur la perception. Jaynes J. (1971), « Fechner, Gustav Theodor », *DSB*, vol.3, p.556-557.
[445] Fechner G. T. (1838), « Justification of the Contact Theory of Galvanism », *PM*, vol.13, p.205 et p.376-377.
[446] Faraday (1840a), « ERE, sixteenth series », *PTRS*, vol.130, p.62, §1798. En Italie, Stefano Marianini (1790-1866), Carlo Matteucci (1811-1868) et Giuseppe Zamboni (1776-1846) défendent également la théorie de Volta. Kragh (2000), p.138. Voir notamment Marianini S. (1830), « Sur la théorie chimique des électromoteurs voltaïques simples et composés », *ACP*, vol.45, p.114. Marianini S. (1841), « Examination of a fourth experiment adduced by Professor Faraday in support of M. de la Rive's Theory », *PM*, vol.18, p.193-202. L'original de ce mémoire est Marianini S. (1837), « Sulla teoria degli elettromotori », *Memorie di matematica e di fisica della Società italiana delle Scienze*, vol.21, p.205-245. Zamboni G. (1814), « Della pila elettrica e secco. De la pile électrique à sec », *Bibliothèque Britannique*, vol.57, p.225.

Pour faire valoir ses « considérations sur la suffisance de l'action chimique »[447], il a alors recours aux ions. Estimant que seule l'action chimique est à l'origine du courant, il affirme que ce sont eux qui en déterminent le sens. Ainsi, les anions et les cations libérés dans les décompositions sont mis en mouvement dans le sens que leur détermine l'affinité chimique[448]. Il parvient ensuite à lister une série d'incohérences de la théorie du contact et s'enthousiasme qu'aucune expérience n'ait ébranlé sa conviction[449]. À son tour, Pfaff, ardent défenseur du contactisme, ne tergiverse pas pour assaillir avec virulence le bien-fondé des résultats de Faraday. En 1845, il vitupère ainsi contre ses ambitions triomphatrices tout en fustigeant ses expériences dont il doute de la véracité[450].

La controverse a pour effet de renforcer les relations savantes entre électrochimistes[451]. C'est le cas pour A. de La Rive et Faraday, qui sont les plus exposées. Dans un courrier daté du 24 avril 1840, le Londonien affirme que ses observations sont en accord avec les vues théoriques de son ami :

> « Je me mets sous votre bannière en ce qui concerne les origines de l'électricité ou du courant dans la pile. Mon objet en expérimentant fut toujours, tout comme vous j'en suis sûr, plus que de soutenir une théorie donnée d'apprendre la vérité naturelle et de venir à la question sans être biaisé par un quelconque préjugé[.] Je ne peux imaginer comment quiconque dont l'esprit n'est pas préoccupé par une théorie ou un fort penchant pour une théorie peut adhérer à celle du contact contre celle de l'action chimique. »[452]

Puis, en mai 1843, lors d'une venue d'A. de La Rive en Angleterre, les deux hommes expérimentent ensemble à *la Royal Institution*[453].

Les *Archives de l'Électricité* deviennent une tribune confortable à l'exposition de la théorie chimique[454]. A. de La Rive y dévoile ainsi une opinion tranchée sur les raisons des

[447] Faraday (1840b), p.117-122, §2029-2053.
[448] Faraday (1840a), p.82, §1875. Faraday (1840b), p.121, §2052.
[449] Faraday (1840a), p.82, §1875.
[450] Kragh et Bak (2000), p.88.
[451] Daniell se prononce en faveur de la théorie chimique. Daniell (1836), p.110. Quant à Becquerel, il évolue dans son opinion. D'abord adepte de la théorie de Volta, il adopte une position plus souple et considère avec la théorie chimique avec intérêt. Kragh (2000), p.138-140.
[452] Cité par Kragh (2003), p.75.
[453] De La Rive réalise notamment devant Faraday des expériences sur l'augmentation du pouvoir décomposant d'une paire de plaque. James (1993), p.146-147.
[454] Lorsqu'il expose les travaux des partisans de la théorie du contact, c'est pour mieux défendre ses propres vues. De La Rive (1841a), p.17. Wartmann E. (1841), « Des travaux et des opinions des Allemands sur la pile

discordances. Il estime notamment que l'utilisation des particules électropositives et électronégatives par les *contactistes* est la source de la controverse :

> « [La théorie du contact dans l'électricité voltaïque] est fondée sur l'idée de la distinction des corps en électro-positifs et électro-négatifs, idée dont Berzélius a fait la base de sa théorie électro-chimique. Or, comme les opinions de Berzélius ont et doivent avoir une grande influence sur les chimistes allemands, qui sont presque tous ses élèves, on conçoit qu'il y ait de leur part une grande prédisposition à adopter une théorie qui est en rapport avec ces opinions. »[455]

Le Genevois pense donc que c'est une distinction duale des corps, défendue et propagée par Berzelius, qui constitue le fondement de la théorie du contact. Il voit en outre l'autorité de Berzelius comme l'élément principal de la forte assise de la théorie du contact dans la littérature germanophone.

Finalement, dans un camp ou dans l'autre, des tentatives analogues visent à prouver en quoi la théorie défendue est la meilleure. D'un côté on s'efforce de réduire le solide en son plus simple appareil afin d'observer qu'il n'influe pas sur l'action électrique. De l'autre, on minimise au maximum la substance liquide ou gazeuse, pour montrer que l'action électrique en est indépendante. D'un côté comme de l'autre, la simplicité de la théorie est un argument pour faire valoir sa pertinence. Mais ce qui est simple pour les uns est compliqué pour les autres. Chacun est à l'aise dans des pratiques et des prérequis conceptuels spécifiques, chacun est ancré dans sa propre culture savante. Comprendre ce que fait l'autre implique un effort de retranscription et de remise en question de son propre apprentissage. Faraday fait référence à la *natural philosophy* et au principe d'égalité des causes et des effets pour discréditer la théorie du contact[456]. Les Germaniques, eux, adoptent une approche plus mathématique des phénomènes et sont parfois impliqués dans la défense de la loi d'Ohm[457].

Quelles que soient les divergences, la controverse a un effet important sur la propagation des ions dans l'Empire Germanique. Elle met la lumière sur une théorie qui bouscule des idées bien établies. Si les concepts associés à cette théorie sont âprement

---

voltaïque », *Archives de l'électricité*, vol.1, p.59, note 4 et p.65, note 1. De La Rive A. (1841b), « Observations sur l'article de M. Wartmann », *Archives de l'électricité*, p.67-73.

[455] De la Rive (1841b), p.68.

[456] Faraday (1840b), p.125, §2069.

[457] C'est notamment le cas de Fechner qui y travaille depuis 1831. Blondel et Wolff (2012).

critiqués, ils sont rendus visibles à un public qui n'était auparavant pas sensible aux problèmes qu'ils soulèvent. Ainsi, les mémoires des années 1830 de Faraday, la conquête de l'espace instrumental de l'électricité par les piles de Grove et de Daniell et la controverse entre *chimisme* et *contactisme* permettent de faciliter la publicité des ions dans l'Empire Germanique. Certains membres de la jeune génération savante germanique y voient un outil pour mener à bien des investigations originales. C'est le cas de Christian Friedrich Schoenbein (1799-1868), le premier germanique à publier des travaux originaux intégrant les ions au sein des *Annalen*.

Apports de Christian Friedrich Schoenbein.

À partir des années 1840, Schoenbein emploie les ions à des fins explicatives et contribue à augmenter l'influence de l'électrochimie britannique. Sa considération des travaux de Faraday est largement due à son parcours savant quelque peu atypique.

Originaire de l'état allemand du Wurtemberg, Schoenbein est employé durant sa jeunesse dans une manufacture chimique à Augsbourg, dans le Royaume de Bavière. Là-bas, il acquiert de bonnes compétences expérimentales, pratique aussi plusieurs langues étrangères (latin, français et anglais) et développe une curiosité pour l'actualité scientifique. En marge de son travail, il lit ainsi quelques ouvrages de Berzelius et s'intéresse à la philosophie de Schelling. Plus tard, il accepte avec enthousiasme un poste dans une manufacture d'Erlangen, voyant là une opportunité de nouer des liens avec les savants de la prestigieuse université de la ville. C'est ainsi qu'en mai 1821, à l'âge de vingt-et-un ans, Schoenbein assiste pour la première fois à des conférences données par des savants professionnels, suivant notamment les enseignements de chimie de Karl Kastner (1783-1857).

C'est probablement suite à une rencontre avec le pédagogue Friedrich Fröbel (1782-1852) qu'il se rend en Angleterre, dans une petite communauté d'Epsom où il devient enseignant. Profitant de son séjour Outre-Manche pour s'ouvrir à la science qui y est pratiquée, il se rend parfois à Londres afin d'assister à quelques conférences de la *Royal Institution*. Il confie le souvenir de cette expérience à Faraday :

> « [A]bout a dozen of years ago, when I was in London a gentleman from there introduced me into the Royal Institution at the same day you delivered a lecture on the then new discovery of Arago, respecting the action of rotating metallic plates on suspended magnets etc. I still recollect the great pleasure with which I

> witnessed your experiments on that subject, but being then rather a shy and bashful young man I did not venture to enter in a conversation with you in spite of my inclination to do so and though I had, after the lecture was over, a favo[u]rable opportunity to speak to you. »[458]

La formation savante de Schoenbein se complète ensuite d'un séjour à Paris où il assiste à de nombreuses conférences, profite des infrastructures et ambitionne de se faire remarquer par les élites de la science française[459]. C'est de Suisse qu'émane alors, à la fin des années 1820, une sollicitation qui ne manque pas de l'intéresser : on lui propose de remplacer le professeur de chimie et de physique de l'Université de Bâle[460]. Il y restera jusqu'à la fin de sa vie. À Bâle, Schoenbein est quelque peu isolé mais il s'en accommode bien car il bénéficie d'une liberté de recherches importante et non soumise à la pression institutionnelle des grandes universités germaniques. Il peut y développer à sa guise des travaux originaux. Par ailleurs, son parcours non linéaire a forgé un esprit savant à la fois original et complexe. La multitude des cultures qu'il a côtoyées font de lui un personnage central, capable de communiquer avec les Germaniques, les Britanniques et les Français. Il est ainsi l'un des savants d'origine allemande qui connaît le mieux la science britannique. Plus précisément, il connaît et accepte les principes de la *natural philosophy*. Mû par un désir permanent de s'imprégner des idées des savants influents, il entretient des correspondances avec Liebig, Schelling, Berzelius, Faraday, de La Rive et Grove[461].

En 1835, dans son laboratoire bâlois, Schoenbein observe un phénomène qui le surprend. Il remarque en effet qu'un fil de fer réagit différemment avec l'acide nitrique selon le traitement thermique qui lui a été imposé. L'acide semble en effet n'exercer aucune action si le métal a été préalablement chauffé au rouge puis refroidit. L'observation est d'autant plus inattendue que la réaction des deux corps est très vive si le fer n'a pas subi le traitement. Il

[458] Schoenbein à Faraday le 5 novembre 1837, cité par Kahlbaum G. W. A. et Darbishire F. V. (1899), *The Letters of Faraday and Schœnbein, 1836-1862*, (Bâle : Benno Schwabe ; Londres : Williams and Norgate), p.34-35. « Favo[u]rable » est écrit tel quel dans le texte cité.

[459] Oesper R. E. (1929), « Christian Friedrich Schönbein. Part I. Life and Character », *Journal of Chemical Education*, vol.6, n°3, p.433-435.

[460] Kahlbaum G. W. A. (1900), *The Letters of Jöns Jakob Berzelius and Christain Friedrich Schönbein, 1836-1847,* (Londres : Williams and Norgate), p.17.

[461] Voir Kahlbaum et Darbishire (1899); Kahlbaum (1900); Kahlbaum G. W. A. et Thon E. (1900), *Justus von Liebig und Christian Friedrich Schönbein. Briefwechsel 1853-1868*, (Leipzig : Johann Ambrosius Barth). Il est à noter que l'éditeur de ces nomreuses correspondances de Schoenbein, Georg Kahlbaum, est le successeur de Schoenbein à Bâle. Voir aussi Bossel U. (2000), *The Birth of the Fuel Cell (1835-1845). Complete Correspondence between Christian Friedrich Schoenbein and William Robert Grove*, (Oberrohrdorf : European fuel cell forum).

observe en outre qu'il suffit de chauffer une extrémité d'un fil de fer pour que la seconde soit protégée de l'action de l'acide. Intrigué, Schoenbein teste les conditions à réunir pour observer cette « passivité ». Il remarque que si un premier fil de fer est mis en contact avec un second ayant été traité thermiquement, il devient à son tour passif envers l'acide nitrique, à condition qu'il y soit plongé alors que le contact est maintenu. Dans l'acide, si le contact est rompu, la passivité du premier fil persiste[462]. Désireux d'en savoir plus et suspectant une cause électrique, il décide d'employer le fer comme électrode[463]. Il connecte alors une électrode de platine au pôle négatif d'une couronne des tasses[464] et une électrode de fer à son pôle positif. Les deux métaux sont plongés dans une solution d'acide nitrique. Il observe que le fer, bien que non préalablement passivé, est dans un état d'inactivité similaire à celui qu'il a observé dans ses expériences précédentes. L'acide nitrique ne semble donc exercer aucun effet sur le fer quand une action électrique lui est soumise. Plus encore, lorsqu'il est déconnecté de la pile, la pièce de fer conserve son état d'inactivité. Et ce n'est qu'en le mettant en contact avec l'électrode de platine qu'il perd sa passivité et revient à son état d'origine : il peut alors réagir avec l'acide nitrique pour former du nitrate de fer[465]. Par ailleurs, pendant ses expériences de passivation par l'effet voltaïque, Schoenbein observe que l'acide nitrique n'est pas le seul composé à être inactif envers l'élément de fer. Des bulles de gaz que Schoenbein identifie comme de l'oxygène sont en effet libérées à sa surface. Or, il est acquis depuis bien longtemps par les électrochimistes que l'oxygène issu de la décomposition de l'eau doit se combiner avec le fer s'il est utilisé comme électrode. Après avoir recueilli des volumes d'oxygène et d'hydrogène en proportions telles qu'ils semblent être issu de l'eau dans laquelle est dilué l'acide, il estime qu'aucune corrosion du fer n'a eu lieu. Il pense donc qu'il peut être passivé par des moyens chimiques variés.

Schoenbein ne souhaitant pas s'aventurer à une explication du phénomène se contente de multiplier les expériences afin de l'appréhender sous tous ses aspects. Considérant ses expériences comme dignes d'intérêt, le Bâlois décide de prendre la plume. Pour mieux comprendre le phénomène de passivation, il s'en remet aux interprétations de Berzelius et de Faraday. Les différences observables entre les deux courriers révèlent la bonne connaissance qu'a Schoenbein des spécificités savantes de ses deux correspondants. Si auprès de l'Anglais, il interprète ses résultats en mobilisant le concept d'ion, face au Suédois, il prend bien soin de

[462] Schoenbein (1836), « On a peculiar Voltaic Condition of Iron », *PM*, vol.9, p.53-54.
[463] Schoenbein (1836), p.55.
[464] Il s'agit d'un dérivé de la pile voltaïque consistant en une succession de récipients contenant de l'acide sulfurique connectés entre eux par des éléments de zinc et de cuivre.
[465] Schoenbein (1836), p.55.

ne jamais l'évoquer[466]. De la même manière, il parle d'électrode à Faraday et de pôle positif à Berzelius. La querelle *chimistes*/*contactistes* qui se joue à la même période devient alors l'enjeu majeur autour duquel se cristallise les interprétations de la passivation. Chacun estime que l'expérience du savant de Bâle est une nouvelle confirmation de la théorie qu'il défend. L'interprétation de Faraday est la suivante :

> « One of the most valuable results in the present state of this branch of science which this experiment affords, is the additional proof that *voltaic electricity is due to chemical action, and not to contact*. […] What indeed can show more evidently that the current of electricity is due to chemical action rather than to contact, than the fact, that though the contact is continued, yet when the chemical action ceases, the current ceases also ? »[467]

Au contraire, Berzelius interprète la passivation d'une manière radicalement opposée : « Your experiments indicate two distinct methods by which [the production of this new electrical state] can be effected : in the first place by communicating to the iron the electrical condition of some other body […], and in the next place by means of contact electricity ». Le Suédois suppose qu'un corps possédant une forte charge positive (comme le pôle positif d'une batterie ou une solution d'hydrate alcalin) produit dans le fer une charge d'un caractère opposé[468]. Pourtant, Schoenbein n'avait absolument pas considéré que ses expériences puissent être liées à une quelconque théorie du fonctionnement de la pile. Mais les réponses qu'il reçoit en font largement état et révèle les préoccupations d'autorité des deux référents. La manière dont il s'approprie les ions est directement issue d'une certaine fascination pour la science britannique développée depuis cette époque. Cet état de fait oblige Schoenbein à prendre parti. Il choisit la théorie chimique défendue par Faraday et intègre alors le réseau européen de l'électrochimie[469].

---

[466] Schoenbein (1836), p.54-56. Kahlbaum (1900), p.22-24.

[467] Faraday (1836), « On a peculiar Voltaic Condition of Iron », *PM*, vol.9, p.60.

[468] Kahlbaum (1900), p.26.

[469] Faraday publie sa lettre au *Philosophical Magazine* tandis que Daniell lui fait parvenir son *Introduction to the Study of Chemical Philosophy*. Schoenbein ne tarit d'ailleurs pas d'éloge à son sujet : « By favouring me with your excelent (sic) work you have laid me under many obligations and obey you to accept my most grateful thanks for the valuable present. » Il confie également à Daniell sa tristesse que les idées de Faraday concernant l'électricité commune (de friction donc) ne soient pas prises en compte par les savants continentaux : « As far as I am able to judge our friend has done in that department of Philosophy quite as much as he has in that of Voltaism and other varieties of electrical science, and strange to say, not that degree of […] interest is taken of and with his results which they so legitimately deserve. This is at least the case with our continental

Le réseau électrochimiste parvient donc à étendre son champ d'action jusque dans les *Annalen*. Grâce à une publicité importante, le concept d'ion est utile à la résolution d'un nouveau problème expérimental porté par Schoenbein, celui de la passivation. Par la même occasion, l'existence du concept d'ion devient plus intensive encore[470]. Visible de la jeune génération de savants germaniques, il s'implante alors durablement dans de nombreuses publications originales et sert de cadre conceptuel pour résoudre de nouveaux problèmes.

philosophers. » Schoenbein à Daniell le 19 février 1844, Fonds Daniell (*King's College London Archives*), KCLCA K/PP62/1/65.

[470] Selon Daston, les concepts peuvent exister par la productivité qu'ils engendrent. Plus un concept est utile à la résolution de problèmes, plus son existence est intense. Sa réalité est mesurée par sa capacité à être un outil d'intelligibilité. Daston (2000), p.10-12.

Chapitre 8- Implantation des ions dans les *Annalen der Physik* : nouveaux problèmes et nouvelles méthodes.

À partir de 1850, tandis qu'il disparaît pour un temps de la littérature anglophone, le concept d'ion s'impose dans plusieurs articles rédigés par des savants germaniques. Le contexte d'intrusion des travaux britanniques décrit précédemment et les décès de Berzelius en 1848 et de Pfaff en 1852 incitent quelques jeunes physiciens à s'accaparer le concept d'ion. L'objectif de cette nouvelle génération est d'approfondir l'explication de la conduction de l'électricité dans les liquides. Pour cela, ils mobilisent deux méthodes qui leur ont été inculquées durant leurs formations savantes : la mathématisation des phénomènes naturels et l'élaboration d'instruments nécessitant une grande technicité.

1- Hittorf, les mathématiques pour résoudre le problème de la migration des ions.

Établissement de rapports de migration ionique.

C'est un professeur de chimie et de physique de Münster qui reprend à son compte le concept d'ion dans les années 1850. Pourtant Wilhelm Hittorf (1824-1914) a vraisemblablement peu étudié l'électrochimie durant sa formation. Après avoir appris les mathématiques et les sciences naturelles à Bonn et à Berlin[471], il a présenté en 1846 une thèse sur la géométrie des coniques sous la direction de Julius Plücker (1801-1868). Ce n'est qu'en 1847, lorsqu'il obtient un poste de *Privatdozent* à l'Académie royale de Münster, qu'Hittorf s'intéresse aux questions électrochimiques[472]. Cette année-là, il publie alors des recherches sur l'oxydation du platine par le galvanisme[473] avant d'étudier la conduction électrique des sulfures d'argent et de cuivre en 1851[474]. Ces investigations lui font découvrir les travaux en langue allemande de Berzelius et Schoenbein mais aussi ceux de Davy, A. de La Rive et

[471] Les séminaires de mathématiques et de sciences naturelles de ces deux villes sont instaurés dans les années 1820 sur le modèle des séminaires de philologie. Par « sciences naturelles », il faut comprendre ici l'étude de la physique, de la chimie, de la minéralogie, de la botanique et de la zoologie. Le séminaire a pour objectif de former les futurs professeurs du secondaire mais offre aussi des perspectives pour une carrière universitaire. Voir Jungnickel et McCormmach (1986), vol.1, p.79-81 et p.234-238.

[472] L'Académie royale de Münster devient une université en 1852 et il est probable qu'Hittorf entreprenne ces travaux pour s'assurer une titularisation à la chaire de chimie et physique. Drennan C. J. (1972), « Hittorf, Johann Wilhelm », DSB, vol.6, p.438.

[473] Hittorf W. (1847), « Ueber die Bildung einer blauen Oxydationsstufe des Platins, so wie einiger anderen Oxyde der edlen Metalle auf galvanischem Wege », *AP*, vol.72, p.481-485.

[474] Hittorf W. (1851), « Ueber das elektrische Leitungsvermögen des Schwefelsilbers und Halbschwefelkupfers », *AP*, vol.84, p.1-28. Voir Schimank H. (1964), « Johann Wilhelm Hittorf », *Physikalische Blätter*, vol.20, p.571-577.

Faraday. Sa prise de connaissance des travaux britanniques est directement issue du contexte d'intrusion décrit plus haut : Hittorf a lu les traductions des *fifth series* de Faraday dans les *Annalen der Physik* [475], il emploie le Daniell comme unité de référence électromotrice[476] et il utilise la pile de Grove[477]. Il manifeste ainsi son adhésion aux idées de Faraday en exprimant son accord avec la loi de l'action électrolytique définie. Vingt ans après sa formulation, Hittorf lui confère d'ailleurs une historicité et estime que le temps n'en a pas terni la portée : « Our conception even to-day of the process of electrolytic decomposition is embraced in these laws. »[478] Il adopte également une position franche en faveur de la théorie chimique de la pile.

À partir de 1853, Hittorf va plus loin dans la démonstration de l'intérêt qu'il porte aux travaux britanniques : il emploie les ions. Il suppose en effet qu'une description précise de leur mouvement peut permettre de mieux comprendre le phénomène d'électrolyse. Pour expliquer la manière dont ils se déplacent, il décide de représenter leur « migration » (*Wanderung*) sous forme de schéma. Il dessine d'abord des rangées de cercles représentant les molécules. Ceux-ci sont divisés en deux parties, l'une noire, l'autre blanche désignant le cation et l'anion [Annexe 1-7-*fig.1*]. Il pense que le processus de décomposition se déroule en trois temps : tout d'abord (ligne *a*), le courant oriente les « atomes »[479] de telle sorte que l'anion d'un « atome » soit en face de l'anode et que le cation soit face à la cathode. Ensuite (ligne *b*), les deux ions se séparent l'un de l'autre et se déplacent dans des directions opposées jusqu'à rencontrer un ion voisin, lui-même en train de migrer. La troisième étape (ligne *c*) consiste en une réorientation des « atomes » afin que le processus puisse se perpétuer. Selon lui, un cation ne peut migrer que s'il rencontre un anion sur sa course. Sa conception est donc ici similaire à l'action de proche en proche envisagée par Faraday. Hittorf fait ensuite part du potentiel explicatif de sa schématisation des mouvements ioniques mais aussi des limites qu'elle implique :

[475] Hittorf (1851), p.5.
[476] Hittorf (1851), p.15.
[477] Hittorf (1851), p.21.
[478] Hittorf W. (1899), « On the Migration of Ions during Electrolysis », in Goodwin H. M. ed. (1899), *The fondamental Laws of electrolytic Conduction*, (New York et Londres : Harper & Brothers Publishers), p.51. Ici, Hittorf emploie le pluriel pour évoquer les lois de l'électrolyse. Il considère en effet la loi d'action électrique définie comme une combinaison d'une loi de décomposition électrochimique par le courant électrique et une loi de constance de cette décomposition tout au long de la cellule électrolytique. Faraday ne dissociait pas ces deux aspects.
[479] Les traducteurs ont remplacé le terme « Atom » employé par Hittorf par celui de molécule. Pour une lecture fidèle du mémoire de Hittorf, il est bien entendu préférable de se référer à l'original en langue allemande : Hittorf W. (1853), « Ueber die Wanderungen der Ionen während der Elektrolyse », *AP*, vol.89, p.181.

> « It would certainly be of great importance if we could represent these motions, to which the smallest particles of an electrolyte are subjected during the passage of the current, more definitely than in these most general outlines. They would not only throw light on the nature of electricity, but also on the chemical constitution of bodies. »[480]

Il envisage donc les intérêts chimique et électrique de l'électrolyse sous ses aspects dynamiques. C'est le mouvement des ions qui, une fois compris, permettra d'éclairer la nature de l'électricité et celle de la combinaison.

Hittorf cherche alors à rendre compte des distances parcourues par les différents ions lors de l'électrolyse. Pour cela, il fait appel au dualisme électrochimique de Berzelius. Dans un nouveau schéma, il substitue les cercles simples à des cercles superposés [Annexe 1-7-*fig.2*] [Annexe 1-3]. Les ions constitutifs des corps soumis à l'électrolyse sont dessinés les uns au-dessus des autres, les ions supérieurs se séparent des ions inférieurs lors de l'application du courant et chacun d'entre eux se dirige vers l'anode ou la cathode. Cette schématisation est bien plus pratique car elle permet d'observer de façon plus claire que précédemment la migration de chacun des ions. Tous individualisés, chacun sur une ligne, ils sont facilement identifiables même lors des combinaisons. Le remplacement d'une schématisation inspirée de Faraday par une nouvelle, plus berzelienne, est dû à un souci d'intelligibilité de son travail. Sa démonstration est largement basée sur des représentations visuelles qui permettent de la rendre compréhensible.

Pour Hittorf, la schématisation du processus électrolytique fournit également une idée originale qui s'oppose au point de vue britannique[481]. Il explique tout d'abord que si l'on suppose que la migration des anions s'effectue à la même vitesse que celle des cations, alors à chaque recombinaison un demi-équivalent d'anion supplémentaire se sera rapproché de la

[480] Hittorf (1899), p.52.

[481] Selon Daniell et son assistant William Allen Miller (1817-1870), chaque ion est transféré de manière équivalente aux deux électrodes : « le dégagement d'équivalents entiers d'ions aux électrodes est accompagné seulement […] par le transfert effectif d'un demi-équivalent de chaque côté. » [Daniell et Miller (1844), p.2]. Ils envisageaient donc que de chaque côté du diaphragme le transfert de cations et d'anions s'opère de manière parfaitement identique [Annexe 1-6]. Pourtant, des mesures quantitatives semblaient s'opposer à cette hypothèse. Le comportement des ions semblait bien trop hétéroclite pour assurer le bien-fondé de l'hypothèse selon laquelle anions et cations se déplacent au même rythme durant l'électrolyse. Incapables d'expliquer les raisons de cette discordance entre leur opinion théorique et les résultats expérimentaux, ils avaient laissé la question en suspens: « we shall therefore prefer leaving them to the elucidation of further investigation, to adding one more to the already too numerous list of hasty generalizations. » [Daniell et Miller (1844), p.19].

cathode tandis que la même quantité de cation se sera rapprochée de l'anode. En effet, s'ils migrent au même rythme, alors dans chaque portion et à chaque recombinaison, il y aura, en plus de l'addition d'un demi-équivalent, le dépôt d'un équivalent à l'électrode. Ainsi, dans la solution, le résultat sera une perte globale d'un demi-équivalent à chaque recombinaison[482]. Mais pour lui, il n'y a aucune raison pour qu'anions et cations se déplacent à vitesse égale. Hittorf pense que le processus de combinaison/recombinaison peut très bien avoir lieu alors que les cations se déplacent vers l'anode plus vite que ne le font les anions vers la cathode. Il propose alors un nouveau schéma dans lequel les cations se déplacent deux fois plus vite que les anions [Annexe 1-7-*fig.3*]. Cette représentation permet de visualiser la migration de deux ions issus d'une même molécule jusqu'à ce qu'ils s'associent (il suffit pour cela d'observer les deux premières rangées, les cinq suivantes représentent simplement la suite du processus). Entre deux combinaisons ioniques, l'anion (en blanc) traverse un tiers de la distance qui le séparait du cation (en noir) tandis que celui-ci en a parcouru deux tiers. Hittorf généralise ensuite en expliquant que le rapport peut s'écrire $\frac{1}{n}$ pour un ion et $\frac{n-1}{n}$ pour l'ion associé[483].

Détermination expérimentale des rapports de migration par l'électrode conique.

Fort de cette idée, Hittorf réalise ensuite des expériences afin de déterminer les taux de transfert relatifs des ions constitutifs de plusieurs composés[484]. Pour réaliser les mesures, il confectionne un appareil de mesure original qui doit réaliser la « séparation exacte de l'électrolyte »[485] [Annexe 10]. Tout l'enjeu de cet instrument complexe réside dans la séparation des deux portions de liquide sans interposer d'obstacle entre elles. L'appareil est un cylindre vertical en verre divisé en deux parties. La première *a*, plus volumineuse que la deuxième *b*, est scellée à un récipient de porcelaine *c*. Lorsque *a* est remplie, le récipient *c* l'est aussi de telle sorte que le niveau de liquide soit identique dans l'un et dans l'autre, rasant le haut du cylindre *a*. Dans la partie basse de ce dernier, Hittorf place une anode fixée solidement à une tige métallique pour permettre la conduction électrique dans l'ensemble du dispositif. Un bouchon hermétique laissant passer la tige métallique ferme la partie basse de *a*. Dans la portion *b* du cylindre qui accueille la même solution que celle contenue dans *a*, une cathode d'un genre particulier est placée. Hittorf pense en effet que les dépôts électrolytiques risquent de ne pas adhérer à une électrode plane. En chutant dans la colonne verticale, ils

[482] Hittorf (1899), p.57.
[483] Hittorf (1899), p.53-54.
[484] Le déplacement de l'ion cuivre n'est pas absolu, il est dépendant de l'ion qui lui est associé. Dans le sulfate de cuivre par exemple, le taux de transfert de l'ion cuivre est complémentaire de celui de l'ion oxysulfure.
[485] Hittorf (1899), p.57.

perturberont le bon déroulement de l'électrolyse. Il décide donc de la créer conique. Mais, pour que l'uniformité de la décomposition soit respectée dans tout l'électrolyte, il doit avoir recours à un artifice. Car l'utilisation d'une cathode conique impliquerait des distances multiples avec l'anode et induirait une hétérogénéité non désirée dans des mesures qu'il veut très précises. Il met alors à profit ses compétences en géométrie des coniques pour résoudre ce problème technique pointu. En plaçant une plaque de verre circulaire sous l'électrode conique, il permet à l'électrolyte d'être soumis à un potentiel électrique uniforme. Les analyses du liquide et du dépôt métallique contenus dans la partie *b* permettent ensuite à Hittorf de déterminer les taux de transfert des ions. Celui-ci est déterminé en effectuant le rapport entre la masse de l'ion considéré en *b* une fois que l'électrolyse est réalisée et celle d'origine.

Le premier composé qu'il étudie avec son appareil est le sulfate de cuivre. Il déduit de ses mesures que le cuivre a migré vers la cathode à un taux de 28,5%. Pour vérifier si le transfert des ions dépend de la source d'électricité, Hittorf réitère l'expérience précédente en faisant varier la force du courant. Que cette force soit augmentée (par la mise en connexion de trois éléments de Grove) ou diminuée (par l'introduction d'un fil de maillechort—*german silver*—dans une cellule de Grove seule), les résultats du taux de transfert restent similaires et donnent une moyenne de 28,8%[486]. Hittorf déduit de la concordance de ces chiffres que la force du courant n'a pas d'effet sur le taux de transfert, si tant est que la décomposition soit complète[487]. Le savant de Münster cherche ensuite à déterminer si le transfert dépend de la concentration de la solution. Pour s'en enquérir, il le mesure pour six solutions de sulfate cuivre ayant des concentrations bien différentes. Il conclut de ses résultats que plus la concentration diminue, plus le taux de transfert du cation cuivre augmente (donc celui de l'anion oxysulfure diminue). Il suppose, pour expliquer qu'à partir de la quatrième solution, cette règle simple n'est plus respectée, que les limites de l'influence de la concentration ont été atteintes. Hittorf poursuit son étude en déterminant les taux de transfert des ions de plusieurs solutions de nitrate d'argent. Il confirme ses observations précédentes en estimant que le cation argent subit un transfert moindre lorsque la solution est diluée. Comme auparavant, les résultats semblent néanmoins se stabiliser à une concentration faible (1,0558

[486] Hittorf (1899), p.61-63.

[487] À ce titre, Hittorf ne précise pas quand il considère cette décomposition complète. Il se contente d'écrire que lorsque le courant a décomposé une quantité suffisante, la mesure peut être effectuée. Les temps de décomposition sont longs et dépendent de la force électrique déployée : 2h, 4h et 18h. Hittorf détermine fort probablement l'avancement de la décomposition en observant les bulles de gaz dégagées aux électrodes.

de gravité spécifique), ils donnent un taux de transfert moyen pour l'ion argent de 47,44%[488]. C'est ensuite l'influence de l'anion sur le transfert du cation qu'Hittorf cherche à déterminer. Il choisit d'étudier le cas de l'ion argent en rapport avec les ions sulfate et acétate, il les comparera avec les résultats qu'il vient d'obtenir avec l'ion nitrate. Il mesure un taux de transfert moyen de 44,57% pour l'ion argent dans une solution de sulfate d'argent et de 62,66% dans une solution d'acétate d'argent. Il estime alors que ces rapports peuvent être mis en relation avec les affinités chimiques. L'ordre de réactivité de l'acétate, du nitrate et du sulfate avec l'argent correspond en effet à l'ordre de leur taux de transfert. Il songe ainsi qu'une mesure systématique de l'affinité chimique est possible si une relation théorique claire était établie entre elle et les distances relatives parcourues par les ions. Il se refuse toutefois à s'aventurer, à ce stade précoce de ses recherches, dans une telle entreprise[489]. Entre 1853 et 1856, Hittorf apporte des améliorations à son appareil d'électrolyse verticale et effectue de nouvelles mesures pour les sels de potassium. Les expériences sur les solutions de chlorure, de bromure, d'iodure, de nitrate, de sulfate et d'acétate de potassium lui montrent que le transfert du cation potassium est indépendant de la concentration[490]. Ses travaux expérimentaux sont très spécifiques et motivés par un souci de précision des mesures[491]. Avec Hittorf, c'est le mouvement des ions qui est étudié. Son objectif reste une compréhension de l'affinité chimique, ses moyens sont ceux qu'il a acquis lors de sa formation expérimentale à Bonn.

A ce stade de ses recherches, la position d'Hittorf est encore ambigüe concernant sa conception des ions. Ne les étudiant pas en tant que tels, la propriété principale qu'il leur détermine reste leur déplacement par rapport à d'autres ions[492]. Avec Hittorf, les ions sont ainsi considérés à travers la caractéristique principale imposée par Faraday : celle du mouvement. Dans le même temps, il s'attache à une idée de la combinaison entre les ions issus du dualisme de Berzelius, il emploie d'ailleurs une nomenclature chimique chère au suédois, avec des points destinés à représenter l'oxygène au-dessus des lettres correspondants aux atomes associés[493]. Le concept d'ion d'Hittorf est donc le résultat d'une hybridation entre les conceptions toujours dominantes dans la littérature savante germanique et celles provenant

[488] Hittorf (1899), p.61-76.
[489] Hittorf (1899), p.76-77.
[490] Ostwald (1980), p.826-827.
[491] Le soin apporté à l'expérience est accompagnée d'une volonté de rigueur dans la mesure. Hittorf prend soin de donner les masses de composés qu'il mesure avec quatre chiffres significatifs.
[492] Hittorf propose néanmoins une vision de la dimension des molécules (qu'il appelle atomes). Il pense que leur distance de séparation est grande comparativement à celle entre les ions qui les constituent. Les ions sont donc pour Hittorf des éléments permettant la cohésion des molécules.
[493] Voir par exemple, Hittorf (1899), p.61.

d'Angleterre qui s'y sont introduites depuis une vingtaine d'années. À partir de 1858 toutefois, il est contraint de se défendre face à Gustav Magnus (1802-1870), un ancien élève de Berzelius, qui ne voit pas en quoi les recherches d'Hittorf apportent une quelconque connaissance nouvelle de la décomposition électrochimique[494]. Hittorf accuse Magnus d'être trop attaché à la théorie de Berzelius :

> « [I]n regard to electrolytic phenomena, Mr. Magnus defends the line taken by Berzelius. […] It is known that Berzelius in line with this conception strongly disputed Faraday's electrolytic law. Even in 1843 […] he condemned without accurate examination a discovery which indisputably belongs to the most important of our century and has proved itself so brilliantly in all cases. Now no one can follow Magnus this far. »[495]

Suite à la publication de nouveaux travaux concurrents par Heinrich Buff (1805-1878) et Gustav Wiedemann (1826-1899)[496], Hittorf affirme sa position et accorde une importance plus grande à l'influence de Faraday qu'à celle de Berzelius. Il prend donc fermement parti pour l'électrolyse britannique.

2- Clausius, la théorie cinétique des gaz pour résoudre le problème de la loi d'Ohm.

L'influence de l'électrochimie de Berzelius est encore forte dans l'Empire Germanique de la fin des années 1850. À l'université de Berlin par exemple, Gustav Magnus (1802-1870) l'enseigne à ses étudiants. L'un d'entre eux[497], Rudolf Clausius (1822-1888), développe en 1857 une théorie qui vise à faire concorder la loi d'Ohm au phénomène d'électrolyse. Depuis 1850, Clausius développe sa recherche autour de problèmes thermodynamiques. Il trouve d'abord une astuce mathématique ingénieuse pour appliquer le principe de conservation de la force à celui de Sadi Carnot (1795-1832)[498]. Puis, à partir de

[494] Hittorf cité par Ostwald (1980), p.845, voir aussi p.831. L'original de la citation d'Hittorf par Magnus est Magnus H. G. (1858), « Ueber directe und indirecte Zersetzung durch den galvanischen Strom », *AP*, vol.104, p.571-572.
[495] Hittorf en 1858, cité par Ostwald (1980), p.845.
[496] Ostwald (1980), p.840-841 et p.827-830.
[497] Jungnickel et McCormmach (1986), vol.1, p.163.
[498] Carnot avait émis son principe en 1824. Il avait stipulé qu'une différence de température entre la source froide et la source chaude d'une machine thermique permet de créer une puissance motrice. Voir Carnot S. (1824), *Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à développer cette puissance*, (Paris : Bachelier), p.10-14. L'article original de Clausius est traduit dans Clausius R. (1851), « On the Moving

1857, il cherche à définir la chaleur comme l'effet d'un mouvement moléculaire. Clausius pense que la température et la pression peuvent être expliquées par cette agitation des molécules[499]. Dans un mémoire publié en mars 1857, il soumet ainsi les bases de sa théorie cinétique des gaz. Souhaitant élargir cette idée aux liquides, il trouve alors dans le problème d'électrolyse des arguments importants. Il publie sa théorie originale de l'électrolyse en juillet 1857.

Depuis l'observation de Nicholson et Carlisle, tous les savants évoquent l'électrolyse comme une conséquence de l'application d'une force électrique à une solution. Les corps décomposés (qu'ils soient nommés « corps électropositifs » et « électronégatifs » ou « ions ») n'existent pas sans l'apport d'une source d'électricité extérieure. Par ailleurs, avant qu'une mise en mouvement des ions ne s'opère, les molécules n'ont aucune raisons d'être pensées comme étant mobiles. Clausius s'oppose à ce statisme pré-électrolyse et suppose au contraire que les molécules se meuvent sans même qu'une action électrique soit appliquée au liquide. Il avance deux arguments à l'encontre du point de vue statique : le premier est qu'il ne respecte pas la loi d'Ohm[500], le second est qu'il s'oppose aux principes de distribution de l'électricité libre[501]. Il pense que dans les électrolytes non soumis à un courant, les molécules se décomposent et se recombinent entre elles. De cette manière, des corps électropositifs et électronégatifs[502] peuvent se former par le simple choc des molécules. Pour lui, une molécule libre chargée positivement attire à elle la partie électronégative d'une molécule voisine. À partir de ce processus, une nouvelle molécule totale et une nouvelle molécule partielle chargée se sont formées. En moyenne, la charge électrique globale de la solution reste donc constante, tout comme le nombre de molécules chargées[503]. Clausius estime que les molécules libres se déplacent « so that amongst the still very irregular directions followed by the free, positive, partial molecules, some determinate one will predominate, and at the same time the negative partial molecules will, for the most part, move in a direction opposite to the last. » [504]

Force of Heat, and the Laws regarding the Nature of Heat itself which are deducible therefrom », *PM*, vol.2, p.1-21 et p.102-119.

[499] Clausius R. (1857a), « On the Nature of the Motion which We Call Heat », *PM*, vol.14, p.111 et p.115.

[500] Il faut en effet un temps non négligeable aux molécules pour qu'elles puissent s'orienter favorablement avant que la décomposition ne puisse s'opérer, la proportionnalité entre tension et courant ne s'établit donc pas instantanément.

[501] Clausius pense en effet que le point de vue statique conduit au fait qu'il y aurait un excès d'ions de même charge dans la solution au moment de l'application du courant.

[502] Il n'utilise pas les mots de Faraday car il reste attaché à la terminologie de Berzelius qui lui a été inculquée par Magnus à Berlin. Ostwald (1980), p.835.

[503] Clausius R. (1858), « On the Conduction of Electricity in Electrolytes », *PM*, vol.15, p.97-101. Le mémoire original est Clausius (1857b), « Ueber die Elekticitätsleitung in Elektrolyten », *AP*, vol.101, p.338-360.

[504] Clausius (1858), p.101.

Selon lui, l'argument principal en faveur de sa théorie repose sur la concordance qu'elle permet d'établir entre la loi d'Ohm et les processus électrolytiques. La présence de porteurs de charges libres en solution permet la propagation du courant dès qu'il est appliqué à l'électrolyte :

> « [T]he influence exerted by the electric force upon the already existing, though irregular molecular decompositions and motions commences at once in the manner above described, and increases with the intensity of the force instead of remaining ineffective until the forces has reached a certain limit of intensity. The whole process, therefore, agrees very well with Ohm's law. »[505]

De plus le point de vue dynamique qu'il propose explique le fait que la conduction électrique s'opère mieux à des températures élevées. Il estime en effet qu'avec l'augmentation de la température, le mouvement moléculaire s'intensifie, les collisions et les échanges entre molécules deviennent plus fréquents, et le courant électrique est renforcé par l'abondance de corps chargés capable de le transporter[506]. Pour Clausius, comme pour la plupart des Germaniques, les corps chimiques peuvent porter des charges électriques. Pour lui, la décomposition n'est donc plus une conséquence mais une cause de la propagation du courant électrolytique. Avec l'appropriation du problème de l'électrolyse par ce théoricien de la thermodynamique, les ions (désignés comme des molécules partielles chargées) intègrent un champ savant nouveau. Ils sont utiles à la généralisation de la loi d'Ohm et à la légitimation de la théorie cinétique des gaz[507].

Un point mérite ici quelque attention compte tenu d'un biais introduit dans les années 1880 qui a quelque peu faussé les interprétations historiques. Les historiens évoquent parfois les travaux de Clausius sous le nom d'hypothèse de Clausius-Williamson. L'association du nom d'Alexander Williamson (1824-1904) à celui de Clausius a été motivée, à mon sens, par les ambitions unificatrices de certains savants qui s'intéressent aux ions dans les années 1880. J'en développerai les modalités dans la troisième partie de cette thèse. Il convient toutefois d'analyser les travaux de Williamson pour bien cerner leurs proximités avec ceux de Clausius.

[505] Clausius (1858), p.103.
[506] Clausius (1858), p.103.
[507] Sur l'utilité des concepts et leur productivité, voir Daston (2000), p.10-12.

Pendant la formulation de sa théorie, Clausius prend vite connaissance du fait que Williamson, le professeur de chimie de l'*University College* de Londres[508], a déjà émis des vues qui s'en approchent. Il est probable que ce soit Georg Städeler (1821-1871), un de ses collègues chimiste du *Polytechnicum*, qui lui informe que le Britannique a déjà écrit une hypothèse du mouvement moléculaire dans les liquides[509]. Craignant probablement une querelle de priorité, Clausius prend soin de lire et de citer les mémoires de Williamson sur le sujet[510]. En 1850, celui-ci avait décidé de synthétiser de nouveaux alcools en allongeant la chaîne carbonée de l'éthanol (*ordinary alcohol*). Il avait alors suivi un protocole analogue à celui mis en place par August Wilhelm von Hofmann (1818-1892) pour la substitution des radicaux alkyl. Il introduisait du potassium solide dans une solution d'alcool ordinaire puis il versait de l'iodoéthane (*ethyl iodide*) dans le mélange. Mais il n'avait pas obtenu le produit attendu, il lui avait en effet semblé que la réaction avait formé de l'éther commun $C^4H^{10}O$.[511] Pour expliquer la formation de l'éther, deux théories étaient alors en concurrence. Selon Liebig, la formule de l'alcool était $C^4H^{12}O^2$ et l'éthérification résultait de la perte d'une molécule d'eau par l'alcool. Pour Berzelius au contraire, l'éther était produit par la réaction entre deux molécules d'alcool de formule C^2H^6O.[512] Or, les résultats de Williamson discréditaient la formule $C^4H^{12}O^2$ pour le réactif car dans ce cas, la réaction eût produit un éther de formule $C^8H^{20}O^2$. Il concluait que la formule de l'éthanol devait être celle proposée par Berzelius. Il rejettait alors l'idée de Liebig selon laquelle l'éther résulte de la perte d'une molécule d'eau par l'alcool. Par conséquent, il s'opposait au fait qu'éther et eau sont produits à partir de la même molécule. Il préfèrait concevoir l'éthérification comme la substitution d'un atome d'hydrogène de l'alcool par un groupement alkyl et pensait qu'au moins deux « atomes » d'alcool devaient être présent pour former l'éther. Jusqu'alors, la plupart des organiciens concevaient la formation de composés comme une conséquence des différences

[508] Il est également titulaire de la chaire de chimie pratique et analytique depuis octobre 1849. Harris J. et Brock W. H. (1974), « From Giessen to Gower Street : towards a Biography of Alexander William Williamson (1824–1904) », *Annals of Science*, vol.31, n°2, p.108.

[509] Kraut (1871), « Nekrolog. Georg Städeler », *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, vol.4, n°1, p.426-427. Städeler succède à Carl Löwig en 1853 au *Polytechnicum*, ce dernier connait Williamson depuis ses études et est très probablement au courant de ses investigations. Cette généalogie sommaire mériterait quelques approfondissements.

[510] Clausius (1858), p.103.

[511] Williamson A. W. (1850), « Theory of Ætherification », *PM*, vol.37, p.350. Puisqu'il identifie rapidement le composé, il est raisonnable de penser qu'il l'a simplement caractérisé l'éther à partir de son odeur, il a aussi probablement noté sa volatilité.

[512] Williamson A. W. (1852), « On Etherification », *The Quarterly Journal of the Chemical Society of London*, vol.4, p.229-230. Les détails de la controverse entre Liebig et Berzelius sur la constitution de l'éther sont donnés dans Klein U. (2003), *Experiments, Models, Paper Tools : Cultures of Organic Chemistry in the Nineteenth Century*, (Palo Alto : Stanford University Press), p.176-187.

d'affinités entre les corps. Avec Williamson les atomes devenaient des entités capables de se mouvoir sans l'aide unique de l'affinité chimique. Bien qu'il n'expliquât pas la cause possible de ce mouvement, il pensait qu'elle était de nature physique. Dans ce cadre théorique, les atomes devenaient des particules en mouvement permanent et leurs collisions provoquaient des transformations chimiques. Pour assoir sa théorie, Williamson avait pris un exemple simple :

> « [I]n an aggregate of molecules of any compounds, there is an exchange constantly going on between the elements which are contained in it. For instance, a drop of hydrochloric acid being supposed to be made up of a great number of molecules of the composition ClH, the proposition at which we have just arrived would lead us to believe that each atom of hydrogen does not remain quietly in juxtaposition with the atom of chlorine with which it first united, but, on the contrary, is constantly changing places with other atoms of hydrogen.[513] »

Il voyait donc les atomes des liquides comme des particules en mouvement permanent et capables de s'échanger entre molécules. Il représentait alors la rotation des molécules autour d'un point fixe par un schéma [Annexe 9] considérant que son hypothèse pouvait expliquer la formation de corps chimiques inattendus[514]. Mais il n'étudiait pas les conséquences de cette hypothèse au-delà de la chimie organique.

Or, pour Clausius, les processus électrolytiques sont le siège d'interactions très spécifiques dues aux affinités chimiques entre les molécules qui les composent[515]. Même s'il admet, avec Williamson, un dynamisme moléculaire, il n'est pas en total accord sur la manière dont il se manifeste. Il pense notamment que l'idée d'un échange entre l'hydrogène et les groupements alkyl est probablement rare contrairement à Williamson qui le pensait permanent. Il fait valoir l'originalité de son travail en développant ce point précis :

> « [Williamson] speaks of constant changes of place between one atom of hydrogen and other hydrogen atoms, whereas, in order to explain electric conduction, it is sufficient if the impact between complete molecules is

[513] Williamson (1850), p.354.
[514] Williamson A. W. (1852), p.231.
[515] Clausius (1857a), p.119.

> occasionally, and perhaps, comparatively speaking, rarely accompanied by an interchange of partial molecules. »

Il estime donc extrêmes les idées de l'Anglais et suppose que les échanges ne sont qu'occasionnels[516]. Par ailleurs, ses conclusions concernant les phénomènes électrochimiques lui sont propres et il ne déduit rien sur ce point des travaux de Williamson. Ce dernier n'avait d'ailleurs pas traité le sujet, se contentant d'une évocation, sous forme de consensus, du *chimisme* et du *contactisme*. Ainsi, Clausius ne mentionne pas les travaux de l'Anglais dans ce contexte.

Néanmoins, l'idée de dynamisme moléculaire leur est commune. Car, lorsque Clausius s'oppose aux anciennes théories électrochimiques, il rejette en particulier le statisme qui leur est inhérent. De la même manière, Williamson imposait au statisme de l'affinité chimique, un dynamisme physique qui lui était complémentaire. Avec Williamson et Clausius, les molécules ne sont plus inertes mais en mouvement permanent (dû à une cause physique indéterminée pour l'Anglais, à cause de la chaleur pour le Prussien). Leurs collisions sont responsables, au moins partiellement, de la formation de nouveaux composés au sein des solutions (de nouveaux composés organiques pour le premier, de nouvelles molécules partielles chargées pour le second). Aucun des deux savants ne pense que les phénomènes chimiques puissent être dus à l'affinité seule. Ils appréhendent les résultats de leurs investigations comme révélateurs de la complémentarité des phénomènes physique et chimique. Pour Clausius, elle élucide le problème de la concordance de la loi d'Ohm dans les électrolytes ; pour Williamson, elles expliquent les proportions des produits obtenus par l'éthérification. Clausius conclue :

> « As I arrived at the conclusions concerning the interchanges which take place amongst the partial molecules of a liquid in a manner totally different from, and independent of that of Williamson, I thought it advisable, even after becoming acquainted with his memoir, to communicate my own views of the subject unchanged, since, by so doing, I shall best render manifest how far these two methods of viewing the subject serve mutually to corroborate each other. »[517]

[516] Clausius (1858), p.104.
[517] Clausius (1858), p.104.

Il ne semble pas exister de trace de communication entre les deux savants. La mise en relation de leurs travaux semble avoir été uniquement le fait du collègue chimiste de Clausius. Le but du physicien de Zurich est clair : il souhaite mettre en exergue la complémentarité de son approche et de celle de Williamson. Il s'offre ainsi un crédit supplémentaire tout en maintenant l'indépendance de ses propres recherches[518]. Il n'approfondira pas le sujet, il ne s'agit pour lui que d'un argument pour assoir son point de vue sur la théorie cinétique. Cette incursion dans l'électrochimie n'est qu'un pas dans son programme de recherche qui vise à comprendre les phénomènes thermodynamiques. Quant à Williamson, il continue à développer ses idées sur le dynamisme moléculaire mais n'a nullement besoin de l'expertise de Clausius. L'absence de dialogue est explicable si l'on considère l'inutilité professionnelle d'approfondir l'hypothèse. Chacun des deux hommes peut survivre dans son champ d'étude respectif. Chacun a un programme de recherche dynamique et aucun ne ressent le besoin d'explorer le champ savant de l'autre. À travers le cas de Clausius, on observe l'émergence d'identifications disciplinaires et de revendications d'autonomie entre la physique et la chimie par la science germanique.

3- Kohlrausch, l'instrumentation pour améliorer la conductivité électrolytique.

Si Clausius parvient à faire concorder de manière théorique la loi d'Ohm avec l'électrolyse, les électriciens germaniques restent dans l'incapacité à observer expérimentalement cette conformité. Le comportement des électrodes est au cœur de ce problème : une technique instrumentale est nécessaire pour éviter leur polarisation.

La polarisation : un phénomène propre à l'électrolyse.

Depuis les années 1820, les savants qui s'intéressent au problème de la décomposition électrochimique font face à un problème technique majeur. Ils observent que les électrodes délivrent un courant dont la direction s'oppose à celle de l'électrolyse[519]. Ainsi, en replongeant les électrodes dans le liquide, celle qui était précédemment l'anode semble se comporter comme une cathode vis-à-vis des ions de l'électrolyte. Pour le groupe des

[518] Plus tard, Clausius s'offusque de l'emploi de l'expression « old Hypothesis of Williamson-Clausius » par certains savants dans les années 1880. Il souhaite en effet que seul son nom soit associé à l'hypothèse considérant que Williamson ne l'a aucunement émise. Contrairement à son souhait, l'expression continue d'être employée. Le Prussien décède l'année qui suit la publication de sa réclamation sans avoir pu la défendre à nouveau. Lodge O. (1888a), « Second Report of the Committee », *Report of the BAAS*, 57e meeting tenu en septembre 1887 à Manchester, p.338.

[519] Ostwald (1980), p.643-648. Un bon résumé est également donné dans Becquerel (1835), *Traité*, vol.3, p.107.

électrochimistes, le phénomène posait à la fois des questions théoriques et des problèmes techniques. Il fallait expliquer l'acquisition de cet état électrique particulier tout en essayant de limiter son effet pour permettre la fiabilité des mesures électrolytiques. En se penchant sur le problème, Becquerel pensait que le phénomène devait pouvoir trouver une explication chimique sans « avoir recours à de nouvelles propriétés du principe électrique »[520]. Puis, Schoenbein menait des investigations plus poussées pour fournir des arguments factuels à cette hypothèse.

Pendant l'année 1839, ce dernier avait ainsi réalisé un grand nombre d'expériences visant à déterminer l'état d'activité d'électrodes soumises à divers traitements chimiques. Directement inspiré par ses travaux de passivation, il avait cherché à démontrer que la nature du composé se combinant avec l'électrode influe sur son comportement électrique. Schoenbein avait chauffé des fils de platine, d'or et d'argent ayant préalablement servi d'électrode. Il les avait également plongés dans des atmosphères de chlore, de brome, d'oxygène et d'hydrogène. Il avait constaté que dans certains cas, l'électrode perdait sa polarité, tandis que dans d'autres elle la conservait ; parfois la polarité était simplement diminuée. La variété qu'il avait observée dans les comportements des électrodes l'avait incité à penser que la substance chimique qui agit sur elles détermine le changement de leur état électrique[521]. Il avait donc pensé que ses observations accréditent l'idée que la polarisation est d'origine chimique : « All secondary currents excited by so-called polarized bodies are due to the usual chemical action. This chemical action consists in the combination of substances or in the decomposition of a chemical compound. »[522] Selon lui, la polarisation des électrodes devenait ainsi un moyen de vérifier qu'une électrolyse a bien eu lieu. Pour lui, la polarisation était donc un effet ionique[523]. Le phénomène de polarisation rend impossible la vérification de la loi d'Ohm pour les électrolytes. En effet, le courant de polarisation qui s'oppose au courant d'électrolyse empêche toute tentative d'établissement d'une relation de proportionnalité entre la force électromotrice et le courant sur toute la longueur de l'électrolyte. Puisqu'il est acquis que la polarisation des électrodes s'oppose à l'électrolyse, la mesure rigoureuse de la résistance est impossible. En d'autres termes, si la loi d'Ohm semble valide au sein de l'électrolyte, au voisinage des électrodes, son application n'est plus pertinente. Au milieu du XIX^{e} siècle, les interprétations divergent : Ohm pense que l'affaiblissement du courant est dû

[520] Becquerel (1835), *Traité*, vol.3, p.109.
[521] Ostwald (1980), p.652. L'original est Schoenbein C. F. (1839), « Neue Beobachtungen über die Volta'sche Polarisation fester und flüssiger Leiter », *AP*, vol.47, p.103-105.
[522] Cité par Ostwald (1980), p.654.
[523] Ostwald (1980), p.666-667.

à l'apparition d'une nouvelle force électromotrice tandis que Fechner et Poggendorff supposent que la résistance change avec le passage du courant[524]. Les *contactistes* se contentent donc d'une reformulation mathématique pour préserver la loi d'Ohm tandis que les *chimistes* comme Schoenbein voient la polarisation comme la conséquence de l'accumulation de corps chargés au voisinage des électrodes. Mais aucune des deux approches ne résout le problème expérimental que la polarisation pose. À la fin des années 1860, pour vérifier si la loi d'Ohm peut être pertinemment appliquée aux électrolytes, Friedrich Kohlrausch (1840-1910) use de sa compétence technique. Il cherche un moyen efficace de débarrasser les électrodes des ions qui s'y fixent pendant le processus d'électrolyse.

La dépolarisation : un problème technique.

Depuis le début des années 1830, une transition s'est opérée dans le paysage institutionnel germanique. Désormais, la concurrence que se livrent les universités décentralisées et la nouvelle politique du *Kultusministerium* prussien changent les ambitions des professeurs. Eux qui, au début du siècle, consacraient l'essentiel de leur temps à l'enseignement sont maintenant incités à accentuer leur activité de recherche. Les cabinets personnels dans lesquels ils évoluaient sont peu à peu remplacés par des laboratoires perfectionnés et des instituts dont ceux de Göttingen, Leipzig et Berlin deviennent les plus éminents à partir des années 1860. Chaque institut de physique possède une collection d'instruments, un amphithéâtre et un laboratoire pouvant accueillir les étudiants[525]. À Göttingen en particulier, sous l'impulsion de Wilhelm Weber (1804-1891) et de Johann Carl Gauss (1777-1855), une forte culture de l'expérimentation électrique se développe et met en valeur la créativité dans la confection d'instruments[526]. Les jeunes gens qui y sont formés en sortent avec de grandes compétences techniques et appréhendent parfois les problèmes traditionnels avec un regard nouveau.

C'est le cas de Kohlrausch qui voit en l'application de la loi d'Ohm aux électrolytes un défi majeur. Pendant ses jeunes années, il est témoin des expériences que son père Rudolf (1809-1858) entreprend dans son laboratoire domestique où il travaille notamment à vérifier

[524] Ostwald (1980), p.656-657.
[525] Cahan D. (1985), « The Institutional Revolution in German Physics, 1865-1914 », *HSPS*, vol.15, n°2, p.12.
[526] Par ailleurs, Weber est le principal artisan de l'intégration des principes électrodynamiques sur le territoire germanique, il les enseigne depuis les années 1840. Jungnickel et McCormmach (1986), vol.1, p.130. Voir Weber W. (1846), « Elektrodynamische Maassbestimmungen », *AP*, vol.73, p.193-240. Ce mémoire est traduit dans Weber W. (1887), « Mesures électrodynamiques » in Société Française de Physique ed. (1887), *Mémoires relatifs à la physique, tome 3 : Mémoires relatifs à l'électrodynamique, seconde partie*, (Paris : Gauthier-Villars), p.289-402.

la validité de la loi d'Ohm[527]. À la mort de son père, Kohlrausch a 17 ans et voit son éducation savante prise en charge par Weber et Wilhelm von Beetz (1822-1886). Auprès d'eux, il confirme le fort intérêt pour l'électricité que lui avait été inculqué dès son enfance et il développe une maîtrise expérimentale essentielle pour la suite de sa carrière.

Il est devenu l'assistant de Weber à Göttingen lorsqu'en 1869, il envisage de dépolariser les électrodes. Pour cela, Kohlrausch décide d'employer les courants alternatifs. Pour lui, l'intérêt de cette technique réside dans le fait que les corps décomposés n'ont pas le temps d'adhérer aux électrodes, ils peuvent se recombiner avant même leur dégagement ou leur dépôt. Il prend soin de préciser que « le courant d'une seule impulsion est en-deçà de la limite à laquelle les bulles de gaz apparaissent. [...] la séquence est si rapide que dans le temps intermédiaire aucune quantité notable de la substance déposée ne puisse disparaître par diffusion. »[528] L'instrument qui lui permet de produire des courants alternatifs est un appareil original que Weber et Rudolf Kohlrausch avaient confectionné dans les années 1850. Il est composé d'un aimant de forme circulaire mis en rotation par la force humaine. Il est disposé à l'intérieur d'un multiplicateur et couplé à une sirène dont le son permet d'entendre la variation de l'intensité du courant[529]. Pour mesurer les courants alternatifs, Kohlrausch emploie un autre instrument inventé par Weber, l'électrodynamomètre bifilaire[530]. La méthode instrumentale de Kohlrausch est donc directement issue de la tradition dans laquelle il évolue. Sa formation est un subtil mélange d'héritages familial et professionnel.

Avec l'aide d'un étudiant, Wilhelm August Nippoldt (1843-1904), Kohlrausch cherche à limiter l'effet de la polarisation en diminuant la durée pendant laquelle le courant

[527] Blondel et Wolff (2012). Cahan D. (1989), « Kohlrausch and Electrolytic Conductivity : Instruments, Institutes and Scientific Innovation », *Osiris*, vol.5, p.168.

[528] Kohlrausch F. et Nippoldt W. A. (1869), « Ueber die Gültigkeit der Ohm'schen Gesetze für Electrolyte une eine numerische Bestimmung des Leitungswiderstandes der verdünnten Schwefelsäure durch alternirende Ströme », *AP*, vol.138, p.280-298 et p.370-399. Résumé en anglais dans : Kohlrausch F. et Nippoldt W. A. (1870), « On the Extension of Ohm's Laws to Electrolytes, and on the Numerical Determination of the Resistance of dilute Sulphuric Acid by means of Alternate Currents », *PM*, vol.40, p.227-229. Voir également Ostwald (1980), p.885.

[529] Plus tard, en 1874, Kohlrausch améliore ce dispositif afin de modérer le volume du son difficilement supportable émis par la sirène. Celui-ci, qu'il appelle *Sinusinduktor*, répond plus qu'à la simple exigence de confort d'utilisation. En effet, l'appareil produit un courant bien plus régulier. À l'aide du *Sinusinduktor* et en compagnie d'un assistant, Otto Grotrian (1847-1921), Kohlrausch peut ainsi effectuer l'électrolyse de nombreux composés et mesurer facilement leurs résistances. En 1880, il améliore encore son dispositif au sein duquel il intègre un téléphone d'Alexander Graham Bell (1847-1922). Cahan (1989), p.172-175 et p.181-182.

[530] Cet appareil consiste en un fil métallique enroulé autour d'un noyau de bois. La bobine ainsi constituée est portée par deux fils fins de métal connectés aux extrémités de la bobine [Annexe 11-2]. Lors de l'application d'un courant à ses bornes, la bobine est alors déviée selon un angle qui dépend de l'intensité du courant induit qui la traverse. Ainsi, l'opérateur peut mettre en relation le courant mesuré en sortie du dispositif à celui imposé à son entrée. Jungnickel et McCormmach (1986), vol.1, p.141-142. Weber (1887), p.302.

alternatif est appliqué[531]. De plus, ils augmentent la taille des électrodes afin de diminuer l'intensité du courant ; la polarisation, connue comme obéissant à une loi de proportionnalité avec l'intensité du courant, peut être ainsi minimisée. Les deux hommes imposent le courant alternatif fourni par la sirène à une électrode plongée dans une colonne remplie d'électrolyte. En sortie de l'électrolyte, ils mesurent la déviation de l'électrodynamomètre de Weber. À chaque fréquence imposée, ils remplacent la colonne d'électrolyte par un rhéostat à résistance variable qui leur permet de mesurer la résistance de l'ensemble électrodes/électrolyte. S'ils observent qu'à des fréquences variées, cette résistance reste constante, alors ils auront conclu que la polarisation n'a pas eu une influence suffisante pour perturber le passage du courant dans l'électrolyte. Ils pourront donc estimer que la polarisation n'a pas eu lieu, que la loi d'Ohm peut être appliquée aux électrolytes mais aussi que la résistance spécifique des électrolytes est mesurable. Utilisant d'abord des électrodes de dimension habituelle (108 mm² de surface), les deux physiciens observent une forte polarisation :

> « Ce résultat surprenant admet deux explications : soit les forces électromotrices de couches de gaz si fines telles que mentionnées[532] sont du même ordre de grandeur que celles des forces électromotrices des cellules humides soit on est en raison de douter de la justesse de la loi d'Ohm dans les électrolytes. »[533]

Finalement, leur entreprise est couronnée de succès lorsqu'ils emploient de très grandes électrodes mesurant 2900 mm², ils concluent que la résistance du liquide se comporte dans ces conditions très particulières comme celle d'un métal conducteur solide[534]. Fort de ce résultat, ils décident de déterminer les résistances de solutions d'acide sulfurique. Ils dressent alors un tableau montrant la variation de la résistance d'une solution en fonction de sa concentration[535].

Dans ce contexte, ils acceptent de la loi de Faraday en même temps qu'ils utilisent le Daniell comme unité de la force électrochimique[536]. Kohlrausch et Nippoldt ont donc travaillé selon les prérequis britanniques de l'électrochimie. Les corps dont ils cherchent à minimiser l'influence au voisinage des électrodes sont conçus à partir du concept d'ion de Faraday. Ils se

[531] Ostwald précise qu'ainsi le courant de polarisation n'a pas le temps de s'installer. Ostwald (1980), p.885.
[532] Ils parlent ici d'une quantité d'eau décomposée estimée à un millionième de gramme, et d'une quantité d'hydrogène séparé de 0,002 mm^3.
[533] Cités par Ostwald (1980), p.886.
[534] Kohlrausch et Nippoldt (1870), p.228.
[535] Kohlrausch et Nippoldt (1870), p.229.
[536] Ostwald (1980), p.887.

l'approprient et le transforment selon leur propre compréhension du phénomène et leur culture expérimentale, celle inculquée à Kohlrausch par son père et par Weber. Avec l'utilisation d'un agencement complexe d'instruments de production d'électricité et de mesure de ses caractéristiques, Kohlrausch et Nippoldt introduisent un niveau de compétence technique important dans l'étude de l'électrolyse. Il se produit, en plus d'une acceptation théorique, une hybridation conceptuelle. Elle est le résultat de l'application d'une tradition instrumentale ancrée à Göttingen aux principes électrochimiques de Faraday qui se sont diffusés dans la littérature savante germanophone. Avec Kohlrausch, c'est l'effet macroscopique du mouvement des ions qui est pris en considération. L'ion en lui-même n'est pas étudié et il ne lui sert que d'outil conceptuel pour interpréter la conduction électrolytique. Il devient ainsi un concept particulièrement efficace pour résoudre le problème de la loi d'Ohm.

En 1870, Kohlrausch profite de sa bonne compétence d'expérimentateur pour publier un traité dédié à la physique pratique[537]. Pendant son séjour à Göttingen, voyant que Kohlrausch écrit l'ébauche d'un manuel destiné à ses étudiants, Weber et Beetz l'incitent à rédiger un ouvrage complet afin de combler le besoin ressenti alors dans l'organisation du travail de laboratoire[538]. Diffusé massivement dans tout l'Empire Germanique et au-delà, le *Leitfaden der praktischen Physik* donne une autorité forte à Kohlrausch et lui permet d'être choisi pour occuper un poste de professeur à Würzburg où il joue de son autorité pour faire construire un institut : « Tandis qu'enfant il avait (grâce à son père) un laboratoire dans sa propre maison, adulte il avait (grâce à l'état) une maison dans son laboratoire public. »[539] Il bénéficie ainsi de moyens instrumentaux et éditoriaux importants et gagne en autorité, au-delà même des frontières allemandes. Son traité est notamment traduit en anglais, est réédité à de nombreuses reprises et participe ainsi à la promotion de la physique expérimentale germanique dans une grande variété de territoires savants[540].

[537] Cahan (1989), p.172-173. Kohlrausch (1870), *Leitfaden der praktischen Physik, zunachst fur das physikalische Prakticum in Göttingen*, (Leipzig : Teubner).
[538] Cahan (1985), p.48-50.
[539] Cahan (1989), p.176-179.
[540] Cahan (1989), p.171. Kohlrausch F. (1874), *An Introduction to Physical Measurements,* (New York : D. Appleton and Company).

Une relation entre la migration des ions et la conductivité : travaux de Kohlrausch sur les solutions diluées.

Suite à ses travaux de dépolarisation, Kohlrausch remarque que les investigations d'Hittorf sur la migration des ions peuvent être utiles à la compréhension du comportement conducteur des liquides[541]. Le travail qu'il présente devant l'académie des sciences de Göttingen le 6 mai 1876[542] constitue la conclusion théorique d'expériences menées deux ans auparavant avec un nouvel assistant nommé Otto Grotrian (1847-1921)[543]. Grâce à leur méthode de dépolarisation, les deux hommes avaient pu effectuer des mesures précises de conductivité en minimisant la gêne occasionnée par la polarisation des électrodes. Leur objectif avait été de mesurer les résistances d'une grande quantité de solutions pour affirmer la validité de la loi d'Ohm dans les électrolytes. Ensemble, ils avaient ainsi étudié trente-cinq solutions de divers sels à des concentrations et des températures variées. Leurs résultats les avaient convaincus que la conductivité augmente avec la température et la concentration en sel[544]. Désormais installé à Würzburg, Kohlrausch continue son entreprise d'accumulation de données et cherche à établir une loi permettant de relier la conductivité des électrolytes à plusieurs paramètres. Il mesure les conductivités de soixante-dix solutions de huit acides de concentrations variées. Il remarque alors que les solutions de concentrations élevées obéissent moins bien à la loi d'Ohm que les solutions plus diluées. Il en conclut que pour avoir une idée correcte du comportement conducteur des électrolytes, il faut les étudier à des concentrations faibles. Selon lui, la résistance des électrolytes est uniquement une conséquence du déplacement des ions. Il estime en effet que l'eau ne joue aucun rôle conducteur et qu'il n'y a aucune raison de penser qu'elle puisse être une cause de la résistance au courant observée dans les électrolytes[545]. Il affirme ainsi que la conductivité d'une solution est la somme des vélocités de ses ions. Il déduit de cette idée que chaque ion en solution est doté d'une

[541] Kohlrausch connaît bien les recherches du savant de Münster depuis sa formation auprès de Beetz. Cahan (1989), p.168.

[542] Kohlrausch F. (1876), « Über das Leitungsvermögen der in Wasser gelösten Elektrolyte im Zusammenhang mit der Wanderung ihrer Bestandteile », *Nachrichten der Königliche Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen*, Jahre 1876, p.213-224. Traduit en anglais dans Kohlrausch (1899), « On the Conducticity of Electrolytes dissolved in water in relation to the migration of their components », in Goodwin ed. (1899), p.85-92.

[543] Kohlrausch F. et Grotrian O. (1875), « The electrical conducticity of alkali chlorides, alkali earth chlorides and nitric acids in aqueous solutions », *PM*, vol.49, p.417-425.

[544] Cahan (1989), p.175.

[545] En cela, il rejoint Hittorf qui pense que plus il y a de molécules salines, plus il existe d'ions mis en mouvement par le courant. Hittorf avait en effet eu cette idée après avoir affirmé en 1859 l'identité des électrolytes et des sels. Hittorf J. W. (1859), « Ueber die Wanderungen der Ionen während der Elektrolyse », *AP*, vol.106, p.572. Il estime donc que la décomposition de l'eau est indépendante de celles des ions qui y sont dissous au contraire de Daniell qui pense que le soufre décomposé s'associe à l'oxygène pour créer l'oxysulfion.

résistance propre tout en estimant qu'elle est indépendante de la nature de l'ion avec lequel il était combiné avant l'électrolyse.

Il réinterprète alors le coefficient *n* introduit une quinzaine d'année auparavant par Hittorf. Il lui donne le nom de « nombre de transfert » (*Ueberführungszahl*) et lui associe l'expression mathématique suivante :

$$n = \frac{u_0}{u + u_0}$$

Où u_0 et u désignent les vélocités des ions de l'électrolyte étudié (*Geschwindigkeiten*). Il cherche ensuite à relier ce taux de transfert à la conductivité (*Leitungsvermögen*)[546]. Comme le dénominateur de l'équation précédente exprime une somme de vélocités, il lui faut simplement écrire le rapport des nombres de transfert d'un même ion (dont la vélocité indépendante est ici u_0) étudié dans deux électrolytes différents (dont les ions auxquels il se combine auront les vélocités u_1 et u_2). Il parvient de cette manière à établir une équation reliant les rapports des conductivités l_1 et l_2 des électrolytes et celui des nombres de transfert n_1 et n_2 de leurs ions. Le rapport des conductivités et des nombres de transfert mène ainsi à une égalité inverse :

$$\frac{l_1}{l_2} = \frac{u_0 + u_1}{u_0 + u_2} = \frac{\frac{u_0}{u_0 + u_2}}{\frac{u_0}{u_0 + u_1}} = \frac{n_2}{n_1}$$

Trois ans plus tard, en 1879, Kohlrausch cherche à donner une explication microscopique de la relation entre le déplacement des ions et la conductivité des électrolytes[547]. Pour cela, il introduit la « conductivité moléculaire » (*moleculare Leitungsvermögen*) qu'il écrit λ et qu'il substitue à la conductivité globale *l* de la solution. Il renomme également les vélocités des ions u_0 et u_1 en introduisant les « mobilités » (*Beweglichkeiten*) du cation et de l'anion (qu'il réécrit respectivement u et v)[548]. De la même manière qu'il avait affirmé la conduction comme étant la somme des vélocités des ions, il écrit une égalité entre la conductivité moléculaire et la somme des mobilités ioniques :

[546] Kohlrausch (1876), p.216.
[547] Kohlrausch F. (1879), « Das electrische Leitungsvermögen der wässerigen Lösungen von den Hydraten und Salzen der leichten Metalle, sowie von Kupfervitriol, Zinkvitriol und Silbersalpeter », *AP*, vol.6, p.1-51 et p.145-210.
[548] Kohlrausch (1879), p.171.

$$u + v = \lambda$$

Un raisonnement mathématique lui permet alors d'établir deux formules mettant en relation la conductivité moléculaire et les mobilités de l'anion et du cation d'un électrolyte. Pour cela, il insère le nombre de transfert *n* à sa démonstration :

$$v = n\lambda$$

$$u = (1 - n)\lambda$$

Il observe que ces formules s'appliquent à 158 nouvelles solutions de 40 composés[549]. Désormais donc, le nombre de transfert des ions n'est plus qu'un coefficient qui les met en relation. Si d'un point de vue mathématique une simple réécriture de l'équation de 1876 est effectuée, ce mémoire marque en fait un changement important dans son approche du problème. Kohlrausch s'était contenté jusqu'à présent de mesurer un effet électrique en observant les résultats que lui fournissaient ses instruments de mesures perfectionnés. Désormais, ce sont les causes microscopiques de cet effet qu'il cherche à rendre intelligible. Le concept d'ion lui permet d'imaginer les actions concrètes qui se produisent au sein de la matière dont il étudie les propriétés conductrices. Pour y accéder, puisque rien ne lui permet d'observer le phénomène microscopique, il choisit le formalisme mathématique (là où Hittorf avait dessiné des schémas). Cette méthode lui permet d'agrémenter son raisonnement d'un formalisme rationnel qui rend son discours intelligible pour une bonne partie de ses collègues germaniques sensibles comme lui à la mathématisation des phénomènes physiques.

4- <u>Helmholtz et la polarisation : vers les ions chargés.</u>

Il est peu surprenant qu'Hermann von Helmholtz (1821-1894) tienne une place non négligeable dans une histoire fortement marquée par les connexions entre cultures savantes[550]. Pour bien comprendre son implication dans le problème de polarisation, il est nécessaire d'expliquer en quelques mots la manière dont il l'envisage par rapport à la controverse sur le

[549] Cahan (1989), p.181.

[550] Je ne développerai pas ici la riche carrière d'Helmholtz préférant diriger le lecteur vers l'ouvrage de référence : Cahan D. ed. (1993), *Hermann von Helmholtz and the Foundations of Nineteenth-Century Science*, (Berkeley et Los Angeles : University of Californa Press).

mode de fonctionnement de la pile. En 1847, dans ses travaux sur la conservation de la force, Helmholtz montrait un grand intérêt pour l'électrochimie. Son étude s'inscrivait dans un projet d'envergure visant à effectuer des conversions entre divers phénomènes de nature différente et de les réduire « à des forces centrales agissant sur des paires de masses ponctuelles »[551]. De l'application de ce principe à l'électrochimie, il avait tiré plusieurs enseignements. Il considérait tout d'abord que les deux théories concurrentes de la pile pouvaient coexister : « Le principe que nous avons établi est en opposition directe avec la notion admise jusqu'ici de cette force [de contact], si la nécessité de l'action chimique n'est pas admise en même temps. »[552] Il effectuait ensuite une distinction entre le courant et la tension développés par les arrangements voltaïques. Il imaginait en particulier que l'électricité de tension développée par le contact de deux métaux était due au rétablissement d'un équilibre. L'électricité de courant obéissait à des lois bien spécifiques, plus complexes, qui devaient être déterminées. Se penchant sur la conduction électrolytique en particulier, il envisageait l'existence de deux courants : celui qui provoque la décomposition des « éléments positifs » et « négatifs » (*positiven und negativen Bestandtheilen*)[553] ; et un second qui s'y opposait : le courant de polarisation. Il soumettait ainsi l'idée selon laquelle le courant de polarisation est une conséquence de la décomposition des molécules en des corps chargés. Helmholtz avait alors assigné une charge opposée mais de même grandeur ($\pm E$) à ses éléments positifs et négatifs et imaginait que tous les atomes étaient porteurs de cette charge[554]. Puis, il expliquait que l'équilibre des liquides et des métaux dans l'électrolyse n'était pas toujours maintenu, notamment à la surface des électrodes à cause des actions chimiques qui y ont lieu. En rentrant en dissolution, chaque atome métallique chargé positivement pouvait décharger un élément négatif issu de la décomposition et provoquer la formation d'un précipité chimique. Or, la charge $+E$ de l'atome issu de l'électrode pouvait être plus grande que celle de l'élément négatif issu de la décomposition. Il imaginait donc que le reliquat de charge positive pouvait entraîner l'atome vers son électrode opposée. Ce mouvement serait accéléré continuellement s'il ne perdait pas sous forme de chaleur la « force vive » qui lui a été imprimée par le processus. Selon Helmholtz, il se produit donc, des phénomènes particuliers au voisinage de l'électrode qui s'expliquent par un principe de

[551] Darrigol O. (2003), « The voltaic origins of Helmholtz's physics of ions », *Nuova Voltania : Studies on Volta and his Times*, vol.5, p.164.
[552] Helmholtz (1869), *Mémoire sur la conservation de la force*, (Paris : Victor Masson et fils), p.109. L'original de ce mémoire est Helmholtz (1847), *Über die Erhaltung der Kraft, eine physikalische Abhandlung*, (Berlin : G. Reimer).
[553] Helmholtz (1847), p.42.
[554] Helmholtz (1869), p.121.

conservation des forces. Il affinait ensuite son opinion sur la polarisation en publiant plusieurs articles sur le sujet[555]. Mais les idées qu'il émettait au début de sa carrière étaient peu entendues.

À la fin des années 1870, Helmholtz est devenu titulaire d'un poste majeur à Berlin et est largement plus entendu qu'auparavant[556]. La théorie aboutie du phénomène de polarisation qu'il propose entre 1879 et 1881 s'impose alors en paradigme, pour longtemps[557]. En 1879, il pose les bases théoriques d'un modèle original de la distribution des charges à la surface d'un élément électrisé. Sa théorie repose sur le principe suivant : si deux corps porteurs de charges différentes sont mis en contact, alors ils conservent des états électriques propres. Il estime que cette idée s'applique à tout type de contact, dont celui qui s'établit entre une électrode et un électrolyte pendant les processus de décomposition. Il pense donc que de l'électricité s'accumule dans la zone de contact afin de permettre l'équilibre électrique entre les deux corps. Celui-ci ne permet donc pas une égalisation de leur charge. C'est ce maintien d'une différence électrique qu'Helmholtz cherche à expliquer. Pour cela, il concentre son attention sur la zone de contact elle-même. Il explique d'abord que les charges des métaux sont distribuées à leur surface. Ainsi, une plaque de cuivre solide est dotée d'un potentiel P tandis que du zinc est porteur d'un potentiel P_1. Le premier étant supérieur au second, il considère que, lorsque les deux plaques se rapprochent, les corps électriques à la surface du zinc sont positifs tandis que ceux portés par le cuivre sont négatifs. En rapprochant les deux plaques jusqu'à effectuer le contact, les corps positifs et négatifs se font donc face. Selon Helmholtz, ils ne se combinent pas car leur nombre augmente quand la distance diminue (en raison de l'attraction exercée par le corps chargé d'électricité opposée). Mais si la distance entre les plaques est égale à zéro, alors leur nombre devrait être infini. Pour lever ce paradoxe, il stipule simplement que la distance ne peut être nulle. Si elle est rendue infime, il estime que les corps positifs et négatifs de surface qui se font face forment une « double couche

[555] Voir par exemple: von Helmholtz H. (1873), « Ueber galvanische Polarisation in gasfreien Flüssigkeiten », *AP*, vol.226, p.483-495. Von Helmholtz H. (1876), « Bericht über Versuche des Hrn. Dr. E. Root aus Boston, die Durchdringung des Platins mit elektrolytischen Gasen betreffend », *AP*, vol.235, p.416-420. Von Helmholtz H. (1878), « Ueber galvanische Ströme, verursacht durch Concentrationsunterschiede; Folgerungen aus der mechanischen Wärmetheorie », *AP*, vol.239, p.201-216.

[556] Cahan D. (1993), « Introduction : Helmholtz at the Borders of Science », in Cahan ed. (1993), p.3-4. Schuster qui a travaillé au laboratoire de Berlin témoigne de l'impression de toute-puissance dégagée par Helmholtz à cette époque. Schuster A. (1911), *The Progress of Physics during 33 Years (1875-1908)*, (Cambridge : Cambridge University Press), p.16-18.

[557] Un entretien mené le 17 décembre 2012 avec Hélène Terrisse et Manuella Cerbelaud, chercheuses à l'IMN de Nantes, m'a permis de mesurer l'importance du « modèle d'Helmholtz » (ainsi que de ceux de Gouy-Chapman et de Stern qui s'en inspirent) dans recherche actuelle sur les interfaces électrochimiques. Je leur adresse ici mes remerciements pour le temps qu'elles ont su m'accorder.

électrique » (« *electrische Doppelschicht* »). Il considère donc que les plaques ne se touchent pas car une sorte de condensateur moléculaire s'interpose entre elles. Il estime, en se basant sur des déterminations de William Thomson (1824-1907), que l'épaisseur minimale de ce condensateur est d'environ un trente millionième de millimètre. Il applique ensuite cette idée à la zone de contact entre une électrode de platine et une solution d'eau acidulée et estime, en se basant cette fois-ci sur une mesure de Kohlrausch, que l'épaisseur du condensateur formé est d'environ 1/2 475 000^{e} de millimètres[558].

En 1881, Helmholtz affine sa conception de la distribution électrique à la surface des électrodes. Il se convainc en particulier que la réactivité chimique des corps chargés qui constituent l'électrolyte prouve leur implication dans le phénomène de polarisation :

> « That really constituent atoms of the electrolyte partake in the production of galvanic polarisation cannot well be doubted, because this state can be produced and also destroyed purely by chemical mean. If hydrogen has been carried to an electrode by the current, contact with the atmospheric oxygen removes the state of polarisation. »[559]

Selon lui, c'est donc l'accumulation des corps chargés à la surface des électrodes qui provoque l'apparition de courants opposés à celui de leur décomposition. Il ne tarde pas à faire le rapprochement entre ces corps et les ions de Faraday. Puisque ce dernier a établi une loi de l'électrolyse matérialisée par les ions, alors il est logique qu'Helmholtz, qui admire les travaux de Faraday, les considère comme les entités responsables de la polarisation. En se plaçant sous son autorité, il rapproche les concepts de corps chargé et d'ion. Il utilise alors les ions, pourtant forgés dans l'ambition d'assoir l'unité électrique, dans le cadre de la théorie duale. Pour cela, il indifférencie leur mouvement de celui du courant. Ils sont conçus comme des entités qui accompagnent deux flux électriques opposés tandis qu'ils étaient, dans les écrits originaux de Faraday, soumis à des forces contraires située sur la ligne du courant électrique. Pour Helmholtz, les ions sont donc conçus comme des entités porteuses d'une charge électrique.

[558] Helmholtz H. (1879), « Studien über electrische Grenzschichten », *AP*, vol.7, p.337-340. Ostwald (1980), p.1004-1005.
[559] Helmholtz (1881), p.263.

Conclusion de la deuxième partie.

Entre 1834 et 1881, les ions sont d'abord définis, puis la maîtrise de leurs propriétés de déplacement permet la confection de piles à courant constant qui se répandent massivement. Ils sont ensuite centraux dans la consolidation d'un réseau de savants à l'échelle européenne et ils sont impliqués dans une controverse majeure. Enfin, ils sont utiles à la résolution de plusieurs problèmes. Le concept d'ion est donc dépendant des méthodes des savants qui s'y intéressent autant que de leurs autorités, et contribue à produire une culture électrochimique spécifique. Ainsi, il trouve sa légitimité dans l'instrumentation, dans les relations plus ou moins cordiales entre les scientifiques et dans l'investigation savante.

Bénéficiant de la large implantation du problème de décomposition électrochimique en Europe, le concept d'ion est étudié par des hommes originaires de territoires variés, héritiers des savants mentionnés dans la première partie de cette thèse. Mais il est compris différemment par chacun d'entre eux suivant qu'ils soient Britanniques, Français, Suisses ou Germaniques. Par ailleurs, ces héritiers ne s'impliquent pas avec le même engagement dans l'étude de l'électrolyse (leurs ambitions ne sont pas les mêmes) et jouissent de degrés d'autorité différents (leurs positions institutionnelles sont différentes). En Grande-Bretagne, le concept d'ion est vite accepté car il est porté par Faraday et Whewell ; en France, l'isolement de Becquerel et le désintéressement global pour l'électrolyse limite son implantation ; dans l'Empire Germanique, l'autorité de Faraday est confrontée à celles de Berzelius et de Pfaff avant que l'existence du concept d'ion n'y soit maintenue entre 1850 et 1885. Les ions attirent finalement l'attention de certains savants qui, à Bâle, Münster, Göttingen, Zurich, Würzburg et Berlin, cherchent à résoudre de nouveaux problèmes. À travers la passivation, la conduction électrique et la polarisation, les Germaniques font ainsi subsister le concept d'ion tout en le transformant. Ces problèmes sont très ancrés dans la culture germanique de l'électricité : les méthodes employées font appel à des théories et des techniques expérimentales spécifiques (théorie cinétique des gaz, loi d'Ohm, recours à la mathématisation, confection d'appareil sophistiqués et mesures très pointues).

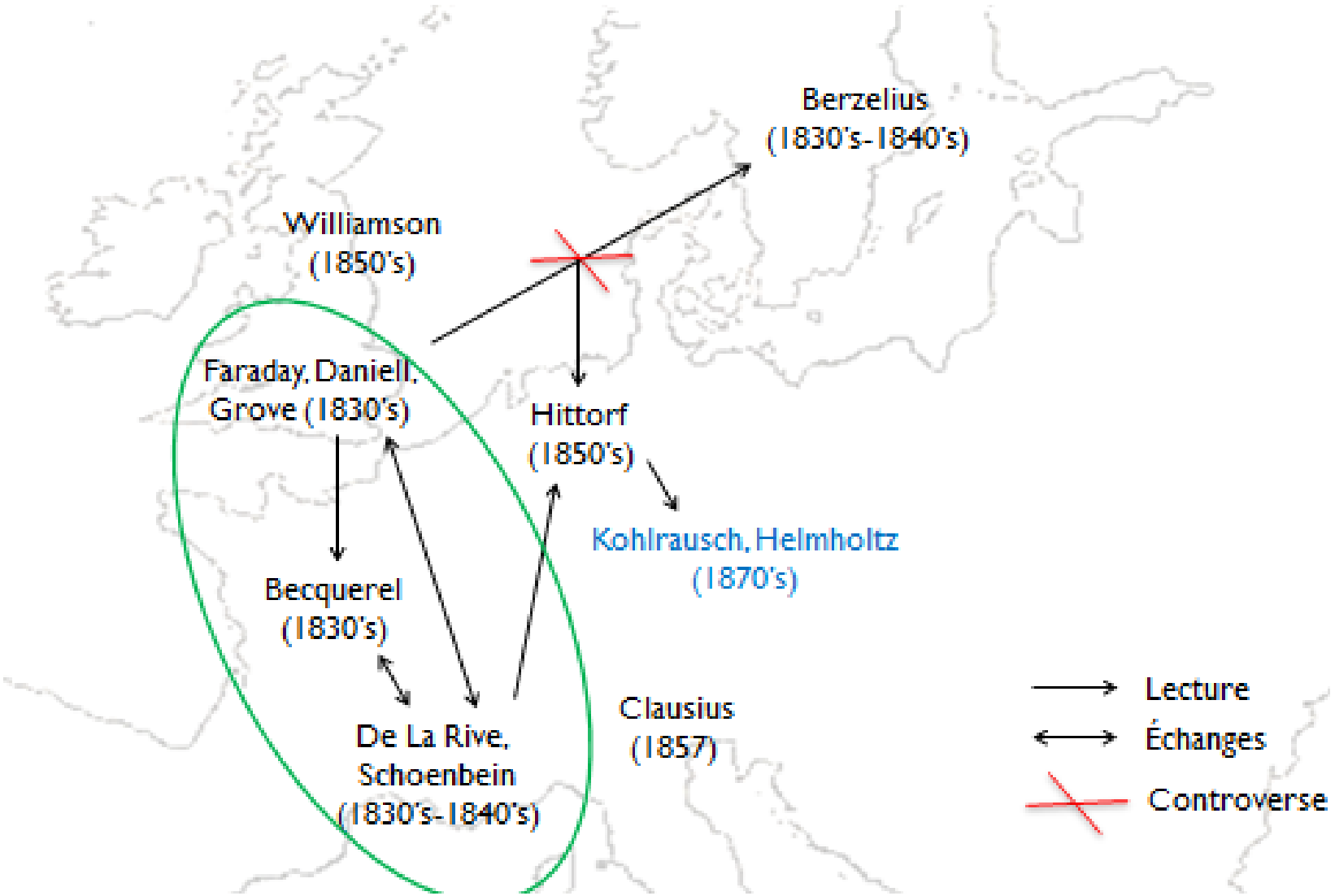
Lorsqu'il introduisait le concept d'ion, Faraday avait pour objectif principal de fournir une explication matérielle à la propagation de l'électricité dans les électrolytes. Par ailleurs, les équivalents électrochimiques fournissaient une alternative à la chimie atomistique. Les ions étaient des entités non atomiques qui n'avaient guère d'autre caractéristique que la mobilité. À partir des années 1850 en Allemagne, le concept d'ion est étudié par des savants dont les préoccupations sont bien différentes de celles de Faraday. Si le Londonien voyait les

ions comme un moyen d'affirmer la nature électrique de l'affinité chimique, les Germaniques qui s'y intéressent ont d'autres ambitions dont la plus importante est de généraliser la loi d'Ohm.

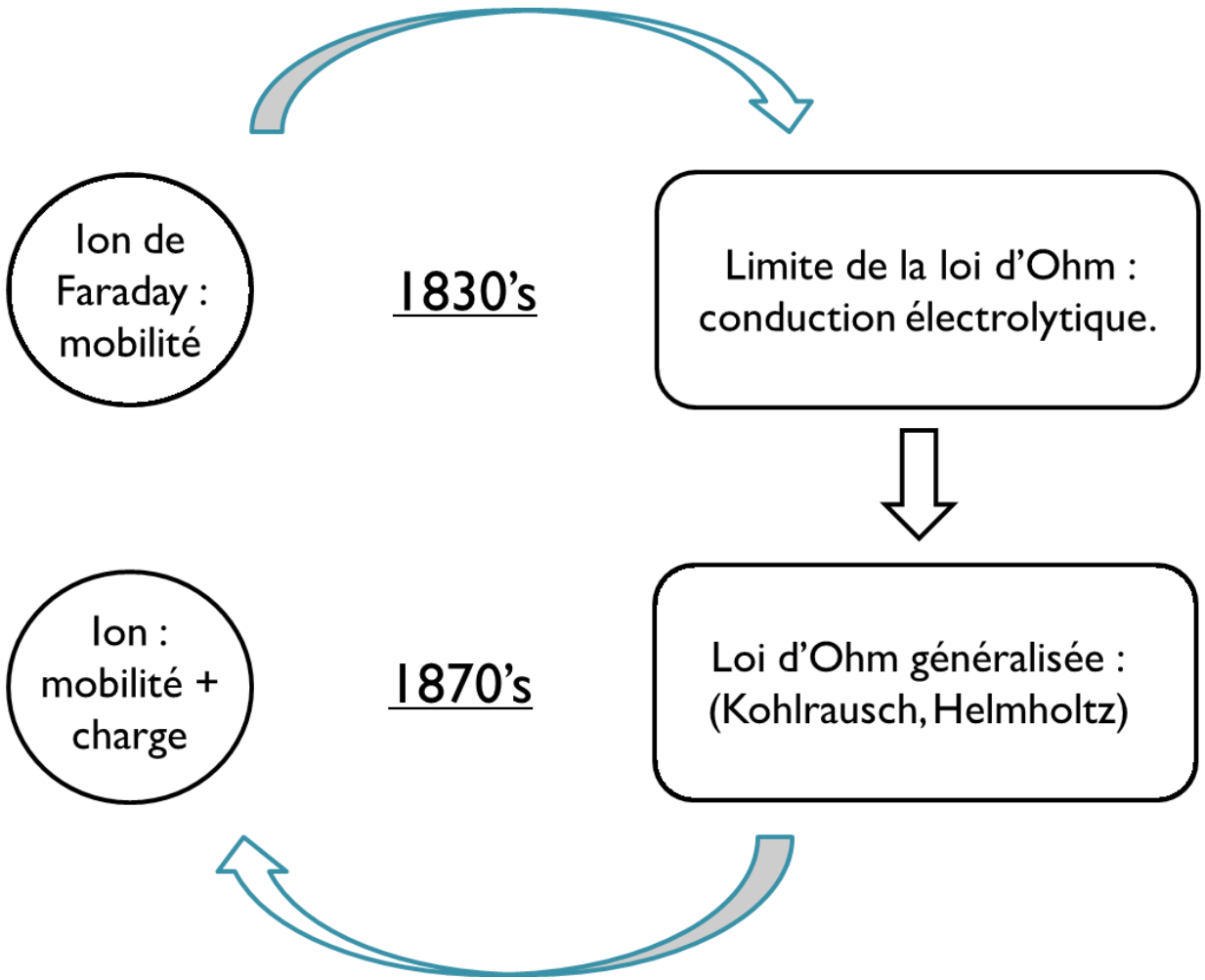
La méthodologie de cette thèse est bien illustrée par le changement de statut de la loi d'Ohm que le concept d'ion provoque. Dans les années 1830 et 1840, la loi de conduction électrique émise par Ohm est inapplicable à l'électrolyse ; elle n'est pas considérée comme une loi universelle, malgré les ambitions nourries par son auteur. L'objectif majeur de Clausius, Kohlrausch et Helmholtz lorsqu'ils s'intéressent à l'électrochimie est de réaliser cette généralisation. Ce défi à la fois théorique et technique conditionne alors leur perception du concept d'ion. Leurs méthodes, ancrées dans des contextes spécifiques transforment durablement le concept d'ion. Les ions sont désormais pensés comme des molécules porteuses de charge et sont surtout envisagés comme un outil conceptuel efficace pour appréhender les problèmes de conduction électrique, à travers la généralisation de la loi d'Ohm. Le concept d'ion a acquis le statut nouveau d'entité chargée et, en retour, a permis de changer le statut de la loi d'Ohm. L'évolution du contexte de l'électricité théorique est donc imbriquée dans celle du concept d'ion. Les deux histoires s'influencent mutuellement entre 1850 et 1880. [Cf schéma p.175]

Ainsi, dans la littérature germanophone, le concept d'ion s'hybride au gré des utilités qui lui sont trouvées. À la fin des années 1870, les ions de Faraday ont été profondément transformés par les traditions théorique et expérimentale de l'électricité germanique. Ils sont désormais entre les mains des tenants d'une approche physico-technique de l'électricité. Cette nouvelle tendance a ouvert la voie à la mathématisation et à la représentation schématique des phénomènes.

Circulation de l'ion de Faraday (1830's-1870's)



Concept d'ion et loi d'Ohm
Construction mutuelle



Troisième partie : Les « ions libres », émancipation de l'électrolyse, fédérations savantes et nouveaux champs d'investigation. (1881-1914)

Introduction.

Le récit de cette partie tranche radicalement avec celui exposé jusqu'à présent. Deux raisons l'expliquent. La première est que, désormais, les ions ne sont plus exclusivement étudiés en Allemagne, la seconde réside dans le fait que le nombre des savants a explosé en Europe. À la fin du XIX^{e} siècle, les sciences se sont ouvertes à des régions considérées auparavant comme périphériques. Les exemples de la Suède, des Pays-Bas, des provinces baltes et de la Grande-Bretagne sont particulièrement intéressants car ils marquent l'histoire du concept d'ion sur la période étudiée ici. Le modèle prussien développé au début du siècle par Wilhelm von Humboldt (1767-1835), a une large influence sur la fondation de nouvelles universités scandinaves comme celle de Christiania et sur le renouvellement des anciennes (Copenhague, Lund, Uppsala ou Åbo). La Suède voit par ailleurs émerger la *Högskola* de Stockholm (1877) dont la politique tranche avec le conservatisme attribué aux universités de Lund et d'Uppsala. Aux Pays-Bas et dans les provinces baltes également quelques éléments d'organisation de l'enseignement germanique sont empruntés. Dans le même temps, en Grande-Bretagne, les universités d'Oxford, de Cambridge et de Londres (auxquelles on peut ajouter les quatre universités écossaises et l'*University College* de Dublin), dominantes dans la première moitié du siècle, sont concurrencées par l'émergence de l'enseignement supérieur en province. De nouvelles universités sont fondées notamment à Manchester (1851), Leeds (1875), Birmingham (1875), Bristol (1876) ou Liverpool (1881). Elles ont pour but de développer l'éducation des jeunes gens issus des grandes villes industrialisées et fonctionnent largement grâce aux financements de mécènes locaux[560]. L'aristocratie des années 1800-1820 s'était octroyée le monopole de l'étude de la Nature, les peuples des années 1880 à 1920 ont désormais un large accès à une science professionnalisée. En somme, ce contexte nouveau provoque une augmentation de la variété culturelle universitaire et joue un rôle majeur dans l'histoire du concept d'ion à partir des années 1880.

Les savants dont il a été question jusqu'à présent travaillaient souvent seuls, rarement à deux, jamais à plus de trois. Mais, dans les années 1880, l'augmentation du nombre des professionnels de la science change considérablement la donne. Elle est une conséquence directe de celle du nombre d'étudiants. Ils étaient environ 80 000 pour 5 000 enseignants dans

[560] Charle C. (2004), « Patterns », in Rüegg W. ed. (2004), *A History of the University in Europe. Universities in the Nineteenth and Early Twentieth Centuries (1800–1945)*, (Cambridge : Cambridge University Press), p.36-40 et p.62-66.

l'ensemble des universités d'Europe en 1840 et seront 560 000 pour 32 000 enseignants en 1937[561]. Tandis qu'au début du siècle, beaucoup d'universités européennes accueillaient au maximum quinze professeurs, en 1940 leur nombre moyen s'élèvera à 60. Pour les capitales, ce chiffre grimpe à 150, sans compter les professeurs assistants et autres personnels dont l'augmentation est encore plus importante. Dans les universités germaniques, le nombre de chaires passe de 886 en 1840 à 1140 en 1870 pour atteindre 1650 en 1892. Le nombre de *Privatdozenten* double sur la même période (de 324 en 1840 à 643 en 1892). Dans ce contexte global, la pratique scientifique devient une profession et entraîne des spécialisations disciplinaires[562].

Les générations savantes britannique et allemande éduquées dans les années 1870-1880 sont spectatrices d'une science compartimentée, dominée par deux grandes « paroisses » : la physique et la chimie. Chacune d'elles semble englober des connaissances spécifiques. Les problèmes issus de l'électrolyse ont une place bien identifiée : ils sont dominés par les partisans des physiques expérimentale (Kohlrausch) et théorique (Helmholtz) et, dans le même temps, leur résolution nécessite quelques bonnes compétences autour des composés chimiques. Purifier les solutions électrolytiques, maîtriser leur composition et comprendre leurs combinaisons exigent des technicités manuelles et cognitives particulières, équivalentes à celles des organiciens. Ainsi, l'électrolyse est vue par certains étudiants des années 1870-1880 comme un moyen de s'extirper du schéma disciplinaire qui leur est imposé. Dans ce contexte, un concept tel que l'ion a une place privilégiée et permet de valoriser le rapprochement entre physique et chimie. Cela obéit à la tendance générale d'un refus de la spécialisation soutenue par des discours promouvant un retour à l'unité de la science[563].

Dans cette troisième et dernière partie, je me propose de rendre compte de la manière dont le concept d'ion est considéré dans le contexte de forte augmentation de la population savante à la fin du XIX^{e} siècle. Je décrirai le spectaculaire regain d'intérêt pour les ions et en expliquerai les causes. Je décrirai la manière dont certains groupes tentent d'intégrer le concept d'ion à leurs propres problèmes. L'objectif ici sera d'identifier les revendications méthodologiques de ces groupes et de cerner les jeux d'influence auxquels ils se livrent pour

[561] Klinge M. (2004), « Teachers », in Rüegg ed. (2004), p.128.
[562] Bensaude-Vincent B. (2003), « Chemistry », in Cahan ed. (2003), p.212-213. Voir également Knight D. et Kragh H. eds. (2008), *The Making of the Chemist : The social History of Chemistry in Europe, 1789-1914*, (Cambridge : Cambridge University Press), p.3-129. Ainsi que Jungnickel et McCormmach (1986), vol.2, p.108-111.
[563] Blanckaert (2006), p.125-126.

les légitimer. Il s'agira également de décrire certains des changements spectaculaires de définition du concept d'ion en conséquence de la multitude d'appropriations dont il est l'objet. Cette approche permettra notamment de donner un éclairage nouveau sur l'évènement majeur des années 1880 le concernant : la formulation par Arrhenius de la théorie de la dissociation ionique.

Pour survivre face à l'augmentation de la population savante, ceux qui s'intéressent à l'électrolyse doivent se fédérer. C'est de ce processus de regroupement dont il sera question dans les deux premiers chapitres de cette partie. J'y décrirai les fédérations de trois groupes : les *ionistes*, les *maxwelliens* et les *organiciens*. Les contextes démographique et géographique jouent un rôle majeur sur le concept d'ion qui devient alors un enjeu disciplinaire et internationaliste. Il subit ainsi des appropriations très variées qui lui confèrent un aspect transversal. Sa circulation et ses redéfinitions sont largement dépendantes de la manière dont les savants se fédèrent et luttent pour la maîtrise de territoires scientifiques. En observant la communication (qui se traduit à la fois par des échanges culturels paisibles et des controverses), il me sera possible dans le troisième chapitre de cette partie de donner un éclairage nouveau sur un point majeur de l'histoire du concept d'ion. L'historiographie classique a en effet véhiculé une idée de la théorie de la dissociation ionique que je crois incomplète[564]. Je la reconsidérerai en mettant en avant la forte influence britannique sur sa formulation. Ceci permettra également d'apporter un éclairage nouveau sur le contexte de revendication disciplinaire ainsi que sur le fort besoin de dialogue qui anime les tenants de la physique et de la chimie, britanniques comme continentaux. Un dernier chapitre sera ensuite consacré aux appropriations et redéfinitions du concept d'ion par les tenants de diverses approches savantes au sein de territoires différents. Cela permettra d'expliquer les raisons de la présence des ions dans les domaines de la microphysique, de la chimie organique et de la biologie.

[564] Crawford E. (1996), *Arrhenius, From Ionic Theory to the Greenhouse Effect*, (Canton, MA : Science History Publications), p.43-48. Root-Bernstein (1980), p.113-119

Chapitre 9- Renouveau d'intérêt pour l'électrolyse en Grande-Bretagne : un champ d'étude défini comme une frontière entre physique et chimie.

1- État des recherches électrolytiques en Grande-Bretagne.

Peu de temps après la controverse qui l'oppose aux *contactistes*, Faraday contracte une sérieuse maladie. Affaibli, il explique à Richard Taylor (1781-1858), l'éditeur du *Philosophical Magazine*, qu'il refuse désormais de prendre en considération les critiques qui lui sont adressées[565]. Puis, après s'être soigné, il abandonne l'électrochimie pour consacrer l'essentiel de son temps à des recherches sur le magnétisme et à sa charge de diffusion des connaissances à la *Royal Institution*[566]. De son côté, Daniell, son principal soutien, perd brutalement la vie en mars 1845 en pleine réunion de la *Royal Society*. Or, la science britannique du début du siècle laisse s'exprimer un fort individualisme et est propice à l'isolement[567]. À partir de 1850 et jusque dans les années 1880, le concept d'ion est donc presque inexistant en Grande-Bretagne[568].

L'électrolyse est toutefois présente, de façon assez confidentielle, dans les publications de certains thermodynamiciens. James Prescott Joule (1818-1889) puis W. Thomson cherchent parfois à consolider leurs idées théoriques par des observations électrolytiques[569]. Leur attention ne se porte pas sur les rapports microscopiques qu'entretiennent les corps chimiques avec l'électricité, ils considérent plus l'électrolyse comme un outil d'analyse que comme un problème méritant d'être approfondi. Dans ce contexte, les ions ne sont donc pas étudiés en tant que tels. La confection de piles après 1834 a également contribué à écarter l'électrolyse de considérations conceptuelles. La maîtrise technique des manifestations de

[565] Faraday (1843), « On Dr. Hare's Second letter, and on the Chemical and Contact Theories of the Voltaic Battery », *PM*, vol.22, p.268.

[566] Faraday publiera néanmoins en 1855 un long article dans lequel il reste fidèle à ses idées sur le fonctionnement de la pile. Voir Ostwald (1980), p.805-806.

[567] Morrell l'identifie comme une conséquence de l'implantation progressive de la philosophie libérale dans la culture de l'Empire. Morrell J. B. (1971), « Individualism and the Structure of British Science in 1830 », *HSPS*, vol.3, p.185-187.

[568] À la mort de Faraday en 1867, Tyndall constate que si les « ions » ne sont plus employés, le reste de la terminologie de Faraday est toujours d'actualité. Tyndall J. (1868), *Faraday as a discoverer*, (Londres : Longmans, Green, and Co), p.54-55.

[569] Thomson W. (1851), « On the mechanical theory of electrolysis », *PM*, vol.2, p.429-444. Joule J. P. (1841), « On the Heat evolved by Metallic Conductors of Electricity, and in the Cells of a Battery during Electrolysis », *PM*, vol.19, p.260-277. Sur les travaux de Joule concernant la chimie, voir Forrester J. (1975), « Chemistry and the conservation of Energy : The work of James Prescott Joule », *Studies in History and Philosophy of Science*, vol.6, n°4, p.273-313.

l'électricité permet d'améliorer les conditions d'étude de problèmes qui ne nécessitent pas le recours au concept d'ion.

Faraday avait écarté la possibilité de rapprocher les ions de l'atomisme en arguant de l'impertinence de la spéculation en *natural philosophy*. Son héritier revendiqué, l'Écossais James Clerk Maxwell (1831-1879), envisage dans les années 1870, de revoir ce jugement. Néanmoins sa position concernant l'atomisme est ambigüe, comme celle de son aîné. Après une éducation savante essentiellement tournée vers les mathématiques, Maxwell est nommé au *King's College* de Londres en 1860. Dans la capitale de l'Empire, il rencontre parfois Faraday qui semble le tenir en haute estime[570]. L'Écossais perçoit un grand potentiel mathématique dans les travaux du savant de la *Royal Institution*, maintenant très usé par vingt années de labeur intense. Il lit ses *Researches* avec assiduité, se rend à ses conférences et prend connaissance du concept d'ion. C'est ainsi que quelques années plus tard, il tente de l'intégrer à son corpus mathématique, avec difficulté.

Maxwell conçoit l'électrolyse comme un sujet théorique porteur, elle lui semble la plus apte à donner aux savants un aperçu de la réalité du courant électrique « because we find currents of ordinary matter and currents of electricity forming essential parts of the same phenomena. »[571] Mais il considère les théories de l'électrolyse peu satisfaisantes car entachées de l'imperfection des idées sur l'électricité. Pour résoudre certains problèmes posés par le rapport qu'il déduit des travaux de Faraday entre éther et matière, Maxwell emploie notamment une représentation moléculaire dont il fait la base de sa conception de l'électrolyse[572]. En s'interrogeant sur les raisons de la formation de l'électricité de contact, il cherche à comprendre pourquoi, lorsqu'une molécule de chlore est combinée avec une molécule de zinc, la charge développée est identique que lors du contact entre le chlore et le cuivre. Pour résoudre ce problème, Maxwell suppose qu'il existe peut-être une valeur constante de la charge moléculaire qu'il propose de nommer « molécule d'électricité »[573]. Cependant il trouve cette expression bizarre et peu cohérente avec le reste de ses idées théoriques. Malgré tout, il affirme que la vision moléculaire de l'électricité permet d'envisager les anions et les cations comme porteurs de ces molécules d'électricité. Son opinion est donc similaire à l'hypothèse qu'avait émise Faraday quarante ans auparavant

[570] Campbell L. et Garnett W. (1882), *The Life of James Clerk Maxwell : With a Selection from His Correspondencence*, (Londres : Macmillan and Co.), p.319.
[571] Maxwell J. C. (1873), *A Treatise on Electricity and Magnetism*, vol.1, (Oxford : the Clarendon Press), p.307.
[572] Darrigol (1998), p.8-9.
[573] Maxwell (1873), p.312.

consécutivement à l'établissement de sa loi d'action électrolytique définie. Mais Maxwell, tout en allant plus loin que son aîné, reste prudent quant à cette interprétation. Car le contexte britannique, encore largement dominé par une *natural philosophy* expérimentale, n'est pas favorable à la vision moléculaire et, dès qu'il la formule, il la relègue aussitôt au statut d'hypothèse dénuée de fondements :

> « This theory of molecular charges may serve as a method by which we may remember a good many facts about electrolysis. It is extremely improbable that when we come to understand the true nature of electrolysis we shall retain in any form the theory of molecular charges, for then we shall have obtained a secure basis on which to form a true theory of eletric currents, and so become independent of these provisional theories. »[574]

Un aspect majeur de la manière dont Maxwell appréhende l'électrochimie réside dans son attachement à considérer l'électricité comme un fluide. Il en vient à supposer que le mouvement des ions est comparable à celui des molécules liquides lors du phénomène de diffusion. De ce point de vue, la force électromotrice mettant en mouvement les ions est l'analogue des différences de concentration dans un mélange hétérogène. Le dynamisme moléculaire qui est au cœur de certaines de ses recherches est ainsi appliqué à l'électrochimie[575]. Il développe dans ce cadre un fort intérêt pour les travaux de Clausius sur la théorie cinétique des gaz avec laquelle il s'accorde sur un point : le mouvement des molécules, gazeuses ou liquides, est intimement lié à la température du milieu dans lequel elles évoluent. Maxwell stipule notamment que la théorie de Clausius permet de faire concorder la loi d'Ohm avec la conduction dans les électrolytes[576]. Il est ainsi l'un des rares Britanniques de l'époque (à ma connaissance tout du moins) à évoquer les travaux germaniques qui traitent de ce sujet. À ce titre, il est intéressant de remarquer sa bonne connaissance du problème de polarisation et, en particulier, des travaux de Kohlrausch et Nippoldt. Dans ce cadre aussi, il réalise une analogie entre fluide et électricité. Il explique que la différence entre les phénomène de résistance dans les électrolytes et de polarisation des électrodes peut être comprise en considérant le premier comme équivalent à un courant d'eau passant à travers un long tube capillaire et le second à un courant d'eau progressant vers le

[574] Maxwell (1873), p.313.
[575] Voir par exemple Maxwell J. C. (1860), « On the Dynamical Theory of Gases », *Report of the BAAS (Miscellaneous communications to the Sections)*, 29e meeting tenu en septembre 1859 à Aberdeen, p.9.
[576] Maxwell (1873), p.309-310.

haut en direction d'une citerne (selon le principe du siphon donc). Dans le premier cas, lorsque la pression qui produit le flux liquide est supprimée, l'eau s'arrête ; dans le second, si la pression atmosphérique du siphon baisse, l'eau chute vers le bas. Maxwell voit donc la différence entre résistance et polarisation comme une différence des potentialités cinétiques de l'électricité. La polarisation possède ce potentiel, la résistance non[577].

Si dans le paysage savant britannique des années 1870, Maxwell apparaît bien seul à réfléchir sur le concept d'ion, son influence grandissante auprès des jeunes physiciens (ceux qui se forment à Cambridge notamment) contribue peu à peu à attirer l'attention des Britanniques sur le concept d'ion.

2- Helmholtz à Londres. La promotion d'un rapprochement entre électrochimie et chimie organique.

Au début des années 1880, ce sont certains savants germaniques qui donnent une impulsion aux recherches électrolytiques en Grande-Bretagne. Depuis la mort de Faraday en 1867, la *Chemical Society* de Londres entreprend d'honorer sa mémoire en organisant tous les trois ans une conférence spéciale. Les savants nommés au *Faraday Lectureship* peuvent ainsi exposer leurs idées concernant divers aspects de la chimie. La priorité est donnée à l'exposition de travaux étrangers à l'Empire britannique. Son instauration démontre un désir de la *Chemical Society* de faire de Faraday le fondateur d'une chimie britannique qui étend son champ d'application au-delà des frontières disciplinaires et nationales. Ainsi, après les nominations de Dumas, Hofmann, Wurtz et Stanislao Cannizzaro (1826-1910) c'est Helmholtz qui bénéficie de l'opportunité de présenter la *Faraday Lecture*.

Henry Roscoe (1833-1915), le président de la *Chemical Society* et ami du savant germanique, le présente à ses compatriotes comme « eminent as an anatomist, as a physiologist, as a physicist, as a mathematician, and as a philosopher, (and) we chemists are now about to claim him as our own. »[578] L'enjeu de la venue d'Helmholtz réside donc dans ses compétences et dans sa renommée qui s'étendent à une multitude de champs scientifiques. L'occasion est trop belle pour Roscoe d'associer une figure si prestigieuse à sa discipline et de définir Helmholtz comme un chimiste, au moins pour le temps que durera la conférence. Le savant de Berlin saisit l'opportunité de cette invitation pour remettre la question de

[577] Maxwell (1873), p.319.
[578] Cité par Kragh H. (1993), « Between Physics and Chemistry : Helmholtz's Route to a Theory of Chemical Thermodynamics », in Cahan ed. (1993), p.414.

l'électrolyse au goût du jour. C'est fort d'une stature de sommité scientifique internationale que, le 5 avril 1881, il présente sa conception des travaux de Faraday à un parterre de chimistes britanniques. Devant 1100 auditeurs massés dans l'amphithéâtre de la *Royal Institution*[579], Helmholtz présente un discours qu'il a choisi d'intituler « Le développement moderne des conceptions de Faraday sur l'électricité ». Comme pour ses hôtes, se revendiquer comme héritier de Faraday est crucial et contribue à renforcer l'impact de son argumentaire. Ainsi, il introduit sa conférence en évoquant sa mémoire :

> « Comme j'ai l'honneur de vous parler en mémoire du grand homme, qui de la place même où je me tiens a si souvent révélé à ses auditeurs admiratifs les secrets de la nature les plus inattendus, j'espère au début gagner votre approbation si je limite mon exposé au côté de son activité, que je connais le mieux de par ma propre expérience et mes études : j'ai nommé la théorie de l'Électricité. »[580]

Helmholtz cherche ensuite à faire du glorieux aîné un précurseur de la science expérimentale : « Faraday ne fut pas le premier, et pas le seul homme, à avoir travaillé dans cette direction, mais probablement personne d'autre à cette époque ne le fit si radicalement. »[581] Il met ensuite en valeur le travail de mise en clarté mathématique de son œuvre effectué par Maxwell, une entreprise qu'il perçoit comme ayant permis de révéler la précision et l'exactitude des écrits de Faraday. Helmholtz estime en effet que ses travaux n'ont eu qu'une faible influence en leur temps et que leur valeur n'a été saisie que depuis que Maxwell les a repris à son compte :

> « Perhaps a Clerk Maxwell, a second man of the same power and independence of intellect, was needed to reconstruct in the normal methods of science the great building, the plan of which Faraday had conceived in his mind and attempted to make visible to his contemporaries. »[582]

[579] Kragh (1993), p.414.
[580] Helmholtz (1881), « On the modern development of Faraday's Conception of Electricity », in Nye M. J. ed. (1986), *The Question of the Atom : From the Karlsruhe Congress to the first Solvay Conference, 1860-1911*, (Los Angeles : Thomas Publishers), p.253.
[581] Helmholtz (1881), p.253.
[582] Helmholtz (1881), p.256.

Sans Maxwell donc, pas d'héritage ni de compréhension de Faraday, ce qui, selon Helmholtz, aurait été une grande perte pour la science. L'intuition de Faraday est mise en exergue, elle seule lui a permis de formuler par des mots ce que les savants de la génération d'Helmholtz n'appréhendent plus que par des formules : « Faraday performed in his brain the work of a great mathematician without using a single mathematical formula. »[583] Dans cette valorisation de l'intuition du *natural philosopher*, il affirme par exemple qu'il avait une conception instinctive de la loi de conservation de l'énergie[584]. D'autre part, en évoquant la loi de l'action électrolytique définie, Helmholtz explique que des obstacles techniques se sont dressés face à Faraday. Désormais ils ont été surmontés grâce à l'invention de nouveaux instruments (il cite le voltamètre d'argent de Poggendorff, l'électromètre à quadrant de William Thomson et le galvanomètre)[585]. Helmholtz s'inscrit également dans la tradition des biographes de Faraday en soulignant ses qualités d'homme. Humilité, générosité et désintéressement sont mises en valeur et servent à la construction de l'image du savant modèle, uniquement animé par l'amour et l'exposition de la vérité[586].

Visiblement conscient du fait que les membres de la *Chemical Society* qu'il a devant lui n'ont pas une connaissance de l'électrochimie aussi importante que la sienne, il leur expose brièvement les théories majeures, celles de Berzelius et de Faraday essentiellement. Le discours soumis par Helmholtz au public savant britannique, ce jour d'avril 1881, dresse un panorama assez complet de l'état de l'art de l'époque en électrochimie. Peu de savants britanniques sont au fait des recherches menées sur le continent depuis les années 1850. Pour Helmholtz, cette *Faraday Lecture* est un bon moyen de présenter ses derniers travaux sur la polarisation ainsi que ceux de ses collègues germaniques Hittorf, Wiedemann et Kohlrausch[587]. Helmholtz devient le dépositaire d'une culture électrochimique qui s'est démarquée de la tradition britannique. Elle a intégré les ions, tout en se les appropriant et en les transformant. Elle leur a également permis d'exister à travers des problèmes spécifiques, visant souvent à faire concorder la loi d'Ohm à la conduction électrolytique, tandis que les Britanniques ne leur accordaient pas une grande importance. En cela, Helmholtz perçoit ses travaux électrochimiques comme empreints de physique. Ce point est particulièrement mis en évidence vers la fin de son discours :

[583] Helmholtz (1881), p.256.
[584] Helmholtz (1881), p.255.
[585] Helmholtz (1881), p.262.
[586] Voir l'analyse de Blondel C. et Wolff B. (2010), « Michael Faraday (1791-1867) : un savant exemplaire ? », *[En ligne]*, mis en ligne en mai 2010, consulté le 5 octobre 2013.
URL : www.ampere.cnrs.fr/parcourspedagogique/zoom/faraday/biofaraday/
[587] Helmholtz (1881), p.265.

> « I am not sufficiently acquainted with chemistry to be confident that I have given the right interpretation, the interpretation which Faraday himself would have given, if he had been acquainted with the law of chemical quantivalence. Without the knowledge of this law I do not see how a consistent and comprehensive electrochemical theory could be established. » [588]

Bien qu'il ait envisagé d'exposer seulement des observations expérimentales afin de se conformer à la pratique savante de son illustre prédécesseur britannique, Helmholtz tient à présenter une idée qui lui semble particulièrement intéressante. Depuis ses recherches sur la polarisation, il s'est convaincu de la pertinence de l'application de l'atomisme à l'électrochimie. Le savant de Berlin élabore en effet une hypothèse originale. Il estime d'abord que les concepts d'équivalents électriques et chimiques expriment des réalités naturelles. Il argue ensuite que la théorie atomique est la plus aboutie et la seule capable de rendre compte de nombreux faits chimiques. Il en vient alors à une explication atomistique de la loi électrochimique de Faraday :

> « [T]he most startling result of Faraday's law is perhaps this. If we accept the hypothesis that the elementary substances are composed of atoms, we cannot avoid condluding that electricity also, positive as well as negative, is divided into definite elementary portions, which behave like atoms of electricity. As long as it moves about in the electrolytic liquid, each ion remains united with its electric equivalent or equivalents. At the surface of the electrodes, decomposition can take place if there is sufficient electromotive force, and then the ions give off their electric charges and become electrically neutral. »[589]

Comme Maxwell, il propose donc ici l'idée qu'une charge discrète est portée par les ions. Mais, au contraire de son collègue écossais, il assume pleinement cet atomisme et ne le considère pas uniquement comme un artifice théorique commode. En imaginant une entité

[588] Helmholtz (1881), p.281-282. La théorie de la « quantivalence chimique » a été formulée par August Wilhelm von Hofmann en 1865. Elle exprime le nombre de liaisons que peut former un atome. Le terme quantivalence se veut un substitut d' « atomicité » considéré par Hofmann comme pouvant créer une confusion avec l'atomisme. La « quantivalence » sera ensuite remplacée par la « valence ». Palmer W. G. (1965), *A History of the concept of Valency to 1930*, (Cambridge : Cambridge University Press), p.43-44.
[589] Helmholtz (1881), p.266.

corpusculaire électrique commune à tous les électrolytes, il en vient à se demander si une telle idée ne pourrait pas avoir un champ d'action plus large. Il imagine alors que les composés organiques peuvent en être dotés. Son argument s'appuie sur le fait que l'eau pure, l'alcool, l'huile de térébenthine (« *turpentine oil* ») ou encore le benzène présentent de très discrètes propriétés conductrices ainsi qu'un effet polarisant sur les électrodes[590].

La conclusion de la conférence d'Helmholtz s'apparente à un défi lancé aux chimistes :

> « [N]ow, standing on [Faraday's] shoulders, and assisted by the wonderful development of organic chemistry, we are able, perhaps, to see further than he did. I shall consider my work of today well rewarded if I have succeeded in kindling anew the interest of chemists in the electrochemical part of their science. »[591]

Cette recommandation allait être prise très au sérieux par un auditeur attentif, secrétaire de la *Chemical Society*, nommé Henry-Edward Armstrong (1848-1937). Helmholtz permet ainsi une réintégration du concept d'ion en Angleterre, un concept d'ion bien différent de celui de Faraday car largement transformé par la tradition électrique germanique. Il faut donc la venue sur le territoire britannique d'un savant de grande renommée en Europe pour finalement provoquer une réaction forte de réappropriation des ions Outre-Manche. Cet évènement entraîne une réévaluation des potentialités de leur étude dans divers domaines savants.

3- Contacts entre Henry-Edward Armstrong et Oliver Lodge

Henry-Edward Armstrong, organicien convaincu par Helmholtz.

Formé à la chimie organique par Edward Frankland (1825-1899) à Londres et par Hermann Kolbe (1818-1884) à Leipzig, Armstrong a hérité du premier un fort intérêt pour la chimie de l'eau et du second une préoccupation pour le problème de la combinaison chimique[592]. Au début des années 1880, âgé d'une trentaine d'années, Armstrong bénéficie d'une position importante au sein de la communauté organicienne britannique. Il vient d'être

[590] Helmholtz (1881), p.267-268.
[591] Helmholtz (1881), p.281-282.
[592] Dolby R. G. A. (1976), « Debates over the Theory of Solution : A Study of Dissent of Physical Chemistry in the English-Speaking World in the Late Nineteenth and Early Twentieth Centuries », *HSPS*, vol.7, p.311-312.

nommé titulaire de la chaire de chimie de la *Central Institution* de Londres et il est secrétaire de la *Chemical Society* depuis 1875[593].

Lorsqu'Helmholtz est invité à Londres par son directeur en 1881, Armstrong est très satisfait du ton donné :

> « [P]robably Helmholtz' Faraday lecture was the one Faraday lecture which was distinctly an original contribution, which we can be sure exercised a very important influence on the scientific world. […] Not only here but in Germany also it attracted very great attention, and was of very much consequence. »[594]

Profondément impressionné par le discours du Berlinois, Armstrong prend dès lors la décision d'organiser la réintégration de l'électrolyse en Grande-Bretagne. Pour ce faire, il envisage d'engager des discussions lors des meetings de la *British Association*. Fondée en 1831 par William Vernon Harcourt (1789-1871), celle-ci permet de réunir tous les ans les savants britanniques dans des villes ayant moins la faveur de l'éclat londonien. Les travaux étrangers y sont bien représentés. La tradition de la *British Association* est celle du dialogue et de la controverse parfois, elle permet en outre aux savants qui s'impliquent dans l'organisation de ses comités d'attirer l'attention sur leurs travaux et d'assouvir certaines ambitions. Le choix de la *British Association* n'est pas anodin, Armstrong sait que ces réunions sont une formidable plate-forme de diffusion et d'échanges d'idée. Il sait également que les débats bénéficient d'un large écho dans la presse[595]. Par ailleurs, de jeunes savants prometteurs sont souvent désignés pour organiser des sessions voire même pour les présider. Cet évènement annuel permettra donc à Armstrong de donner une impulsion à son projet, d'en assurer la publicité et, pourquoi pas, de gagner en renom. Désigné président de la section de chimie au meeting qui se tient en 1885 à Aberdeen, il saisit l'opportunité de déclamer un nécessaire regain d'intérêt pour l'électrochimie sur le territoire britannique[596].

Il discute alors certaines interprétations d'Helmholtz. En considérant l'approche de l'omnipotent savant de Berlin comme celle d'un physicien il impose alors une rhétorique d'opposition disciplinaire. Se revendiquant chimiste, Armstrong explique qu'il existe une incompatibilité avec le point de vue physicien :

---

[593] Ronneberg C. E. (1970), « Armstrong, Henry Edward, *DSB*, vol.1, p.288-289.
[594] Armstrong en 1896, cité par Dolby (1976), p.313, note 34.
[595] MacLeod R. et Collins P. (1981), *The Parliament of Science. The British Association for the Advacement of Science 1831-1981*, (Northwood : Science Reviews), p.35.
[596] Armstrong (1886b), p.963.

> « The interpretation of Faraday's law of electrolysis, which Helmholtz has brought under the notice of chemists, is of the most definite and far-reaching character. Does it, however, at all events in the form in which he has put it forward, accord sufficiently with the facts as these present themselves to the chemist's mind? »[597]

Pour Armstrong, l'esprit du chimiste est donc différent de celui du physicien et les faits qu'ils observent ne sont pas les mêmes. Certains aspects précis de cette opposition sont discutés, lorsqu'il évoque la constitution atomique d'une molécule par exemple. Selon lui, la diversité des molécules et la complexité qu'elle engendre s'oppose à l'atomisme qu'il juge trop simpliste. Il attaque aussi Kohlrausch dont les interprétations conférant aux ions l'essentiel de la conduction électrolytique le gênent profondément. En effet, lui qui a travaillé longuement sur la chimie de l'eau, ne voit pas comment le solvant peut être passif dans le phénomène.

Armstrong n'adopte pas pour autant une posture hostile envers la physique, bien au contraire. Estimant ses compétences limitées dans ce domaine, il décide en effet de s'attacher les services d'un physicien capable d'entendre le langage savant d'Helmholtz et de Kohlrausch. Or, il a remarqué, lors du meeting de 1884 qui s'est tenu à Montréal, l'intérêt que porte Oliver Lodge (1851-1940) à la question.

Appel à la compétence physicienne : le rôle d'Oliver Lodge.

Alors professeur de physique de l'*University College* de Liverpool, Lodge avait prononcé à Montréal un discours sur le mode de fonctionnement des cellules voltaïques. Son objectif était d'attirer à nouveau l'attention sur l'opposition entre *chimisme* et *contactisme*. Il faisait remarquer que la controverse des années 1840-1850 n'avaient pas abouti à un consensus[598]. Dans la double optique de réamorcer le dynamisme de la *British Association* et de montrer sa capacité à défendre des idées nouvelles, il avait alors osé un coup audacieux. Il avait en effet choisi de mettre en doute l'interprétation de W. Thomson, véritable ponte de la science britannique et président de la section de physique (Section A) de l'association cette

[597] Armstrong (1886b), p.955.
[598] Lodge O. (1885), « On the Seat of the Electromotive Forces in the Voltaic Cell », *Report of the BAAS*, 54e meeting tenu en septembre 1884 à Montréal, p.464-528.

année-là[599]. Lodge considérait fausse l'idée répandue et défendue par W. Thomson que deux métaux qui ne se touchent pas et qui sont plongés dans l'air ou dans un liquide sont dotés de potentiels électriques. À la fin de sa présentation, deux heures durant, Lodge et Thomson s'étaient alors étrillés au sujet de la définition du potentiel électrique[600]. Malgré la fatigue, Lodge et Thomson avaient alors continué leur discussion en marge du meeting, plus sereinement, à bord d'un *steambot* naviguant sur le Saint-Laurent :

> « The Dust Lecture[601] was on the Friday, actually in the evening of the same day on which the seat of the E.M.F. had been discussed in Section A ; and the day was not over then, for the same night we all got on the steamer to travel on a B.A. excursion back to Quebec. Fitzgerald, and, I think, Silvanus Thompson, were there, and I remember that instead of going to bed early, we sat on a bench outside the cabins, and continued the discussion on the seat of the E.M.F. To our surprise a window behind us opened, and Sir William Thomson looked out, and joined in the discussion. He referred to the discussion in the section and presently said, "Good heavens, it was this morning !" »[602]

La nouvelle de la discussion animée entre les deux hommes avait probablement fait le tour du petit monde savant réuni à Montréal pendant les jours qui suivirent. Le grand bénéficiaire de cette courte controverse étant Oliver Lodge. Il est donc logique qu'Armstrong puisse voir en lui un allié idéal pour mener à bien son entreprise de reconquête de l'électrolyse par les britanniques. L'intérêt du professeur de Liverpool pour les piles électriques, sa capacité à synthétiser des idées très variées[603] ainsi que sa propension au dialogue et à la controverse sont autant d'éléments de sa personnalité qui incitent le chimiste de Londres à prendre contact avec lui. Il cherche alors à le convaincre de présenter un rapport sur l'électrolyse pour la section de chimie (Section B) du meeting d'Aberdeen. Mais leurs préoccupations de recherche divergent : l'un souhaite élucider le problème de la combinaison chimique ; l'autre celui de l'origine de l'électricité dans les piles. Ainsi, Lodge, qui ne se sent

[599] Root-Bernstein (1980), p.175-178.
[600] Lodge O. (1931), *Advancing Science, being personnal reminiscences of the British Association in the Nineteenth Century*, (Londres : Ernest Benn Limited), p.62. Lodge (1885), p.500.
[601] Lodge avait donné une deuxième conférence au sujet des impuretés dans l'air.
[602] Lodge (1931), p.67. George Francis Fitzgerald (1851-1901) est le professeur de *natural philosophy* du *Trinity College* de Dublin ; Silvanus Thompson (1851-1916) est le professeur de physique de l'*University College* de Bristol.
[603] À Montréal, Lodge a en effet dressé une liste de 24 propositions, orthodoxes ou non, concernant le siège de l'action électromotrice des piles électriques.

pas compétent dans le domaine de l'électrolyse, hésite d'abord à répondre favorablement à son collègue londonien[604].

En mai 1885, ayant dépassé son inquiétude, il s'est décidé à parler de l'électrolyse et interroge Armstrong sur l'organisation de la discussion qui suivra son discours. Les deux hommes cherchent la meilleure procédure pour réunir les sections A et B afin que leurs membres discutent d'un problème qu'ils perçoivent comme un pont entre les deux disciplines[605]. La stratégie à mettre en place semble bien complexe et dévoile la perception d'un hermétisme, pour Lodge et Armstrong, entre deux communautés dont les intérêts sont assez éloignés. Ayant délaissé l'électrochimie au profit des spécialisations organiques et électriques, les deux hommes pensent qu'ils ne peuvent pas appréhender le problème de l'électrolyse avec leurs seules compétences. Dans leur correspondance, l'identité disciplinaire est bien visible et les deux hommes envisagent d'en tirer profit pour animer la discussion : « Our points of view will be probably very different—but that is all the better. Physikers ought to go to yours, & Chemists ought to come to mine. »[606] Puis, évoquant, dans une analogie religieuse, la spécialisation face à la globalisation, Lodge avoue à Armstrong que l'électrolyse nécessite une multitude de compétences :

> « I have got on to the extent of an accumulation of a mass of materials & theories of which I must shoved some on one side—but some I hope will be useful. […] Monotheism is fascinating & does in Electrostatics all right-but in Electrolysis I never can manage with it. […] The things want looking at from all points of view & a few chemists but you will design to look at them. »[607]

Cette remarque démontre deux choses. D'abord, Lodge évolue dans un contexte qui distingue physique et chimie comme deux domaines indépendants. Ensuite, il ressent le besoin de s'attacher les compétences d'Armstrong.

La nouvelle de l'organisation de débats entre physiciens et chimistes se répand vite au sein des réseaux d'influence de Lodge et d'Armstrong qui parviennent à intéresser plusieurs

[604] Lodge O. (1886), « On Electrolysis », *Report of the BAAS*, 55e meeting tenu en septembre 1885 à Aberdeen, p.723.
[605] Lodge à Armstrong le 29 mai 1885. Fonds Armstrong (*Imperial College London Archives*), Armstrong Papers (2), C423.
[606] Lodge à Armstrong le 29 mai 1885. Fonds Armstrong (*Imperial College London Archives*), Armstrong Papers (2), C423.
[607] Lodge à Armstrong le 2 septembre 1885. Fonds Armstrong (*Imperial College London Archives*), Armstrong Papers (2), C427.

de leurs connaissances. Silvanus Thompson (1851-1916), le *principal* du *Finsbury Technical College*[608] et John Ambrose Fleming (1849-1945), le professeur de technologie électrique de l'*University College* de Londres[609], semblent particulièrement enthousiasmés par le projet :

> « I hope you will have a good time and will keep the ball rolling of making section meetings productive of better results in the way of further and more exhaustive discussions. […] Fleming is going to be with you : I think he's on the war path on electrolysis. So is Armstrong more sus. Has Sir W. Thomson given it yet? If not, shake your fist at him again: he must cave in. »[610]

Le vocabulaire guerrier employé montre le désir nourrit par la jeune génération de physiciens britanniques de s'émanciper de l'emprise de leurs aînés et de se confronter aux chimistes afin de faire valoir la pertinence de leur approche.

Lors du meeting qui se tient à Aberdeen le 14 septembre 1885 au matin, Lodge délivre un discours qu'il a sobrement intitulé « On electrolysis ». Lui qui pense ne pas être en mesure d'appréhender le sujet de manière optimale puisqu'il ne maîtrise pas parfaitement la chimie revendique l'avoir traité avec un regard de physicien : « my chemical knowledge being of a meagre and antiquated description, it is better worth you while that I should attempt reasonnably good physics than that I should perpetrate unreasonnably bad chemistry. »[611] Pourtant, le procès en incompétence qu'il s'intente s'avère sévère car, malgré le court temps de préparation qui lui a été imparti, il démontre une bonne maitrise des travaux qu'il évoque. Dans son discours, il expose la définition d'un électrolyte, les recherches sur la migration des ions, les lois quantitatives de l'électrolyse, le problème de la polarisation, le mécanisme de la conduction électrolytique et ajoute même quelques calculs personnels sur la différence de tension de décomposition entre les électrolytes et les diélectriques. Regrettant de ne pas avoir pu présenter tous les points de son discours, Lodge ajoute une série de suggestions de recherche au texte publié dans les *Reports* de la *British Association*[612]. Parmi celles-ci, trois vont s'avérer cruciales dans les années à venir : la loi d'Ohm est-elle parfaitement vraie dans

[608] Süsskind C. (1976), « Thompson, Silvanus Phillips », *DSB*, vol.13, p.356.
[609] Süsskind C. (1972), « Fleming, John Ambrose », *DSB*, vol.5, p.32-33.
[610] Silvanus P. Thompson à Lodge le 7 septembre 1885, Fonds Lodge (*UCL Archives*), MS Add 89/104/I.
[611] Lodge (1886), p.723.
[612] Lodge (1886), p.765-766.

les électrolytes ? ; Quelle part du courant est transportée par l'eau et quelle part l'est par le sel dissous ? ; Une sorte d'électrolyse est-elle possible à travers un espace d'air ?[613]

Le comité sur l'électrolyse de la *British Association* : promouvoir le dialogue entre disciplines.

Suite au meeting d'Aberdeen, la décision est alors prise de créer un comité spécial pour traiter de l'électrolyse, il se réunira tous les ans pendant les meetings de la *British Association*. Lodge encourage ses futurs membres, probablement tous présents pendant son discours, à communiquer des travaux sur le sujet entre les réunions du comité, cela lui permet d'y imprimer un dynamisme fort et de le faire exister toute l'année :

> « [I]f papers on fundamental or controversial topics were encouraged and definitely asked for in good time beforehand, workers might be encouraged to look up that particular subject specially, to read its literature, to make experiments on it perhaps, and generally to give it that careful thought without which discussions can neither be lively nor fruitful. »[614]

Pour constituer le comité, la stratégie employée par Lodge et Armstrong consiste à associer d'éminents chimistes et physiciens à ceux de la jeune génération. Le succès est au rendez-vous et, dès octobre 1885, Armstrong écrit son enthousiasme à Lodge :

> « The Comm. is so big that it will do no harm to make it bigger. Our object is to induce as many as possible to work & if we can get results by lumping together a lot of names, the method is a very simple and inexpensive one. »[615]

Avec les nombreux savants qui participent au comité, il bénéficie d'une image fédératrice. Par ailleurs la rencontre entre physiciens et chimistes est valorisée, elle est rendue institutionnelle et permettra de réunir ceux qui souhaitent attaquer les problèmes électrolytiques non-résolus que Lodge a listés dans son rapport[616]. Dans cette optique, le comité sera organisé de manière originale en réunissant les sections de physique et de chimie

[613] Lodge (1886), p.765-767 et p.771.
[614] Lodge (1885), p.464.
[615] Armstrong à Lodge le 16 octobre 1885, Fonds Lodge (*UCL Archives*), MS Add 89/7.
[616] Lodge (1886), p.765.

de la *British Association*. Une telle rencontre entre sections semble être tout à fait nouvelle[617]. Le nom complet choisi pour désigner le comité fait, lui-aussi, valoir l'association des deux disciplines, il s'intitulera : « Committee for the purpose of considering the subject of Electrolysis in its Physical and Chemical bearings ».

En septembre 1886, vingt-neuf physiciens et chimistes britanniques se retrouvent à Birmingham autour de Lodge et Armstrong, désignés secrétaires du comité [Annexe 15]. Ils ont été choisis pour des raisons diverses. Il y a d'abord les savants expérimentés qui apportent une caution d'autorité aux travaux du comité comme W. Thomson, Frankland, Lord Rayleigh (1842-1919) et John Hall Gladstone (1827-1902). L'association de W. Thomson au projet est logique car il est l'un des rares à avoir publié sur le sujet depuis les années 1850. C'est également le cas de Gladstone, le successeur de Faraday à la *Royal Institution* qui a travaillé sur le sujet dans les années 1870[618]. Quant à Rayleigh, il a donné un discours qui a interpellé Armstrong en 1884 dans lequel il avait déclaré son intérêt pour l'électrolyse[619]. Il y a ensuite les membres de la jeune génération. L'accointance de Lodge pour la physique maxwellienne l'incite à contacter les meilleurs spécialistes du domaine tels que Joseph John Thomson, Arthur Schuster (1851-1934), George Francis Fitzgerald (1851-1901), John Henry Poynting (1852-1914) et Joseph Larmor (1857-1942). La présence des deux premiers est importante pour tenter de résoudre la question d'une électrolyse dans l'air. En effet, ils cherchent à appliquer les théories et les concepts électrochimiques à l'étude de la décharge électrique dans les gaz (je développerai leurs travaux plus loin). Quelques chimistes du réseau londonien sont également présents comme William Ramsay (1852-1916).

Conformément aux souhaits formulés l'année précédente par les secrétaires, les membres du comité ont communiqué entre eux pendant l'année grâce à un soutien financier qui leur a permis d'imprimer et de faire circuler leurs travaux par voie postale[620]. Grâce à ce

[617] En 1932, Armstrong se souvient qu'il était le premier « to start sectional discussion & it was in order to get a proper discussion of the electrical side of chemical change ». Fonds Lodge (UCL Archives), MS Add 89/7.
[618] Voir par exemple Gladstone J. H. et Tribe A. (1875), « On the Replacement of Electro-positive by Electro-negative Metals in a Voltaic Cell », *PRS*, vol.24, p.47-51.
[619] Il y avait déclaré : « [F]rom the study of electrolysis we may expect to gain improved views as to the nature of the chemical reactions, and of the forces concerned in bringing them about. I am not qualified—I wish I were—to speak to you on recent progress in general chemistry. Perhaps my feelings towards a first love may blind me, but I cannot help thinking that the next great advance, of which we have already some foreshadowing, will come on this side. And if I might, without presumption, venture a word of recommendation, it would be in favour of a more minute study of the simpler chemical phenomena. ». Rayleigh, cité par Armstrong (1886b), p. 953.
[620] Lodge O. (1887a), « Report of the committee », *report of the BAAS*, 56^{e} meeting tenu en septembre 1886 à Birmingham, p.308.

système visiblement nouveau, Lodge et Armstrong ont centralisé en une année un nombre important de travaux provenant pour la majorité des îles britanniques mais aussi du continent européen et des États-Unis. Communiquer avec les étrangers est crucial pour la survie du comité sur l'électrolyse car la majorité de ses membres n'est pas particulièrement au fait de la manière dont le problème est traité sur le continent. Ainsi, sur les vingt-sept communications référencées dans les *Reports* en cette première année, quinze sont des productions étrangères. Leurs auteurs sont les Français Edmond Bouty (1846-1922) et Georges Foussereau, l'Allemand Kohlrausch, l'Américain Josiah Willard Gibbs (1839-1903) et le Suédois Svante Arrhenius. L'essentiel des débats du comité se cristallise autour des travaux de ce dernier. Sa théorie ionique, soutenue par un groupe très soudé fait en effet face à l'hostilité de quelques membres du comité.

Chapitre 10- Redéfinition du concept d'ion en Europe du Nord : de la synthèse d'Arrhenius à la fédération physico-chimiste.

Avant d'observer les réactions britanniques aux recherches d'Arrhenius, il est nécessaire d'en analyser la teneur. J'ai montré dans la deuxième partie de cette thèse que seule une poignée de savants germaniques a été en mesure de faire subsister le concept d'ion au milieu du siècle. Mais, si peu nombreux qu'ils soient, ces auteurs ont une notoriété importante. Avec les cautions internationales de Kohlrausch et d'Helmholtz, les ions attirent à nouveau l'attention hors d'Allemagne. Certains de leurs objets de recherche sont ainsi intégrés dans des villes universitaires plus périphériques telles qu'Uppsala, Amsterdam ou Riga. Là-bas, des approches originales du concept d'ion peuvent se développer. Moins prestigieuse que Berlin, Göttingen ou Würzburg, elles sont aussi moins soumises aux contraintes d'autorité.

1- Travaux expérimentaux d'Arrhenius sur les solutions diluées à Uppsala.

Depuis le début du siècle, le modèle savant germanique s'est peu à peu imposé en Scandinavie et contribue à la mutation des anciennes universités nordiques[621]. Dans ce contexte, un ouvrage aussi important que le *Leitfaden* de Kohlrausch ne peut être ignoré et les recherches de son auteur sont bien connues des savants suédois. À Uppsala, Arrhenius, un étudiant tout juste diplômé, souhaite alors approfondir un sujet qui lui semble particulièrement porteur : celui de la relation entre électricité et chimie. Mu par le défi que représente pour lui l'électrochimie et confronté à l'immobilisme de son professeur de chimie Per Teodor Cleve (1840-1905) face aux problèmes organiques, il pense pouvoir expliquer la combinaison chimique par des mesures de conductivité :

> « My own teacher in chemistry, Cleve of Uppsala, a very renowned chemist, had lectured on organic chemistry, and had always said cane sugar had the formula $C_{12}H_{20}O_{11}$, or some multiple of that, probably some very high multiple, and no one could solve that question he said. […] I thought, perhaps I can apply electrical methods in solving that question. It was often said, at that time, and is said even

[621] Charle (2004), p.66.

now, that electricity is the source of all phenomena, so that its application might solve all questions, and overcome all difficulties. »[622]

Après de brillantes études, l'ambition d'Arrhenius est alors d'étudier le sujet en poursuivant des recherches doctorales. Mais les relations qu'il entretient avec ses professeurs d'Uppsala ne sont pas idéales et leurs recherches sont bien éloignées de ses préoccupations[623]. Pendant ses études, Arrhenius avait par exemple souhaité faire des expériences de spectroscopie au laboratoire de son professeur de physique Robert Thalén (1827-1905) mais s'en était vu refuser l'accès sous le prétexte d'un manque de place. Thalén lui avait expliqué qu'il devait se concentrer sur sa véritable spécialité : la chimie et non la physique[624].

Se sentant confiné dans des traditions de recherche qu'il estime non stimulantes, Arrhenius décide de prendre contact avec des savants de la capitale. Il s'attache ainsi les bienveillances d'Erik Edlund (1819-1888) et de Sven Otto Pettersson (1848-1941), respectivement professeur de physique à l'académie des sciences et professeur de chimie à l'*Högskola*. Les deux hommes deviennent alors ses directeurs de thèse. À Stockholm, il trouve un contexte plus propice à diversifier les connaissances scientifiques qu'il a acquises jusqu'alors. Auprès d'Edlund d'abord, il acquiert une solide connaissance théorique et pratique de l'électricité, essentiellement influencée par l'électrodynamique. Cet ancien étudiant d'Helmholtz et de Weber connaît en effet très bien les travaux de référence en électrodynamique. Il publie très régulièrement dans les journaux français, britanniques et germaniques depuis les années 1850 et bénéficie d'une bonne réputation savante en Europe[625]. En 1873, Edlund avait notamment publié une théorie électrique dont il a probablement transmis les grandes lignes à Arrhenius. Elle se basait sur les travaux d'Ampère et de Weber, visait à assimiler l'électricité à l'éther et était associée à un formalisme mathématique très pointu. Il s'était également interrogé sur une possible application de sa théorie aux phénomènes chimiques[626]. Pettersson, quant à lui, travaille depuis la fin des années 1870 à établir les propriétés chimiques et physiques des terres rares. Il mesure les chaleurs de fusion, les densités, les masses atomiques et les oxydabilités des éléments afin d'établir les relations entre leurs propriétés physiques et chimiques[627]. Auprès de lui, Arrhenius découvre les

[622] Arrhenius en 1912, cité par Root-Bernstein (1980), p.34.
[623] Root-Bernstein (1980), p.28-31.
[624] Crawford (1996), p.48-49.
[625] Root-Bernstein (1980), p.38-39.
[626] Edlund (1873), « Sur la nature de l'électricité », *ACP*, vol.28, p.249-251.
[627] Root-Bernstein (1980), p.43-44.

travaux de Dmitri Mendeleïev (1834-1907) et de Cato Guldberg (1836-1902) et Peter Waage (1833-1900). Le jeune homme est donc supervisé par deux savants très compétents dans leurs domaines respectifs ce qui lui permet d'augmenter ses connaissances de l'électricité et de la chimie. Mais ses deux directeurs se prononcent rarement sur le travail électrochimique d'Arrhenius qui doit donc s'instruire dans la littérature spécialisée mise à sa disposition. En lisant les travaux récents de Kohlrausch et de Robert Lenz (1833-1903), un savant de Saint-Pétersbourg, il apprend que la variation de la conductivité avec la concentration n'est pas la même pour tous les acides[628]. Or, les résultats sont particulièrement hétérogènes pour les solutions très diluées. Arrhenius estime que le sujet n'a été traité que de façon très laconique par Kohlrausch et Lenz et, surtout, que les deux hommes n'ont pu établir la moindre loi générale reliant la concentration des solutions et leur conductibilité. Arrhenius saisit alors cette opportunité et décide d'approfondir le sujet.

Au laboratoire d'Edlund, Arrhenius entame en 1882 une série de mesures visant à déterminer la manière dont les solutions très diluées conduisent l'électricité. La source de courant alternatif qu'il emploie pour s'affranchir du phénomène de polarisation des électrodes est empruntée à son directeur de thèse. Ce dépolarisateur est un cylindre de bois sur les surfaces planes duquel sont fixées deux disques conducteurs *B* et *C*. Ceux-ci sont connectés à deux pièces métalliques *X* et *X'* qui font partie d'un axe autour duquel tourne le cylindre. Douze lamelles métalliques *m* et *m'* sont fixées sur chacun des disques *B* et *C*, elles sont disposées alternativement sur la surface circulaire du cylindre. L'appareil ainsi constitué peut donc fournir un courant alternatif lorsqu'il est mis en rotation[629] [Annexe 11-3]. Arrhenius n'utilise donc pas le dépolarisateur de Kohlrausch pourtant réputé très efficace et qu'il estime lui-même comme étant le plus indiqué dans la production des courants alternatifs. Plusieurs raisons ont motivé son choix de privilégier le dépolarisateur d'Edlund. Tout d'abord, Arrhenius est en contact récurrent avec son concepteur qui lui autorise l'accès à son laboratoire. Ensuite, l'appareil de Kohlrausch est couteux et sa confection est complexe. Plusieurs savants se plaignent d'ailleurs de ce problème, Lenz et Friedrich Ernst Dorn (1848-1916) par exemple n'ont pas pu se le procurer pour ces raisons et ont préféré utiliser des instruments plus simples mais un peu moins précis. Enfin, la prise en main de l'électrodynamomètre se fait très difficilement et les mesures à effectuer demandent une

[628] Arrhenius (1884a), « Recherches sur la Conductibilité galvanique des Electrolytes. Première Partie », *Bihang till Kungliga Vetenskaps-Akademiens Handlingar*, vol.8, n°13, p.5-6.
[629] Arrhenius (1884a), p.3-4.

technicité spécifique. L'utilisation d'un galvanomètre est bien plus aisée et est jugée plus pertinente pour les mesures de courants faibles. Arrhenius, qui ne consacre que dix-huit mois à ses recherches préfère donc se servir d'outils pratiques et faciles d'utilisation que d'outils perfectionnés même s'ils sont plus efficaces[630].

À l'aide de cet instrument, ce sont en tout quarante-sept composés dont Arrhenius mesure les propriétés de conduction. La méthode qu'il emploie pour établir la relation entre concentration et conductibilité est très particulière : il établit des rapports de dilution entre les solutions étudiées. Ainsi, dans la première série de mesures qu'il expose, il signale qu'il a déterminé les résistances de trois solutions d'acide chlorhydrique. La première est 5,82 fois plus concentrée que la seconde, elle-même 8,47 fois plus concentrée que la troisième. Arrhenius introduit ensuite un « exposant de dilution ». Il le désigne par la lettre *x* et le définit ainsi : « *Les x […] signifient la proportion dans laquelle la conductibilité d'une solution de sel diminue lorsqu'elle est diluée avec de l'eau à son volume double* ».[631] Les valeurs de *x* sont déterminées mathématiquement par la formule :

$$\log\log x = \log\log m - \log\log u + \log\log 2$$

Avec *m*, la proportion entre les conductivités de deux solutions du même sel et *u*, le rapport de dilution de ces deux solutions. L'équation posée signifie que, lorsque l'exposant de dilution est égal à 2, la conductivité est proportionnelle à la concentration ; en d'autres termes, si cet exposant n'est pas égal à 2, alors la solution considérée n'obéit pas à la loi de conduction de Kohlrausch[632]. Arrhenius obtient des résultats proches de 2 pour certains sels lorsqu'ils sont très dilués et qu'ils ne contiennent pas d'hydrates[633] ; mais pour certains autres, les valeurs sont trop éloignées de 2 pour qu'il considère la loi de Kohlrausch applicable[634]. Pour expliquer cette discordance, il fait ensuite valoir que la conductibilité moléculaire des

[630] Arrhenius (1884a), p.7-17.
[631] Arrhenius (1884a), p.26.
[632] Plus loin, il donne une explication chimique de son exposant de dilution qui était jusque-là très abstrait et associé à une définition purement mathématique. Il considère que lorsqu'il est supérieur à 2, c'est que des hydrates sont dissous dans la solution étudiée, s'il est inférieur, celles-ci contiennent des sels dissous. Arrhenius (1884a), p.52. Arrhenius a effectué une exposition schématique plus claire de sa méthode en 1903 [Annexes 12-3 et 12-4]. Arrhenius S. (1903), « Nobel Lecture: Development of the Theory of Electrolytic Dissociation », *[En ligne]*, consulté le 8 octobre 2013, p.48-51. URL : www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1903/arrhenius-lecture.html
[633] Lodge (1887c), p.360.
[634] Il est à noter que les dilutions opérées par Arrhenius ne sont jamais effectuées par doublement des volumes, elles sont déterminées a posteriori et donnent des taux de dilution très disparates. Un artifice mathématique lui permet d'effectuer une normalisation des résultats en mettant en regard les conductibilités de composés variés.

composés augmente avec la dilution. Ce résultat s'oppose en apparence avec ceux ayant montré l'augmentation de la résistance avec la dilution. Ils impliquent donc qu'à l'échelle moléculaire les sels sont plus aptes à conduire l'électricité lorsqu'ils sont sous l'influence d'un grand nombre de molécules d'eau. Pour Arrhenius, la diminution macroscopique de la conductibilité est donc uniquement due à la baisse du nombre de corps conducteurs même si ceux-ci sont plus aptes à conduire. Il note alors que les propriétés conductrices de certains composés sont assez semblables : « A l'égard de la grandeur de l'exposant de dilution, *il existe une analogie indubitable entre les substances congénères au point de vue chimique*. »[635] Il dresse donc une liste des substances dont il estime que la conductibilité confirme les ressemblances chimiques. Il rapproche entre eux les sels de potassium avec ceux de sodium et d'ammonium d'un même acide ; les composés de chlore avec ceux de brome et d'iode ; l'eau de chaux avec l'eau de baryte ; les acides sulfurique avec les acides phosphorique ; les sels des métaux lourds entre eux ; et les sels acides avec les mélanges des acides et des sels neutres. Il réalise donc de fait un rapprochement entre classifications électrolytique et chimique qui rompt avec la différenciation opérée une quarantaine d'années auparavant par Daniell et qui avait contribuée à une scission entre chimie organique et électrochimie.

La première partie de la thèse d'Arrhenius comporte une théorie simple du lien entre conductibilité et combinaison chimique, elle fait intervenir les ions[636]. Arrhenius l'établit sous la forme de treize conclusions. Dans un premier temps, pour montrer que la conductibilité est dépendante de la concentration en sel, il se place sous les autorités de Kohlrausch et de Hittorf. Du premier en particulier, il utilise la notion et emprunte la formule mathématique de conductivité[637]. Il s'accorde également avec lui sur le doute qu'il puisse exister une concordance de la loi de conductibilité avec les dilutions étendues. Il ajoute que si les solutions très diluées n'obéissent pas à la loi de conductibilité (Arrhenius parle de conductibilité là où Kohlrausch évoquait la conductivité), c'est que l'eau y joue un rôle majeur. Il pense donc que les molécules d'eau constituent un obstacle pour les ions dans leur « marche » en leur exerçant un frottement. Mais les ions qui, selon Hittorf et Kohlrausch, sont seuls capables de transmettre le courant, doivent également être les seuls soumis à ce

[635] Arrhenius (1884a), p.37. Les italiques sont d'Arrhenius.
[636] La thèse d'Arrhenius est publiée en langue française. Le traducteur emploie le terme « ione » dont la phonétique est la même que « Ion » et « Jon » employés par les germanophones. Cela démontre, une fois de plus, l'inexistence des ions dans la littérature savante francophone avant 1884.
[637] Arrhenius (1884a), p.46. Kohlrausch (1879), p.152 et p.170.

frottement. C'est donc que le volume d'eau n'a pas d'influence sur leur progression et que seule la concentration en ion est en jeu dans la conductibilité d'une solution[638]. Arrhenius rejette donc de fait, en se protégeant derrière l'autorité de Kohlrausch, une implication de l'eau dans la conductibilité, cette affirmation sera l'une des causes majeures des vives critiques qu'il recevra de la part d'Armstrong. Arrhenius partage par ailleurs l'opinion d'Hittorf selon laquelle le courant est distribué entre deux sels de façon proportionnelle à la conductibilité de l'un et de l'autre. Il en conclue que la conductibilité d'une solution de plusieurs sels est égale à la somme de leurs conductibilités s'ils étaient mis en solution indépendamment les uns des autres. Malgré tout, il souligne qu'une action chimique peut avoir lieu entre divers sels, ainsi il se prémunit des discordances éventuelles des résultats expérimentaux avec ses prévisions : « *Si, à l'atténuation d'une solution quelconque, la conductibilité ne varie pas proportionnellement à la quantité de l'électrolyte, il faut qu'une altération chimique se soit passée dans la solution par l'addition du dissolvant.* »[639]

Le Suédois s'intéresse également aux comportements résistifs des solutions étudiées et, toujours en se référant à Hittorf et Kohlrausch, il tente de décrire la nature du frottement qui serait la cause de la résistivité. Il imagine alors le mouvement possible des ions et la manière dont il est cédé aux particules environnantes. Pour lui, les ions sont doués de mouvements longitudinaux et rotatoires qui sont en partie transmis lorsqu'ils se trouvent au voisinage des molécules du dissolvant (Arrhenius ne parle pas de chocs, comme l'avait fait Clausius antérieurement). Dans une approche mécaniste et dynamique, Arrhenius développe alors l'une des idées majeures de sa thèse. Il dessine deux schémas comparatifs du mouvement d'une colonne continue de fluide *B* et de celui d'un ion seul *A* [Annexe 12-2]. La conséquence du mouvement longitudinal de *A* et de *B* sur les molécules environnantes est qu'ils sont mis en rotation. Or, leur différence de taille a des conséquences bien spécifiques sur les rotations. Lors du passage de *B*, un corps plus grand que les molécules environnantes, ces dernières tournent toutes dans le même sens ; par conséquent, une « sorte de frottement » est réalisé entre elles. Au contraire, un ion *A*, plus petit ou à peine plus grand que les molécules environnantes, ne fait tourner qu'une seule d'entre elles ; ainsi la rotation n'est pas autant freinée que dans le cas précédent. Arrhenius stipule alors que lors de l'augmentation de la concentration en ions, le modèle *A* devient obsolète et les phénomènes se rapprochent plutôt du modèle *B*. Ainsi, les ions d'une solution faiblement concentrée se déplacent plus aisément que ceux d'une solution très concentrée, la conductibilité des solutions diluées est

[638] Arrhenius (1884a), p.47.
[639] Arrhenius (1884a), p.48.

donc supérieure[640]. Cette vision mécaniste est accompagnée d'une opinion sur la taille des ions. Il ne se prononce pas quantitativement mais explique que l'hydrogène, qui pénètre facilement les diaphragmes, est de taille probablement très petite. Cela expliquerait donc la bonne conductibilité des acides qui ont l'hydrogène pour cation, en accord avec son hypothèse sur la résistivité supérieure des solutions contenant des corps plus volumineux. Arrhenius est donc en mesure d'affirmer que la conductibilité et la concentration ne sont pas proportionnelles car plus les solutions sont concentrés, plus les ions qui les constituent deviennent « compliqués »[641]. Par ailleurs, il pense que la mise en mouvement des ions volumineux est plus difficile, leur poids moléculaire fait qu'ils doivent être soumis à une plus forte intensité électrique. Il explique ainsi les résultats montrant une mauvaise conduction électrique des solutions alcooliques. La dernière conclusion qu'il donne est d'importance, il stipule qu'à une dilution extrême, tous les sels ont un degré identique de complexité. À ce stade, la théorie d'Arrhenius est une succession de conclusions tirées de ses observations expérimentales qui se nourrissent des travaux antérieurs d'Hittorf et de Kohlrausch. Pourtant, il semble que Pettersson ne s'en satisfasse pas entièrement. Il exige une théorie plus aboutie et lui conseille probablement la lecture de textes de référence.

2- Une théorie syncrétique.

Arrhenius et l'hypothèse de Clausius-Williamson.

D'une manière générale, l'esprit de la thèse d'Arrhenius est synthétique et démontre une considération de nombreux travaux. Root-Bernstein explique cela par la tradition savante spécifique à la Suède inculquant aux étudiants le travail par soi-même et induisant l'autodidactie[642]. Après la suggestion de Pettersson, Arrhenius prend connaissance de plusieurs textes historiques dans un traité sur l'électricité très répandu dans l'Europe savante germanophone : le *Galvanismus* de Wiedemann. Cet ouvrage, dont la première édition remonte à 1863, est l'un des rares à donner un panorama presque exhaustif des connaissances en électricité[643]. Il n'est véritablement concurrencé que par le *Treatise* de Maxwell et est privilégié en Europe du Nord. Coincée entre l'exposition des travaux d'Hittorf et de la théorie de Magnus, la seule page du *Galvanismus* traitant de la « théorie de Clausius » attire

[640] Arrhenius (1884a), p.55-56.

[641] Il prend l'exemple de l'iodure de cadmium CdI_2 qui, selon Hittorf, donne les ions $\frac{1}{2}Cd$ et I à faible concentration et $\frac{1}{2}Cd$ et $\frac{1}{2}(I_2+CdI_2)$ pour des solutions concentrées. Arrhenius (1884a), p.59.

[642] Root-Bernstein (1980), p.22-45.

[643] Darrigol (2000), p.166.

l'attention d'Arrhenius. Des quelques lignes traitant de cette hypothèse vieille d'une trentaine d'années, Arrhenius détecte un potentiel pour faire valoir sa théorie mécaniste de la conduction dans les électrolytes[644]. En lisant le mémoire original, le Suédois se convainc à la fois de sa pertinence et du fait que Williamson doive être associé aux idées qui y sont exposées. Dans la seconde partie de sa thèse, Arrhenius décide ainsi d'évoquer « l'hypothèse de Williamson et de Clausius ». Son utilisation du singulier démontre que, pour lui, les deux hommes ont formulé l'hypothèse. Dans une note de bas de page, il livre les raisons pour lesquelles il cite conjointement les deux noms :

> « Pour rendre au lecteur une idée de la probabilité de cette hypothèse, sur laquelle toute la théorie suivante est fondée, nous citons ce qui suit : Elle est la conséquence immédiate des principes posés par la théorie mécanique de la chaleur sur le mouvement moléculaire des fluides. Aussi, l'hypothèse a été énoncée par le représentant le plus éminent de cette théorie. Et la justesse de cette théorie est indubitable. […] L'hypothèse discutée a été trouvée, indépendamment l'un de l'autre, par deux savants des plus illustres, dont l'un chimiste, l'autre physicien, procédant par des voies complètement différentes. »[645]

Pour lui, la force de l'hypothèse repose donc explicitement sur le renom de ses deux auteurs, dont la simple évocation apporte une légitimité à sa théorie. Pour y ajouter du crédit, il insiste également sur le fait qu'elle a été formulée selon deux approches distinctes, respectivement issues de considérations physiques et chimiques.

Dans la suite de sa démonstration, Arrhenius s'attèle à étendre son interprétation de l'hypothèse de Clausius-Williamson. Il établit ainsi une conception originale de la propagation du courant dans les électrolytes en affirmant qu'il se produit un échange permanent d'ions entre les molécules. Ce mouvement de corps porteurs d'électricités contraires constitue donc un courant électrique intermoléculaire. Il suppose que, puisque ce sont les ions qui les provoquent, l'intensité de ces « courants circulaires » est dépendante de la température. Il parvient à confirmer cette idée en la faisant concorder avec des principes électrochimiques bien établis depuis Faraday. Il peut ainsi affirmer qu'un lien fort existe entre

[644] Wiedemann G. (1874), *Die Lehre von Galvanismus und Elektromagnetismus*, vol.1, (Braunschweig : F. Vieweg und sohn), p.625.
[645] Arrhenius S. (1884b), « Recherches sur la Conductibilité galvanique des Electrolytes. Deuxième Partie », *Bihang till Kungliga Vetenskaps-Akademiens Handlingar*, vol.8, n°14, p.6.

les courants électrolytiques et l'équilibre chimique des sels[646] [Annexe 12-1]. Tôt dans sa démonstration, Arrhenius fait remarquer que l'hypothèse de l'existence d'ions à l'état libre en solution peut être confrontée aux « objections vigoureuses » de la chimie. Comment est-il concevable, en effet, que le solvant ne réagisse pas avec les ions ?[647] Si le potassium se trouve à l'état libre en solution par exemple, alors il devrait réagir de façon spectaculaire avec l'eau, comme c'est le cas avec le potassium solide. Or, puisqu'une telle réaction n'est pas observée dans les électrolytes, il lui semble logique d'être prudent quant à l'évocation de potassium libre en solution. Pour contrer cet argument, il considère que les solutions accueillent deux types de molécules, les unes actives et les autres inactives dotées d'un « coefficient d'activité » *a* qu'il écrit $\frac{m}{m+n}$ avec *m* le nombre de molécules actives et *n* celui des molécules inactives. Selon lui, l'activité de l'eau (qui joue très souvent le rôle de solvant) est négligeable comparée à celle des électrolytes dissous (le soluté), il affirme ainsi que le coefficient d'activité est bien plus élevé pour les solutés que pour les solvants. Il pense donc que ceux-ci n'influent pas sur les phénomènes électrochimiques et il estime ainsi avoir résolu l'un des problèmes majeurs posés par l'hypothèse de Williamson et de Clausius[648].

La loi de Guldberg et Waage appliquée aux électrolytes.

Selon Arrhenius, une application importante de l'hypothèse de Clausius-Williamson est la possibilité qu'elle offre d'appliquer à l'électrochimie une loi d'équilibre proposée par Guldberg et Waage. Entre 1864 et 1879, deux professeurs de l'Université de Christiania, le mathématicien Guldberg et le chimiste Waage avaient trouvé un moyen d'exprimer l'équilibre chimique de façon mathématique[649]. La démarche de Guldberg et Waage visait à faire de la chimie une science exacte : « it is our opinion that nothing can so soon bring chemistry into the class of the truly exact science as just the researches with which this investigation deals. »[650] Ils prenaient alors position en faveur d'une approche newtonienne de l'affinité chimique et ne la considéraient donc pas comme la conséquence d'une action électrique. Ils avaient écrit une équation rendant compte de l'état final des équilibres et l'estimaient applicable aux réactions complètes et incomplètes. Ils avaient pensé, suivant Berthollet, qu'une réaction mettant en jeu deux composés *AB* et *CD* produit les composés *AC*, *AD*, *BC* et

[646] Arrhenius (1884b), p.8-19. Root-Bernstein (1980), p.81-83.
[647] Arrhenius (1884b), p.6.
[648] Arrhenius (1884b), p.31-32.
[649] Pettersson avait noué quelques relations savantes avec Guldberg qui lui fournissait des minéraux importants pour mener à bien ses recherches. Arrhenius, à qui la loi des deux Norvégiens n'avait pas été enseignée à Uppsala, n'en prend connaissance qu'à Stockholm. Root-Bernstein (1980), p.44.
[650] Guldberg et Waage en 1864, cités par Root-Bernstein (1980), p.88.

BD en des proportions spécifiques dépendant des affinités de chacun des corps entre eux. Ils pensaient, suivant Newton cette fois-ci, que la force qui permet aux corps d'interagir est directement liée à leurs masses. Ils avaient ainsi écrit quatre équations reliant la masse des corps et le nombre de molécules engagées dans la formation d'un nouveau composé :

$$a = (A - x)V$$
$$b = (B - x)V$$
$$c = (C - x)V$$
$$d = (D - x)V$$

Avec *a*, *b*, *c* et *d*, les masses des corps considérés ; *x*, le nombre de molécules qui forment un nouveau composé ; *V*, le volume de la solution considérée ; et *A*, *B*, *C* et *D*, les « masses actives » des corps (qui dépendent de leurs concentrations). Guldberg et Waage avaient ensuite déterminé que la force qui produit la réaction : $A + B = C + D$, est proportionnelle au produit *ab* des masses actives de *A* et de *B*. Ils avaient fait de même pour la réaction inverse vis-à-vis des masses actives de *C* et de *D*. Ils estimaient ensuite, qu'une fois l'équilibre établi, les forces qui produisent les réactions directe et inverse deviennent identiques. Après avoir introduit les « coefficients d'activité » *k* et *k'*, ils avaient alors écrit la relation suivante :

$$kab = k'cd$$

Arrhenius considère que la loi de Guldberg et Waage est compatible avec l'hypothèse de Clausius et Williamson. En effet, il pense que la formation des molécules actives et inactives par collision est analogue à un équilibre chimique entre les deux types de composés. Selon lui, en effet, de la même manière qu'*AB* et *CD* peuvent former *AC*, la réaction entre les ions et les molécules neutres peut produire de nouveaux ions. Les forces mécaniques régissant ces réactions s'égalisant à l'équilibre, il peut leur appliquer la loi de Guldberg et Waage. Il parvient ainsi à affirmer que les électrolytes obéissent aux mêmes principes physiques que les composés chimiques ordinaires. Pour lui, le coefficient d'activité est alors un nouveau moyen de mesurer l'affinité chimique (il considère qu'il lui est inversement proportionnel) et d'exprimer la capacité réactive d'un composé. Avec Arrhenius, les mesures de conductivité permettent donc de déterminer la force de combinaison des corps chimiques, il voit cette

méthode comme un complément de celles établies par Berthelot, Guldberg et Waage, Wilhelm Ostwald ou Julius Thomsen (1826-1909)[651].

La théorie d'Arrhenius est une synthèse de nombreuses connaissances éparses en électricité et en chimie[652]. Cela permet au Suédois de réconcilier deux visions de la chimie qui s'étaient peu à peu différenciées au XIX^{e} siècle :

> « Toutes ces propositions et toutes ces lois sont prises des parties les plus différentes de la science chimique ; mais comme la théorie concorde si bien avec la réalité dans ces divers points, il semble probable qu'elle doive le faire aussi dans les régions intermédiaires. »[653]

Avec Arrhenius, la chimie des électrolytes réintègre ainsi le cadre plus large de la chimie des affinités. Le Suédois réalise par la même occasion un rapprochement entre cette chimie et les idées thermodynamique de Clausius, Williamson et Guldberg et Waage. Son travail contribue ainsi à mettre en regard des méthodes qui s'étaient développées de manière indépendante les unes des autres. Il implique également une légitimation des investigations à la frontière des domaines dont se réclament les tenants de ces multiples champs scientifiques. En les réunissant, il parvient certes à élaborer une théorie complexe et très documentée de l'électrochimie, mais il s'expose aussi à des critiques provenant de tous bords.

3- Voyage d'Arrhenius. Rapprochements avec Ostwald et Kohlrausch.

C'est dans son université d'origine, à Uppsala, qu'Arrhenius rencontre les premières d'une longue série d'objections. Le 26 mai 1884, il doit y soutenir ses travaux de thèse. Tout d'abord, ses anciens professeurs Cleve et Thalén ont développé un mépris envers sa personne

[651] Taux de réaction, réfraction optique, analyse volumétrique, chaleur de formation et de décomposition… Root-Bernstein (1980), p.99. Arrhenius (1884b), p.67-78.

[652] Lorsqu'il rédige sa partie théorique, Arrhenius prend le soin d'étudier attentivement les traités de chimie et d'électricité de référence. Il lit le *Galvanismus* de Wiedemann, le *Treatise* de Maxwell, le *Modernen Theorien der Chemie* de Lothar Meyer et l'*Essai* de Berthelot. Les références pour ces deux derniers ouvrages sont : Berthelot M. (1879), *Essai de mécanique chimique*, vol.2, (Paris : Dunod) et Meyer L. (1883), *Modernen Theorien der Chemie*, (Breslau : Maruschke & Berendt). Une traduction anglaise est Meyer L. (1888), *Modern Theories of Chemistry*, (Londres : Longmans, Green and Co). De Meyer, il emprunte l'interprétation de la loi de Guldberg et Waage. Arrhenius (1884b), p.87 (note). De sa lecture de Wiedemann, il tire l'hypothèse de Clausius-Williamson. Arrhenius (1884b), p.6. De Maxwell il cite le principe d'incompressibilité de l'électricité pour assoir l'idée des courants circulaires. Arrhenius (1884b), p.8. Enfin, il s'accorde avec l'analogie entre dissociation chimique et vaporisation des liquides que Berthelot expose dans son *Essai*. Arrhenius (1884b), p.76.

[653] Arrhenius (1884b), p.88.

et ses recherches[654]. Ensuite, le 26 mai 1884, lors de sa soutenance, sa thèse est confrontée à une forte opposition. Elle est reçue avec la mention *non sine laude approbatur*, cela signifie qu'il ne peut prétendre au titre de *docent* et qu'aucune perspective universitaire ne lui est permise dans son pays[655]. Arrhenius, qui souhaite poursuivre une carrière savante, cherche alors du soutien à l'étranger. Il décide de faire parvenir une copie de sa thèse à ceux qu'il pense capable d'en reconnaître la valeur. Puisqu'il a largement cité Clausius, Ostwald, Thomsen et Lothar Meyer (1830-1895), il leur envoie à chacun une copie du manuscrit pendant l'été 1884[656]. Si Clausius, Meyer et Thomsen ne s'y intéresse pas particulièrement, Ostwald est très intrigué par le travail.

Depuis sa formation à Dorpat dans les années 1870, ce chimiste balte s'intéresse à une multitude de sujets autres que scientifiques. L'histoire des sciences, par exemple, lui tient particulièrement à cœur et lui permet de développer depuis longtemps son esprit critique. Dès 1876, il soutenait que la théorie dualistique de Berzelius était démodée et que la chimie moderne devait être reformulée. Plus tard, dans le cadre de ses recherches doctorales, il développait un intérêt pour l'électrochimie. En 1884, Ostwald est professeur de chimie au *Polytechnikum* de Riga depuis trois ans. Il y travaille à déterminer la réactivité de divers acides en étudiant les vitesses des réactions dans lesquelles ils sont impliqués. Dans ce cadre, il prend connaissance de la loi de Guldberg et Waage et parvient à lui faire concorder ses résultats. Lorsqu'il prend connaissance des travaux d'Arrhenius, il commence tout juste des expériences de mesure des affinités par la conductivité[657]. Ostwald, pourtant bien rompu aux théories citées dans la thèse, a de grandes difficultés à la comprendre :

> « I received […] on the same day, a bad toothache, a pretty little daughter, and a paper from Svante Arrhenius entitled 'Studies on the Conductivity of Electrolytes.' That was too much to handle all at once and I had a feverish night with bad dreams. I was soon rid of the toothache and the daughter caused few problems… But the paper made my head ache and gave me more than one restless night, which was a great rarity for me. What I found therein deviated so far from

[654] Root-Bernstein (1980), p.108-109. Crawford (1996), p.43.

[655] Crawford (1996), p.41-43. Quelques mois plus tard, dans un rapport sur la thèse parue à la *Nordisk revy*, Petterrsson exprimera ses regrets quant à la sévérité du jury : « The faculty has awarded the mark non sine to this dissertation. This is a very cautious but unfortunate choice. […] There are chapters in Arrhenius's dissertation (for instance, the discovery of the relation between conductivity and reaction rates) that alone are worth just about all the section can offer in the way of marks. » Petterrsson en 1884, cité par Crawford (1996), p.60.

[656] Root-Bernstein (1980), p.130.

[657] Crawford (1996), p.50. Root-Bernstein (1980), p.136-142.

the usual and well-known that my first inclination was to treat the whole as nonsense. »[658]

Ostwald finit par se convaincre de la pertinence du traitement de l'affinité effectué par Arrhenius. Les connexions fortes établies par le Suédois entre la combinaison chimique et la conductivité électrique séduisent en effet ses propres convictions. Sa première réponse est encourageante et marque le début d'une relation épistolaire au cours de laquelle les deux hommes échangent bon nombre de leurs résultats expérimentaux. Enthousiasmé, il n'hésite pas à affirmer que la thèse est la « most important to have been published regarding the theory of affinity. »[659] Ostwald devient ainsi rapidement le principal soutien d'Arrhenius. Au cours de discussions avec Cleve, il parvient par exemple à convaincre les autorités universitaires à délivrer le titre de *docent* à Arrhenius en novembre 1884 dans un domaine nouveau, la chimie physique[660].

Fort de ce soutien, Arrhenius prévoit alors de voyager un an à travers l'Europe pour rencontrer Ostwald et participer au *Naturforscherversammlung*, un meeting important qui doit avoir lieu à Magdebourg[661]. Mais, anticipant la venue d'Arrhenius, le Balte se rend de lui-même à Uppsala en août 1884. Il en profite pour rencontrer Cleve, Pettersson, Edlund, Gulberg et Waage. Il sympathise rapidement avec son jeune correspondant et les deux hommes décident de se rendre ensemble à Magdebourg. Introduit par Ostwald, le Suédois peut y exposer ses recherches devant une audience principalement composée de chimistes allemands. Il y défend notamment l'hypothèse de Clausius-Williamson qui fait déjà face à quelques critiques[662]. Bénéficiant d'un début d'intégration dans la communauté chimiste germanique, Arrhenius confirme son désir de poursuivre ses recherches à l'étranger, il y évoluera dans de meilleures conditions morales et matérielles. À la fin de l'année 1885, après l'obtention d'une bourse de voyage, il prévoit de se rendre chez Ostwald à Riga pour effectuer des mesures précises de conductivité, chez Jacobus van 't Hoff (1852-1911) à Amsterdam pour discuter de l'application de principes thermodynamiques à la chimie, et chez

[658] Ostwald en 1926, cité par Root-Bernstein (1980), p.144.
[659] Ostwald en 1884, cité par Crawford (1996), p.51.
[660] Crawford (1996), p.59-60.
[661] Crawford (1996), p.52. Il est organisé tous les six mois depuis 1822 par la *Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärtze*. Voir l'historique réalisé par Von Engelhardt D. (2007), « Die Geschichte der GDNÄ », *[En ligne]*, dernière modification en 2007, consulté le 8 octobre 2013. URL : www.gdnae.de/media/pdf/Website_Geschichte.pdf
[662] Face à Hans Jahn (1853-1906) notamment, il avait défendu la maîtrise conjointe de la physique et de la chimie pour comprendre l'hypothèse de Clausius-Williamson. Root-Bernstein (1980), p.120-128. Voir également Crawford (1996), p.54-55.

Kohlrausch, désormais installé à Würzburg, pour améliorer ses compétences expérimentales[663].

Avril 1886 marque le début du voyage d'Arrhenius. Au laboratoire de Riga, il entame des mesures de conductivité avec du matériel perfectionné. Ostwald travaille en effet avec un nouvel appareil inventé par Kohlrausch. Il permet de calibrer une résistance variable avec celle de l'électrolyte à étudier grâce au son émis par un téléphone. Les mesures qu'il permet sont bien plus aisées que celles réalisées auparavant avec le dépolarisateur de Kohlrausch. Arrhenius peut ainsi collecter des données à un rythme soutenu[664]. Quatre mois durant, il mesure les conductivités d'une grande quantité de composés, électrolytes ou non. Il se rend ensuite à Berlin pour assister à la nouvelle *Naturforscherversammlung*. Il n'y donne aucune conférence mais y rencontre Kohlrausch pendant un long moment en prévision de sa future venue à Würzburg. Il reste à Berlin tout le mois d'octobre et en profite pour aller écouter Helmholtz à une réunion de la société de physique de la ville. Le 1er novembre 1886, à la rentrée, Arrhenius est alors accueilli à Würzburg, au sein de l'institut fondé par Kohlrausch. L'objectif pour lui est d'étudier diverses propriétés moléculaires comme la diffusion, la capillarité et la conduction thermique en les reliant à leurs propriétés conductrices. L'émulation avec certains Britanniques l'incite également à étudier la conductivité dans les gaz[665], il en publiera les résultats plus tard. Arrhenius trouve en Kohlrausch un interlocuteur particulièrement intéressé par ses travaux ainsi qu'un parrain prestigieux. Déjà en 1885, dans un article sur la conductivité des électrolytes, l'Allemand avait exposé ses propres mesures réalisées sur des solutions très diluées. Bien que critique envers les méthodes expérimentales d'Arrhenius, il avait soutenu avec ferveur ses interprétations théoriques[666]. Plus tard, il exprime son adhésion aux idées du Suédois dans un courrier adressé à Lodge :

> « Arrhenius, who through the introduction and consequent treatment of the conception of 'activity' in connection with Clausius's theory, has given us so important a point of view that his meaning must be carefully considered ; especially do I regard as a decided advance the light which has been thrown by his

[663] Crawford (1996), p.60-61.
[664] Root-Bernstein (1980), p.153-156.
[665] Crawford (1996), p.65-66.
[666] Crawford (1996), p.55-56.

and Ostwald's memoirs upon a hitherto theoretically dark group of bodies, viz., the bodies called by me, 'conductors of the lower order.' »[667]

Un réseau commence donc à se constituer autour d'Arrhenius. Le renom de Kohlrausch et le dynamisme d'Ostwald contribuent à attirer l'attention sur les conceptions ioniques du Suédois. À Würzburg, Arrhenius fait également la rencontre d'un jeune Prussien nommé Walther Nernst (1864-1941) avec qui il noue rapidement des relations amicales. À la fermeture du laboratoire de Kohlrausch au printemps 1887, les deux jeunes gens se rendent ensemble à Graz, au laboratoire de Ludwig Boltzmann (1844-1906). La destination n'est pas choisie par hasard, Nernst y a en effet déjà travaillé et a particulièrement apprécié les interprétations atomistiques du professeur autrichien[668]. Là-bas, Arrhenius prend connaissance des travaux de François-Marie Raoult (1830-1901), le professeur de chimie de Grenoble, sur l'abaissement du point de congélation et travaille sur les substances photochimiques[669]. En 1888, suite à ses contacts avec van 't Hoff, il passe six mois de l'année entre Amsterdam (là où réside le Néerlandais) et Leipzig (là où Ostwald vient d'obtenir une chaire de chimie physique)[670].

Les savants qui constitutent le réseau qui se forme autour d'Ostwald et d'Arrhenius ne sont pas considérés comme des physiciens et n'ont pas de légitimité auprès de certains d'entre eux[671]. N'hésitant pas à faire concorder leurs résultats d'expérience aux principes physiques, en les y forçant parfois, ils s'attirent aussi les foudres de certains chimistes[672]. Le petit groupe ressent alors le besoin de se fédérer institutionnellement face aux journaux savants puissants. En positionnant leur démarche comme une alternative à la science exposée dans les *Annalen*, ils s'attirent alors quelques antipathies.

[667] Kohlrausch F. (1887), « Professor Kohlrausch has favoured the Committee with the following letter », *Report of the BAAS*, 56e meeting tenu à Birmingham en septembre 1886, p.343. La lettre est datée du 6 janvier 1887.
[668] Crawford (1996), p.67.
[669] Crawford (1996), p.77.
[670] Crawford (1996), p.82.
[671] Servos J. W. (1990), *Physical chemistry from Ostwald to Pauling*, (Princeton : Princeton University Press), p.44.
[672] Servos (1990), p.42. Servos précise, il est important de le noter, qu'ils ne sont pas pour autant des réductionnistes. Leur attachement à la physique sert les problèmes chimiques et la physique ne supplante jamais la chimie : « they did not imagine that chemistry would become an annex to physics. »

4- Fédération institutionnelle : le *Zeitschrif für Physikalische Chemie*.

Ostwald est un fin connaisseur de la philosophie d'Auguste Comte et adhère à ses principes positivistes[673]. Il croit notamment en une hiérarchie des sciences et en leur capacité d'évolution selon une marche bien précise. En 1887, il définit trois étapes successives du développement d'une science : la découverte et la description des phénomènes ; leur classification ; et la détermination des lois qui les régissent. Selon lui, la chimie n'en est qu'au second stade de son évolution et, pour atteindre le niveau suivant, elle doit emprunter les méthodes d'une autre science plus aboutie : la physique. D'autre part, la division des domaines organiques et inorganiques de la chimie le gène car il conçoit la nature comme un tout. Il pense que son unité doit être révélée par une unité de la science. Pour accomplir l'objectif d'une réunification entre les sciences physiques et chimiques, il considère que la chimie doit se concentrer sur la compréhension des réactions et non sur la détermination des propriétés des espèces chimiques[674]. En Allemagne, le contexte est favorable à une telle approche. Des savants influents commencent en effet à ressentir le besoin de rapprocher les disciplines. Ainsi, Meyer stipule que l'électrochimie doit réunir la physique et la chimie pour avancer[675]. Wiedemann également fait valoir ce rapprochement pour assurer la pérennité des deux chaires de chimie de la faculté philosophique de Leipzig en 1869. Le document, archivé dans les dossiers de Wiedemann (on ignore s'il l'a lui-même écrit), est marqué par un désir de son auteur de ne pas céder à la séparation des branches de la science. Celui-ci se plaint d'une tendance à la spécialisation et cite plusieurs savants[676] qui s'efforcent de maintenir le lien entre la physique et la chimie par leurs recherches qui « fill the chasm between chemistry and physics and gradually […] fuse those two areas into one higher and more general science, which equally profits by the treasures collected in the one as in the other area. »[677] L'intention est politique, l'argument philosophique. Pour sauvegarder une chaire il faut faire valoir sa pertinence auprès des instances dirigeantes et, visiblement, l'unité de la science est un outil rhétorique efficace pour parvenir à ces fins. Une chaire d'un genre nouveau voit ainsi le jour à Leipzig, elle prend le nom de chimie physique et Wiedemann en devient le premier titulaire

[673] Il lui consacrera d'ailleurs une biographie. Ostwald W. (1914), *Auguste Comte. Der Mann und sein Werk*, (Leipzig : Verlag Unesma G. M. B. H.)
[674] Servos (1990), p.4.
[675] Meyer (1888), p.xv-xvi.
[676] Il évoque Clausius, Frankland, Berthelot, Gustav Kirchhoff (1824-1887), Robert Wilhelm Bunsen (1811-1899), Hermann Kopp (1817-1892), Thomas Graham (1805-1869) et Henri Sainte-Claire Deville (1818-1881).
[677] Jungnickel et McCormmach (1986), vol.1, p.302.

en 1871[678]. Devenu directeur des *Annalen* au décès de Poggendorff en 1877, Wiedemann jouit désormais d'une position dominante dans l'édition savante germanophone. Malgré son inclination pour le rapprochement des sciences, il voit d'un mauvais œil les travaux d'Arrhenius. Il est très critique envers trois points en particulier : son utilisation du dépolarisateur d'Edlund, son idée de courant circulaire et son emploi de l'hypothèse de Clausius-Williamson[679]. L'exposition des recherches du groupe fédéré autour d'Arrhenius devient alors très difficile au sein des *Annalen*.

Face à cette adversité, et pour promouvoir une chimie qu'il estime moins conservatrice que celle qui s'affiche dans les pages du journal de Wiedemann, Ostwald décide de créer un nouvel organe de publication dédié à la chimie physique. Cette décision politique forte permet l'identification des physico-chimistes et autorise l'exposition confortable de leurs méthodes et leurs théories. À la fin de l'année 1886, Ostwald cherche à réunir les travaux éparpillés de ceux qui peuvent potentiellement se réclamer de la discipline chimie physique, Wiedemann, qui a exprimé sa frustration face à cette concurrence[680], n'est pas sollicité. Ostwald s'entend avec van 't Hoff pour associer leurs noms en couverture de la nouvelle revue : le *Zeitschrift für Physikalische Chemie*[681]. Dès lors, l'image développée par ces savants est celle d'un dialogue nécessaire entre deux disciplines que le temps a scindé. Dans le premier numéro publié en 1887, Ostwald définit la chimie physique comme l'avait fait Emil du Bois-Reymond (1818-1896) cinq ans auparavant en l'opposant à la chimie traditionnelle : « In contrast with modern chemistry we can call physical chemistry the chemistry of the future »[682]. Pour opérer le changement de la chimie, Ostwald pense que l'implication de méthodes physiques est nécessaire. Il souhaite que les méthodes de la cristallographie, de la polarisation de la lumière, de l'analyse spectrale, de la théorie cinétique des gaz, de l'électrochimie et de la diffusion soient appliquées à la chimie.

Le nombre de collaborateurs du *Zeitschrift* révèle le dynamisme de la tendance unificatrice en Europe autant que la force de persuasion d'Ostwald, van 't Hoff et Arrhenius. Le journal fédère une communauté de savants provenant de territoires européens très variés malgré l'emploi exclusif de la langue allemande. Tous les membres du comité de rédaction

[678] Körber H.-G. (1976), « Wiedemann, Gustav Heinrich », *DSB*, vol.14, p.329.
[679] Wiedemann G. (1885), « Svante Arrhenius. Untersuchungen über die galvanische Leitungsfähigkeit der Electrolyten », *Beiblätter zu den AP*, vol.9, p.438. Crawford (1996), p.56.
[680] Crawford (1996), p.102.
[681] Root-Bernstein (1980), p.355-356.
[682] Du Bois-Reymond en 1882, cité par Ostwald (1887c), « An die Leser », *ZPC*, vol.1, p.1-2. Traduit de l'allemand par Root-Bernstein (1980), p.365.

sont connus d'Ostwald, de van 't Hoff ou d'Arrhenius[683] [Annexe 14]. Quarante auteurs contribuent au journal en 1887, année de sa première parution et la moitié des articles sont rédigés par des savants en contact direct avec le Balte, le Hollandais ou le Suédois[684]. La grande majorité des auteurs impliqués est diplomée en chimie et publie presque exclusivement au *Zeitschrift*[685]. Servos résume bien le modèle économique qui régit les premières années du *Zeitschrift* :

> « [P]hysico-chemical research up until 1887 was replete with inefficiencies in the communication and evaluation of data and ideas. Ostwald made a market in that information. The journal he organized […] became the showcase for research in physical chemistry from its inception in 1887 until its international character was destroyed by the war. »[686]

La fédération sous la bannière de la chimie physique opérée par les ionistes révèle le positionnement ambigu de savants qui ne savent pas où est leur place et qui décident de se la construire eux-mêmes. Car, malgré des discours universalistes, les physico-chimistes sont confrontés au contexte de la spécialisation que l'augmentation du nombre des savants rend inexorable. Face aux critiques, ils se sont repliés sur eux-mêmes et ont rendu officielle une nouvelle discipline, elle-même très spécialisée. Elle fait valoir ses idéaux unificateurs tout en cherchant à résoudre des problèmes très précis nécessitant une formation spécifique.

Root-Bernstein refuse d'impliquer les ions dans le processus de fédération autour du *Zeitschrift*[687]. Je pense, au contraire, qu'ils sont vus par les physico-chimistes comme des objets de recherche permettant de rétablir l'unité de la science. Les savants impliqués dans la fondation du journal mènent leurs recherches en travaillant à déterminer les causes ioniques de phénomènes variés. Pour eux, les ions possèdent des caractéristiques électriques, thermodynamiques, mécaniques et combinatoires qui sont autant de passerelles possibles entre physique et chimie. Les deux domaines sont réunis dans la nature, ils doivent l'être aussi dans les institutions. Pour bien cerner ces aspects, il est crucial d'analyser les détails de certains travaux exposés au *Zeitschrift*. C'est ce que je me propose de faire dans le chapitre suivant.

[683] Root-Bernstein (1980), p.358-360.
[684] Root-Bernstein (1980), p.360-362.
[685] Root-Bernstein (1980), p.362.
[686] Servos (1990), p.47.
[687] Root-Bernstein (1980), p.364.

Chapitre 11- La dissociation ionique : un choc de cultures.

Il existe des discordances dans les récits historiques de la formulation de la théorie de la dissociation ionique. Pour les uns, Arrhenius la postule en 1884, pour les autres elle date de 1887[688]. Afin d'analyser l'histoire qu'Arrhenius a bien voulu raconter de la formulation de sa théorie, Crawford a développé une étude critique très pertinente de la manière dont il défend le texte de sa thèse bien des années après l'échec de sa soutenance[689]. Elle a remarqué qu'il argue régulièrement que la théorie de la dissociation était présente dans le texte de sa thèse publiée en 1884. Elle a souligné qu'Ostwald et Arrhenius ne discutent pas de dissociation pendant le séjour du Suédois à Riga (il y réside d'avril à septembre 1886)[690]. Il est logique de penser que, pour comprendre la grande différence entre les textes de 1884 et de 1887, il faille étudier en détails les évènements intermédiaires. Suivant ce principe, la plupart de ceux qui se sont intéressés à la question ont cru voir en van 't Hoff le déclencheur de l'idée de dissociation chez Arrhenius. En effet, à la fin de février 1887, ce dernier reçoit un mémoire du Hollandais développant une analogie entre les gaz et les liquides, il s'en enthousiasme puis il lui confie qu'il lui a inspiré la dissociation[691]. Dans les lignes suivantes, je montrerai que les causes profondes sont en fait contextuelles et issues d'un mélange culturel entre les ionistes et les membres du comité sur l'électrolyse.

1- Émulation entre ionistes et maxwelliens : l'hypothèse de Clausius-Williamson et la dissociation moléculaire.

Arthur Schuster et l'analogie entre électrolyse et conduction dans les gaz.

Parmi les perspectives de recherche que Lodge avait proposées en 1886, celle d'un rapprochement entre conduction électrolytique et décharge dans les gaz n'avait pas émergé par hasard. Franz Arthur Friedrich Schuster (1851-1934), un savant très dynamique au sein de la *British Association*, menait des recherches dans ce sens et les exposait à la section de physique[692]. Né à Francfort en 1851, Schuster s'était installé à Manchester en 1870, où ses

[688] Voir l'étude historiographique de Crawford (1996), p.44-48.
[689] Crawford (1996), p.44.
[690] Cité par Crawford (1996), p.64.
[691] Crawford (1996), p.72-74, voir aussi note 46 p.264.
[692] Schuster A. (1885), « On the Influence of Magnetism on the Discharge of Electricity through Gases », *Report of the BAAS*, 54e meeting tenu en septembre 1884 à Montréal, p.633 (Référence seulement). Il s'agit probablement de l'approfondissement d'un point de sa *Bakerian Lecture* donnée le 19 juin devant la *Royal*

parents étaient propriétaires d'une firme textile. Là-bas, il avait intégré l'*Owens College* pour y suivre des cours de physique. Peu après, sous l'insistance de Roscoe, Schuster se rendait à Heidelberg pour préparer un doctorat auprès de Gustav Kirchhoff (1824-1887) et Robert Wilhelm Bunsen (1811-1899)[693]. Le contexte de valorisation de la science expérimentale, attisé par la parution du *Leitfaden* de Kohlrausch, lui avait permis de développer de bonnes compétences pratiques :

> « In Germany, the first edition of Kohlrausch's text-book appeared in 1869, and the practice of laboratory training in our present sense, spread slowly but steadily through all Universities. Kirchhoff, at Heidelberg, attached great importance to a carefully prepared scheme of observation accurately carried out. Once a week he gave a lecture explaining the principle of some experiment and the methods of calculation. »[694]

Schuster validait son doctorat en 1873 et, après un court retour à Manchester où il occupa un poste de démonstrateur en physique expérimentale, il se rendit à nouveau en Allemagne. À Göttingen d'abord, il travaillait avec Weber sur la vérification de la loi d'Ohm à l'aide des courants alternatifs. Puis, à Berlin, il intégrait le laboratoire d'Helmholtz où il fut marqué par l'importance des infrastructures et par la mainmise exercée par son directeur[695]. Schuster possède donc, à son retour en Angleterre en 1874, une double culture qui influencera ses travaux.

Pendant son premier séjour à Manchester, avant même d'être titulaire d'un doctorat, Schuster avait bénéficié de deux publications. Il y avait pris position pour Anders Angström (1814-1874) dans une controverse qui opposait alors le physicien suédois à Adolph Wüllner (1835-1908). Depuis la fin des années 1860, les deux hommes étaient en effet en désaccord au sujet de l'observation par Wüllner de spectres multiples produits par un même gaz ; pour Angström, la présence d'impuretés devait être la cause de cette variété. Dans son premier article publié en 1872, Schuster prenait position pour ce dernier en affirmant que l'azote pur ne peut présenter qu'un seul spectre. Il affirmait que, par conséquent, les résultats

---

Society. Schuster (1884), « Bakerian Lecture. Experiments on the Discharge of Electricity through Gases. Sketch of a Theory », *PRS*, vol.37, p.317-339.

[693] Il est important de noter que Kirchhoff forme une grande quantité de jeunes savants venus de nombreux pays pendant son séjour à Heidelberg de 1854 à 1874. Jungnickel et McCormmach (1986), vol.1, p.290-294.

[694] Schuster (1911), p.13.

[695] Schuster (1911), p.16.

de Wüllner devaient être dus à la présence de divers oxydes d'azote dans les échantillons étudiés. Pour Schuster, la décharge électrique était donc le déclencheur d'une réaction d'oxydation entre l'azote et l'air présent sous forme de traces dans le tube à décharge[696]. Dans un second article, le physicien germano-britannique expliquait la variété des spectres de l'hydrogène par la présence d'impuretés de deux types : des sulfures et des composés de carbone et d'hydrogène[697].

Les recherches qu'il menait ensuite portaient sur une anomalie de la loi d'Ohm. Certaines mesures de conductivité montraient en effet la diminution de la résistance d'un fil électrique avec l'augmentation du courant[698]. En faisant part de ses interrogations à la *British Association* en août 1874, il attira alors l'attention de Maxwell. Avec lui, il créa un comité dont l'objectif était de tester expérimentalement la validité de la loi d'Ohm[699]. Sa collaboration avec Maxwell permettait ainsi à Schuster d'être accueilli à Cambridge, dans son nouveau laboratoire, le *Cavendish Laboratory*[700]. Schuster a été marqué par le *Treatise* dont il a enseigné les principes à ses étudiants de Manchester durant l'année 1875-76. Il considère qu'avant sa publication l'étude de l'électricité par les britanniques se concentre trop sur des considérations mathématiques, négligeant les aspects physiques des phénomènes. Il perçoit l'approche de Maxwell comme un retour à la *natural philosophy* et le considère même comme un élément de rupture vis-à-vis de la tradition mathématique britannique[701]. Installé à Cambridge, Schuster reprenait ses recherches spectroscopiques et adhérait à l'hypothèse de Norman Lockyer (1836-1920) consistant à expliquer la variété des spectres pour une même substance par la variété de ses états moléculaires. En effet, Lockyer avait imaginé que dans un gaz des dissociations moléculaires se produisent et que leur nombre dépend de la température.

---

[696] Cet instrument de visualisation des spectres caractéristiques des corps gazeux est analogue à une cellule d'électrolyse. Il s'agit d'une ampoule de verre de forme cylindrique dans laquelle est introduit une très faible quantité du gaz à étudier. À chacune des extrémités du tube se trouve un élément métallique, désigné comme une cathode et une anode. La différence de potentiel qui s'exerce entre les électrodes provoque une variété d'intensité lumineuse (des zones sombres et des zones plus ou moins bleutées) qui dépend de la nature du gaz. Darrigol (1998), p.10-15.

[697] Feffer S. M. (1989), « Arthur Shuster, J.J. Thomson, and the discovery of the electron », *HSPS*, vol.20, n°1, p.34-35. Pour une étude complète de l'histoire de la spectroscopie, voir Hentschel K. (2002), *Mapping the Spectrum*, (Oxford : Oxford University Press).

[698] Feffer (1989), p.36.

[699] Maxwell J. C. et al. (1876), « Report of the Committee consisting of Professor Clerk Maxwell, Professor J. D. Everett, and Dr. A. Schuster, for testing experimentally Ohm's Law », *Report of the BAAS*, 46e meeting tenu en septembre 1876 à Glasgow, p.36-63.

[700] Une excellente bien qu'ancienne référence concernant l'histoire du laboratoire Cavendish est : Fitzpatrick T. C. et al. (1910), *A History of the Cavendish Laboratory 1871-1910*, (Londres : Longmans, Green, and Co). Des éléments intéressants de sa création en regard du contexte de la recherche et de l'enseignement scientifique à Cambridge sont notamment donnés par Fitzpatrick dans le premier chapitre de cet ouvrage.

[701] Schuster (1911), p.6.

Schuster n'expliquait donc plus les multiples spectres par la présence d'impuretés mais par les conditions thermiques dans lesquels ils sont établis. En 1881, Schuster était ensuite nommé professeur de mathématiques appliquées à Manchester grâce au soutien de Roscoe. Dès lors, il changea d'ambition : pour comprendre le problème posé par la spectroscopie, il songea à étudier en détail la manière dont s'effectue la décharge dans les gaz[702].

En 1884, Schuster est en mesure de présenter une théorie de la décharge à travers les gaz. Pour cela, il marie ses cultures savantes germanique et britannique. Il couple ainsi deux hypothèses. D'abord celle selon laquelle un gaz est le siège d'actions électrolytiques lorsqu'il est soumis à une décharge électrique. Ensuite, il suppose que la conduction dans les gaz s'opère par dissociation des molécules[703]. Il se propose alors de vérifier cette idée en examinant les comportements de la vapeur de mercure vis-à-vis de l'électricité. Le choix de ce corps n'est pas anodin car il est considéré comme une molécule monoatomique. Si l'hypothèse n'est pas erronée, la conduction électrique à travers le mercure devrait donc produire des phénomènes bien plus simples que ceux que manifestent les molécules composées. N'observant aucune lueur négative (*negative glow*), aucun espace sombre (*dark space*) et aucune stratification[704] [Annexe 16-*fig.1a*], il conclue que la conduction dans les gaz est bien issue de la dissociation moléculaire. Il affirme ensuite, selon ce principe, que le sodium gazeux est monoatomique car il se comporte de la même manière que le mercure vis-à-vis de l'électricité[705]. Schuster se penche ensuite sur la conduction de l'azote, de l'oxygène, de l'hydrogène et de dérivés carbonés, tous considérés comme composés. Comme attendu, ils offrent une grande variété de zones sombres et lumineuses dans les tubes à décharge. En étudiant les spectres de chacune de ces zones pour un composé, il remarque qu'ils sont différents. Il explique alors, suivant Lockyer, que l'état de dissociation des molécules n'est pas homogène dans le tube. Il pense que les zones lumineuses sont le siège d'un plus grand nombre de dissociations que les zones sombres[706]. Avec Schuster, l'analyse spectrale devient ainsi un moyen de mesurer l'état de dissociation des gaz soumis à la décharge électrique.

[702] Feffer (1989), p.37.
[703] Schuster (1884), p.318.
[704] Pour une discussion complète des travaux sur la décharge dans les gaz avant 1880, se référer à Hiebert E. N. (1995), « Electric Discharge in rarefied gases : The Dominion of Experiments. Faraday, Plücker, Hittorf », in Kox A. J. et Siegel D. M. eds. (1995), *No Truth except in the Details*, (Dordrecht : Kluwer Academic Publishers), p.95-134.
[705] Schuster (1884), p.321.
[706] Schuster (1884), p.322-323.

Comme pour les expériences classiques d'électrolyse, Schuster est confronté à la réactivité des électrodes avec le corps étudié. Ici l'électrode positive en aluminium est attaquée par le mercure gazeux. En la remplaçant par une électrode de platine, il fait le constat qu'un dépôt de ce métal se forme sur les parois internes du tube et rend les observations impossibles, surtout au voisinage de l'électrode. La résolution de ce problème technique devient alors spécifique et se démarque de celle des problèmes posés par la polarisation dans l'électrolyse. Schuster décide de protéger les parois du tube par un élément de verre cylindrique entourant l'électrode et ouvert à ses extrémités afin de laisser passer l'électricité. L'analogie avec l'électrolyse et l'influence d'Helmholtz sont alors engagées lorsque Schuster stipule qu'une double couche existe dans le tube à décharge. Il lui semble en effet que l'électrode manifeste parfois une action électrique opposée à la décharge. La double couche que Schuster imagine alors a une épaisseur bien différente de celle qui se forme dans les électrolytes. Il pense, en accord avec Helmholtz, que dans l'électrolyse, la « matière électrisée positivement » est maintenue par une conjonction de forces électriques et chimiques à la surface de l'électrode négative. Mais, dans les gaz, il estime que le mouvement des atomes empêche l'adhésion chimique et qu'ils y sont maintenus par des forces électriques seulement. L'électrode et la double couche qui l'avoisine forment donc une sorte de condensateur dont l'action électrique s'oppose à celle de la décharge[707]. Jamais cependant pendant son exposé il n'utilise le mot « ions », préférant employer l'expression « positively electrified particles ».

Un aspect important de la manière dont Schuster conçoit l'électrolyse est visible grâce à son engagement dans l'analogie gaz/électrolyte. Lorsqu'il réalise la décharge, il prend un soin particulier à réaliser un vide très poussé, ce qui est d'ailleurs le cas pour les savants ayant précédemment réalisé ces expériences. Il emploie dans ce but un instrument récent, la pompe à vide de Sprengel[708]. Le mercure soumis à la décharge électrique est donc le seul corps dont Schuster souhaite la présence dans le tube. Bien sûr, lorsqu'il réalise ce vide, il a pour objectif de ne faire interférer aucun autre corps dans l'expérience. Mais cela révèle également son accord avec un aspect de l'électrolyse accepté par les maxwelliens : dans le processus de conduction dans les liquides, le solvant n'est pas actif. Le vide de la décharge est analogue à l'eau de l'électrolyse. L'éther est un simple milieu environnant, inactif, mais nécessaire à la bonne tenue de la conduction électrique. Cela révèle aussi les difficultés d'appréhension de l'électrolyse par les adeptes de Maxwell. Ils ne parviennent pas à la formaliser mathématiquement en terme électromagnétique car l'environnement des conducteurs positifs

[707] Schuster (1884), p.327.
[708] Schuster (1884), p.319.

et négatifs n'est pas extractible. Or, dans les liquides, ces conducteurs doivent nécessairement être étudiés en présence d'un solvant. Il est donc plus pertinent pour Schuster de les considérer dans les gaz au sein desquels ils peuvent être étudiés indépendamment d'un quelconque solvant.

Lors du meeting de la *British Association* qui se tient en 1885 à Aberdeen, Schuster bénéficie de l'exposition d'un papier concernant l'électrolyse dans les gaz. Il choisit de montrer son adhésion aux vues d'Helmholtz, son ancien professeur de Berlin[709]. Il évoque la dissociation de la vapeur d'eau par la chaleur. Se basant sur l'idée d'Helmholtz selon laquelle les atomes sont chargés d'électricité positive ou négative et, prenant l'exemple de l'hydrogène, il estime que :

> « When the electromotive force is sufficiently strong, an interchange of electricity takes place between the pole and the ion, and then only can the hydrogen separate out. A large amount of work has to be done to separate the positive charge from the hydrogen. In all decompositions where the elements separate out in a neutral state, it would seem, if these views are correct, that before decomposition an interchange of electricity must take place. Thus, for instance, when aqueous vapour is dissociated by heat, the oxygen must give up its free electricity before it can form neutral oxygen molecules. »[710]

Il applique cette idée à la conversion du chlorure stannique en chlorure stanneux, deux types de combinaisons connues du chlorure d'étain. Selon lui, elle s'accompagne de l'échange d'une charge négative du chlore par une charge positive de l'étain, permettant la formation de chlore et de chlorure stanneux purs. Il pense donc qu'un échange d'électricité est nécessaire à la dissociation des composés. Lodge est très probablement présent dans la salle, il vient en effet de prononcer son discours sur l'électrolyse.

La dynamique de recherche imprimée par Schuster et son souci de communiquer ses travaux à la *British Association* accentue donc l'imprégnation des travaux germaniques sur l'électrolyse. L'angle d'approche choisi est celui de la décharge dans les gaz et permet une meilleure intelligibilité de l'électrolyse par les adeptes de Maxwell.

[709] Schuster A. (1886), « On Helmholtz's views on Electrolysis, and on the Electrolysis of Gases », *Report of the BAAS*, 55e meeting tenu en septembre 1885 à Aberdeen, p.977-978.
[710] Schuster (1886), p.977.

L'hypothèse de Clausius-Williamson, la combinaison chimique et l'électrolyse selon Joseph John Thomson.

Pendant que Schuster mène à bien ses recherches au *Cavendish Laboratory*, un de ses anciens étudiants, qui a suivi ses cours sur la théorie de Maxwell[711], est présent à Cambridge et développe un fort intérêt pour la décharge dans les gaz. J. J. Thomson a poursuivi ses études au *Trinity College* où il s'est efforcé de devenir l'un des meilleurs connaisseurs du *Treatise* de Maxwell[712]. Après l'obtention de son doctorat, il devient *fellow* de l'Université de Cambridge et obtient libre accès au *Cavendish Laboratory*[713]. Il y discute alors de la décharge dans les gaz avec Schuster ; c'est au cours de cette collaboration informelle qu'ils se convainquent ensemble de la pertinence de l'analogie entre conductions électrolytique et gazeuse[714]. Même s'il est un grand spécialiste de la physique maxwellienne, J. J. Thomson est aussi un savant fortement intéressé par les questions touchant à la combinaison chimique[715]. Au *Cavendish Laboratory*, il tire ainsi des conclusions chimiques de quelques-unes de ses expériences de conduction à travers les gaz. Observant que la décharge électrique se propage mieux à travers les atmosphères d'azote que celles d'hydrogène, il suppose que les atomes d'azote sont plus solidement liés entre eux que ceux d'hydrogène. Il applique donc au gaz le principe d'affinité électrique cher aux électrochimistes. Selon lui, la force électrique réunissant les atomes gazeux est liée aux propriétés des molécules auxquelles ils appartiennent. Il affirme ainsi que la décomposition chimique n'est pas une conséquence de la décharge mais en est une caractéristique essentielle sans laquelle elle ne peut se produire[716]. Mais pour lui, la chimie a été incapable de relever le défi majeur qu'avait fixés ses représentants du début du siècle : celui d'expliquer l'affinité des corps entre eux. Dans un contexte de « démembrement du territoire de la chimie »[717], il estime que sa discipline est la plus à même de résoudre cette grande question. Pour cela, l'hypothèse de Clausius et Williamson, dont il a probablement pris connaissance dans le *Treatise*, est d'une grande utilité :

[711] Schuster (1911), p.6.
[712] Sur l'influence maxwellienne de J. J. Thomson, voir Warwick A. (2003), *Masters of theory, Cambridge and the Rise of Mathematical Physics*, (Chicago : the University of Chicago Press), p.334.
[713] Avant de s'y installer en 1880, Il allait parfois y rencontrer Schuster et John Henry Poynting. Thomson J. J. (1937), *Recollections and Reflections*, (New York: Macmillan Company), p.77 et p.91-98.
[714] Schuster (1884), p.317. Thomson J. J. (1887a), « Reply to Prof. Ostwald's criticism on my paper », *PM*, vol.23, p.379.
[715] Ce point est particulièrement bien exposé dans Sinclair S. B. (1987), « J. J. Thomson and the Chemical Atom : from Ether Vortex to Chemical Decay », *Ambix*, vol.34, n°2, p.89-116.
[716] Thomson J. J. (1883), p.432.
[717] Expression empruntée à Bensaude-Vincent et Stengers (2001), voir p.261-318.

> « One of [the advantages of the view of chemical combination taken by Clausius and Williamson] is that its consequences can be developed by mathematical analysis, and that without any further hypotheses many important results may be deduced. […] [O]ne of the reasons why we know so little about chemical affinity is that chemists have confined themselves to studying the ultimate effects of any combination, and have neglected the changes which take place whilst the combination is still going on. »[718]

Il considère donc que l'emploi des mathématiques permet d'appréhender efficacement le problème de la combinaison chimique. Afin de compléter l'analogie et pour aller plus loin dans la compréhension de l'affinité, J. J. Thomson tente d'appliquer l'hypothèse de Clausius-Williamson à la décharge électrique dans les gaz. Il introduit alors deux paramètres : le « temps libre » qui correspond au temps durant lequel deux atomes d'un gaz sont dissociés et le « temps d'appariement » qui désigne le temps pendant lequel les atomes restent joints par la force électrique. Il écrit alors l'équation suivante :

$$\frac{n}{N} = \sqrt{\frac{\tau}{2tN}}$$

Où t est le temps d'appariement tandis que τ désigne une constante exprimant la proportionnalité inverse de T avec n (T étant le temps libre) ; n est le nombre d'atome à un temps quelconque et N est le nombre d'atomes si toutes les molécules étaient dissociées. Il ouvre ainsi la voie à une interprétation mathématique de phénomènes physico-chimiques, qu'il cherche à uniformiser par un formalisme solide[719].

Au fur et à mesure de ses investigations, J. J. Thomson se fait remarquer hors de Cambridge. Il communique plusieurs articles à la *Royal Society* et rédige un long rapport sur les théories électriques pour le meeting de la *British Association* en 1885[720]. Son inclination pour la physique maxwellienne, sa collaboration avec Schuster et le renom qu'il acquiert peu à peu précipitent alors la décision de Lodge de s'attacher ses services pour grossir les rangs du comité sur l'électrolyse. À partir de cette nomination, il mène quelques expériences sur le

[718] Thomson J. J. (1884), « On the Chemical Combination of Gases », *PM*, vol.18, p.233. Il évoque déjà l'hypothèse de Clausius-Williamson l'année précédente : Thomson J. J. (1883), « On a Theory of the Electric Discharge in Gases », *PM*, vol.15, p.427.

[719] Thomson J. J. (1884), p.267. Il est à noter qu'il stipule que son équation peut être appliquée aux liquides.

[720] Thomson J. J. (1886), « Report on Electrical Theories », *Report of the BAAS*, 55e meeting tenu en septembre 1885 à Aberdeen, p.97-155.

passage de l'électricité dans des matières très peu conductrices (huile d'olive, sulfure de carbone, huile de paraffine). Il trouve que leur comportement obéit à la loi d'Ohm pour des tensions allant jusqu'à 100 volts[721]. Une visite de Lodge à Cambridge en avril 1887 accroît ensuite son intérêt pour la conduction électrolytique. Ainsi, quelques mois plus tard, il dévoile à son vieil ami, le chimiste Richard Threlfall (1861-1932), les intérêts nouveaux qui l'animent et la manière dont il s'est approprié le sujet :

> « [M]y sparking experiments were stopped for some time whilst I was waiting for some tubes from London. […] I amused myself by trying some experiments to see whether the molecules of an electrolyte are decomposed by the passage of an electric current or whether the decomposition takes place independently & the current only directs the motion of the constituents of the molecules. The way I tried it was by seeing whether the passage of the current affects the pressure due to the molecules of the dissolved salt, if there is more decomposition when the current is flowing than when it is not the pressure exerted by the molecules ought to be increased by causing a current to traverse the electrolyte. (Vant Hoff has lately been discussing the pressure exerted by salts in very dilute solutions & has come to the conclusion that in such solutions the molecules […] exert the same pressure when the solvent is water as when it is a vacuum[…] I have tried whether the passage of the current has any effect upon the osmotic pressure as it ought to have if the molecules get split up but have not been able to detect any effect »[722].

C'est donc une conjonction d'évènements qui a provoqué l'appropriation du problème de l'électrolyse par J. J. Thomson. D'abord, le vide laissé par l'absence de matériel de recherche est comblé par une investigation plus simple à mettre en œuvre. Ensuite, il a pris connaissance des travaux de van 't Hoff sur la pression osmotique (ils seront évoqués plus loin), probablement auprès de Lodge, le principal interlocuteur des ionistes en Angleterre. Mais, peu rompu à leurs techniques expérimentales, il échoue à observer les phénomènes de pression osmotique. Cette investigation est pour lui un amusement et démontre aussi bien sa curiosité que son inaptitude dans l'exercice pratique en électrochimie.

[721] Thomson J. J. (1887d), « On Ohm's Law in bad Conductors (note) », *Report of the BAAS*, 56e meeting tenu en septembre 1886 à Birmingham, p.308-309. L'exposition complète de ces recherches est publiée ensuite dans Thomson J. J. et Newall H. F. (1887), « On the Rate at which Electricity leaks through Liquids which are Bad Conductors of Electricity », *PRS*, vol.42, p.410-429.

[722] J. J. Thomson à Threlfall le 7 août 1887. Fonds Thomson (*Cambridge University Library*), MS Add 7654/T19.

J. J. Thomson commence à évoquer la dissociation moléculaire au début de l'année 1887 et la considère comme une conséquence de l'hypothèse de Clausius-Williamson. Il écrit d'abord une équation mathématique qu'il estime capable d'expliquer la manière dont se dissocient les molécules gazeuses[723]. Puis, dans une *Bakerian Lecture* qu'il prononce en mai 1887, J. J. Thomson exprime son intuition qu'une dissociation des gaz peut être opérée par la décharge électrique[724]. Les travaux qu'il mène sur la conduction électrolytique sont ensuite évoqués lors de la réunion officielle du comité qui se tient en septembre 1887 à Manchester, il n'y est pas présent[725]. Il estime que, puisque le solvant n'est pas conducteur, alors l'électricité est propagée par la substance dissoute. Or, les expériences de décharges dans les gaz lui suggèrent deux explications. Soit les molécules salines sont rompues par le champ électrique, soit elles sont dissociées avant même le passage du courant. La première est donc analogue aux théories classiques de l'électrolyse, la seconde est une interprétation de l'hypothèse de Clausius. J. J. Thomson avance trois arguments allant à l'encontre de la première explication. Le premier est qu'une force électromotrice infime est capable d'établir un courant électrique dans les électrolytes tout comme dans les gaz. Selon lui, cela n'est pas concevable si l'on considère les molécules non dissociées : une force doit en effet leur être soumise avant que leurs atomes ne puissent se séparer. Le deuxième est basé sur des recherches de Fitzgerald et de Frederick Thomas Trouton (1863-1922) présentées au comité sur l'électrolyse en 1886. Ils ont en effet démontré expérimentalement que la loi d'Ohm s'applique parfaitement aux électrolytes[726]. Le troisième et dernier argument avancé est une extension des travaux de van 't Hoff sur la pression osmotique. Il conclue de ces trois éléments invalidants que les molécules des électrolytes sont donc dissociées avant le passage du courant, qu'elles soient gazeuses ou liquides[727]. Cette idée ne fait pas l'unanimité au sein du comité. Fitzgerald, alors professeur de philosophie naturelle du *Trinity College* de Dublin, réagit auprès de Lodge avec scepticisme : « the assumptions of (e.g.) J. J. Thomson differ from what seems to me a

[723] Thomson J. J. (1887b), « Some Applications of Dynamical Principles to Physical Phenomena. Part II », *PTRS*, vol.178, p.491-493.
[724] Thomson J. J. (1887c), « The Bakerian Lecture.— On the Dissociation of some Gases by the Electric Discharge », *PRS*, vol.42, p.343-345.
[725] Lodge (1888a), p.339. « I have not come as I have only a short holiday & could not afford a week out of it. » J. J. Thomson à Threlfall le 4 septembre 1887. Fonds Thomson (*Cambridge University Library*), MS Add 7654/T20.
[726] Fitzgerald G. F. et Trouton F. T. (1887), « On the Accuracy of Ohm's Law in Electrolytes », *Report of the BAAS*, 56e meeting tenue en septembre 1886 à Birmingham, p.312-314.
[727] Thomson J. J. (1888), *Application of Dynamics to Physics and Chemistry*, (London: MacMillan and Co.), p.293-295. La lettre transmise au comité n'est pas retranscrite dans les *Reports*. L'exposition qu'il fait dans son ouvrage de 1888 est probablement très similaire.

possible hypothesis. »[728] Puis, Schuster s'oppose également à l'idée de l'existence d'ions libres dans les gaz non soumis à une perturbation extérieure[729]. Il conclut de sa lecture de l'article de Thomson de 1883 que celui-ci a postulé que des ions peuvent effectivement exister dans ces conditions[730]. Thomson s'en défend en supposant que Schuster n'a pas bien compris son interprétation de l'hypothèse de Clausius-Williamson[731]. En 1887, les recherches de J. J. Thomson semblent donc plus proches de la chimie physique des ionistes que de la physique de ses compatriotes. Cela est visible par sa réaction dès le lendemain de la réunion du comité à Manchester : « They have got a very big meeting of the British Association at Manchester this year- it is especially remarkable for the number of « furreners » attending it. »[732] Pour lui, la présence étrangère est donc importante et se manifeste par une prise en considération de plusieurs productions germanophones.

Mais une courte controverse provoque une scission entre les approches de J. J. Thomson et des ionistes. En 1887, alors que les échanges s'intensifient au sein du comité sur l'électrolyse, Ostwald prend connaissance du traitement qu'a fait J. J. Thomson de l'hypothèse de Clausius-Williamson. Le Balte s'oppose alors à la façon dont l'Anglais relie le temps libre et le nombre d'atomes :

> « Je ne peux pas manquer de remarquer que l'introduction des temps 'd'appariement' et 'libres' apparaît douteuse. L'auteur les emploie de façon arbitraire ; tout d'abord, il les considère (ou plutôt considère l'un d'entre eux) comme inversement proportionnel à n, et plus loin il les désigne comme constant. »[733]

Lorsqu'il prend connaissance de la critique, J. J. Thomson ne la considère pas crédible et choisit de s'en amuser[734]. Pour contrer Ostwald tout en cherchant à rendre son propos

[728] Fitzgerald à Armstrong le 28 novembre 1888. Fonds Armstrong (*Imperial College London Archives*), Armstrong Papers (1), 166. Il est probable que derrière (e.g.) se dissimule notamment Arrhenius lui aussi inspiré par les recherches de van 't Hoff.
[729] Shuster A. (1890), « Bakerian Lecture.— The Discharge of Electricity through Gases », *PRS*, vol.45, p.557-559.
[730] Schuster (1890), p.539.
[731] Thomson J. J. (1890b), « The discharge of electricity through gases », *Nature*, 1890, vol.42, p.295.
[732] J. J. Thomson à Threlfall le 4 septembre 1887. Fonds Thomson (*Cambridge University Library*), MS Add 7654/T20.
[733] Ostwald W. (1887b), *Lehrbuch der allgemeinen Chemie*, vol.2, (Leipzig: Wilhelm Engelmann, 1887), p.747. « Ich kann nicht unterlassen, zu bemerken, dass auch die Einführung der „gepaarten" und „freien" Zeiten von zweifelhaftem Werte erscheint. Der Autor ist willkürlich in ihrer Anwendung; einmal setzt er sie (oder vielmehr eine von ihnen) umgekehrt proportional n, und später behandelt er sie als constant. » (Ma traduction).
[734] Thomson (1887a), p.380.

intelligible et moins abstrait, il réalise une métaphore du comportement des molécules gazeuses. Il imagine l'appariement des atomes comme analogue à l'entrée d'un homme dans un taxi. Il stipule que le temps durant lequel un homme marche (analogue au temps libre) est inversement proportionnel au nombre de taxis (analogue au nombre d'atomes). À l'inverse, le temps qu'il passe dans le taxi (analogue au temps d'appariement) est indépendant du nombre de taxis. L'image, presque celle qu'aurait pu utiliser un professeur pour expliquer le problème à un élève, passe mal auprès d'Ostwald. D'autant que J. J. Thomson a profité de l'occasion pour adresser une attaque cinglante envers la fiabilité de son *Lehrbuch*[735]. Il est clair qu'Ostwald se sente méprisé par la réponse :

> « As in my criticism I have done Prof. Thomson an injustice which I am not able entirely to repair, I will not dwell upon the injustice which he in the heat of his defence has done *me* in his answer, the more so as it has no scientific, but a mere personnal interest. »[736]

À partir de cette période, J. J. Thomson commence à se désolidariser des interprétations physico-chimistes en émettant des doutes sur la théorie de la dissociation ionique[737].

Cette controverse révèle la concurrence que se livrent deux hommes évoluant sur un territoire savant commun. Formé à la chimie, bien rompu à la question de l'affinité, Ostwald s'estime probablement plus compétent qu'un physicien britannique qui n'appréhende la combinaison que par l'intermédiaire des écrits maxwelliens. Pour J. J. Thomson, l'enjeu est justement d'accroître la crédibilité de l'approche physicienne. Toutefois, les ambitions des deux hommes se rejoignent car tous deux pensent que la physique doit être employée pour résoudre les problèmes que pose la combinaison chimique qu'ils envisagent comme un processus dynamique. À ce dessein, ils emploient l'hypothèse de Clausius-Williamson. L'un l'a apprise par la lecture de Maxwell, l'autre par Arrhenius. Le premier y voit un moyen de démontrer la force de la physique, le second l'envisage comme une idée utile à l'avancée de la chimie.

[735] Thomson (1887a), p.380. Après les excuses d'Ostwald, il confie à Threlfall : « he admits now I believe he was quite wrong which is satisfactory as far as my theory goes but does not give one a high opinion of the care he has bestowed on his book. » Thomson à Threlfall le 24 avril 1887. Fonds Thomson (*Cambridge University Library*), MS Add 7654/T17.
[736] Ostwald W. (1887b), « On the chemical Combination of Gases », *PM*, vol.23, p.472. L'italique est d'Ostwald.
[737] Il s'oppose surtout à l'idée d'une dissociation ionique quasi-totale dans les électrolytes. Thomson (1888), p.212-213. Je reviendrai sur ce point plus loin.

Exposition de la thèse d'Arrhenius au comité sur l'électrolyse.

Tandis qu'il poursuit ses recherches au laboratoire d'Ostwald à Riga, Arrhenius prend connaissance du discours de Lodge sur l'électrolyse de 1885. Puisqu'il n'y est pas cité, il décide de prendre la plume le 17 mai 1886 pour exposer ses travaux au savant de Liverpool. Il profite de l'occasion pour lui faire parvenir un exemplaire de sa thèse et lui demande de lui fart part de son opinion[738]. Lodge s'exécute, il étudie et traduit le texte du Suédois et décide d'en discuter certains aspects au meeting de Birmingham en 1886. Il s'agit là de la première intrusion des conceptions ioniques d'Arrhenius en Grande-Bretagne. L'opinion de Lodge sur la partie expérimentale est sans appel : elle est mauvaise. Il prévient d'ailleurs : « if my criticisms on parts of it appear in any case caustic, I must express my regret to the author for the adverse opinion, and trust that my appreciation of a great deal in the second part will compensate for it to some extent. »[739] Il estime que la mesure des résistances effectuée par le savant suédois n'est pas rigoureuse et il est très critique à l'encontre de son emploi du dépolarisateur d'Edlund. S'il se permet un tel jugement, c'est que Lodge connaît bien les mesures de résistance. Il est très bien informé des techniques de dépolarisation depuis qu'il a étudié avec George Carey Foster (1835-1919). Ce dernier, d'abord intéressé par la chimie organique, avait confectionné au début des années 1870 une amélioration du pont de Wheatstone (nommé depuis pont de Carey Foster) dans le but de mesurer les faibles résistances. Devenu professeur de physique à l'*University College* de Londres et éditeur du *Philosophical Magazine*, Carey Foster avait permis à Lodge de publier en 1876 un article dans lequel il évoquait la polarisation[740].

En ce qui concerne les aspects théoriques, Lodge met en doute la règle selon laquelle la conductibilité totale serait la somme des conductibilités de chaque conducteur pris indépendamment. Il estime qu'Arrhenius l'a formulée *a priori* et qu'elle implique deux choses. Il considère tout d'abord que le Suédois a supposé que, lorsque les conducteurs sont mélangés, le courant total est divisé entre les porteurs de charge, ce qu'il refuse formellement (il pense que la « loi des circuits divisés » ne peut être appliquée *a priori* aux électrolytes). Lorsqu'il en vient à évoquer la partie de la thèse qui traite de la dilution, Lodge pense qu'Arrhenius n'a fait que transformer à sa guise les expressions de Kohlrausch. Pour

[738] Lodge O. (1887b), « Translation of Letters received from Dr. Arrhenius », *Report of the BAAS*, 56e meeting tenu en septembre 1886 à Birmingham, p.310-312.
[739] Lodge (1887c), p.358.
[740] Hunt B. J. (2005), *The Maxwellians*, (Ithaca : Cornell Univeristy Press), p.26. Carey Foster G. et Lodge O. (1875), « On the Flow of electricity in a uniform plane Conducting Surface », *PM*, vol.49, p.385-400 et p.453-471 et vol.1, p.475-489.

l'Anglais, il ne s'agit que de simples mesures des relations entre conductibilité et concentration. À ce titre, il pense que pour mettre en valeur les différences entre les solutions diluées et plus concentrées, il aurait été intéressant de vérifier si une formule alternative à celle de Kohlrausch pour les solutions concentrées peut être appliquée aux solutions diluées[741]. Lodge exprime ensuite son incompréhension du coefficient de dilution *x* : « I confess that it has cost me a good deal of trouble to disentagle the real meaning of this said dilution-exponent, and of the ideas involved in it. »[742] L'abstraction mathématique accomplie par Arrhenius a réussi à troubler Lodge, lui qui est pourtant rompu à l'exercice tant il maîtrise le formalisme proposé employé par Maxwell. Mais ce dernier avait une idée bien arrêtée des limites de l'application des mathématiques à la physique :

> « The most important aspect of any phenomenon from a mathematical point of view is that of a measurable quantity. I shall therefore consider electrical phenomena chiefly with a view of their measurement, describing the methods of measurement, and defining the standards on which they depend. »[743]

Pour Maxwell (et donc fort probablement pour Lodge) toute abstraction mathématique des phénomènes naturels doit être compréhensible, les paramètres d'une équation expriment nécessairement un paramètre naturel. De ce point de vue l'exposant de dilution proposé par Arrhenius est très compliqué à comprendre car il ne se raccroche à rien de réel. Il est par ailleurs déterminé de manière indirecte, ce qui constitue une nouvelle gêne pour Lodge. Pourquoi Arrhenius n'a-t-il pas fait l'effort de diluer effectivement par 2 ses solutions, comme l'a fait par exemple Bouty, plutôt que de mesurer les dilutions après leur préparation ?[744] De cette interrogation, Lodge déduit qu'Arrhenius a pratiqué de manière approximative et vague (Lodge emploie le mot *« rough »* à de nombreuses reprises). Plus généralement, il estime que le Suédois n'a pas apporté d'information supplémentaire aux travaux de Kohlrausch dont il juge la présentation et la rigueur expérimentale bien plus satisfaisantes.

---

[741] La formule de Kohlrausch en question est : $\frac{k}{m} = A - A_m^{\frac{1}{3}}$, où k est la conductivité, *m*, la concentration et *A*, une constante. La formule alternative que Lodge déduit de la pensée d'Arrhenius (bien que non écrite) est de la forme suivante : $k = Bm^r$, où *B* serait une constante de proportionnalité et *r* un indice à déterminer par l'expérience.

[742] Lodge (1887c), p.360.

[743] Maxwell (1873), p.vi.

[744] Voir Bouty E. (1884), « Sur la conductibilité des solutions très étendues », *ACP*, vol.3, p.433-500. Cinq articles de Bouty sont communiqués au comité en 1886. Une critique par le Français d'un mémoire de Kohlrausch permet d'animer l'esprit de dialogue et de controverse tant désiré par Lodge et Armstrong.

Pour autant, Lodge considère que la « théorie électrolytique de la chimie » d'Arrhenius est un pas important vers une mathématisation générale des processus chimiques[745]. Il estime que la probabilité de la théorie d'Arrhenius est forte étant donné qu'il est parvenu à quelques résultats similaires. En effet, en étudiant l'hypothèse de Clausius-Williamson, Lodge affirme qu'il a déduit des faits qui se rapprochent de la loi de Guldberg et Waage alors qu'il n'en avait pas connaissance[746]. Sa conclusion est similaire à celle d'Arrhenius : il estime que le coefficient d'activité est analogue à un « ratio de dissociation »[747]. La prise en compte des aspects thermodynamiques du phénomène d'électrolyse est donc commune aux deux hommes.

En évoquant l'hypothèse de Clausius, Arrhenius a attiré l'attention de Lodge qui en déduit l'éventualité d'une dissociation. Cela est dû aux discussions du comité sur l'électrolyse. Les deux parties (Kohlrausch[748] et les ionistes d'une part et les maxwelliens du comité d'autre part) s'accordent donc sur l'idée d'une dissociation issue de l'hypothèse de Clausius. Cet accord allait s'avérer d'une importance majeure pour l'accueil des travaux d'Arrhenius en Grande-Bretagne.

2- Formulation et extensions de la théorie de la dissociation ionique.

Plusieurs savants dont Arrhenius suit les travaux au comité sur l'électrolyse défendent ainsi le rapprochement entre sa théorie et une éventuelle dissociation. Arrhenius, qui reçoit la critique de Lodge vers novembre 1886[749], cherche à partir de cette date à rendre intelligible ses travaux aux membres du comité sur l'électrolyse. Lorsqu'il prend connaissance d'un mémoire de van 't Hoff, il est conditionné à les accueillir par le prisme théorique de la dissociation. C'est à Lodge qu'Arrhenius décide de faire parvenir la première exposition

[745] Lodge (1887b), p.362.
[746] Lodge (1887c), p.383.
[747] Lodge O. (1887d), « PART II.—Théorie Chimique des Électrolytes », *Report of the BAAS*, 56e meeting tenu à Birmingham en septembre 1886, p.363 et p.376. Il est à noter que dans son rapport sur l'électrolyse soumis en 1885, Lodge évoque la dissociation pour expliquer l'hypothèse de Clausius. Il en tient la compréhension de sa lecture de Maxwell et la considère comme une conséquence des principes de la théorie cinétique des gaz. Lodge (1886), p.749-751 et p.756.
[748] En 1885, Kohlrausch avait déjà pris connaissance de la thèse d'Arrhenius quand il émit l'hypothèse suivante : « Il se pourrait peut-être que de très petites quantités de substance dissoute dans l'eau se trouvent à l'état de dissociation, Clausius pense que cela est la cause de la migration des ions sous l'influence des forces électriques. » Kohlrausch F. (1885), « Ueber das Leitungsvermögen einiger Electrolyte in äusserst verdünnter wässeriger Lösung », *AP*, vol.26, p.209. « Es könnten vielleicht schon sehr geringe Mengen eines gelösten Körpers dem Wasser der Zustand der Dissociation geben, welchen Clausius sich überhaupt als die Ursache der Wanderung der Ionen unter dem Einflusse der electrischen Kräfte denkt. » (ma traduction).
[749] Arrhenius à Lodge en novembre 1886. Fonds Lodge (*UCL Archives*), MS Add 89/8.

d'une nouvelle théorie : celle de la dissociation ionique. Le courrier adressé le 17 avril 1887 devance en effet la publication de l'article synthétique, le plus célèbre, de décembre 1887 publié en allemand[750]. La théorie de la dissociation ionique est le résultat d'une communauté d'intérêts de deux cultures qui communiquent.

Van 't Hoff et la pression osmotique.

À la fin du mois de février 1887, Arrhenius prend connaissance d'un mémoire publié en 1886 par van 't Hoff[751]. Il n'a pourtant guère de rapport avec la conduction électrolytique[752]. Depuis 1884 et la publication de ses *Etudes de dynamique chimique*, van 't Hoff cherche à résoudre la question de la réactivité chimique par le second principe de la thermodynamique[753]. Or, il perçoit la possibilité d'établir un lien formel entre les états gazeux et liquide. Pour les réunir, il a recours à la biologie. Il prend contact avec son collègue Hugo de Vries (1848-1935), le professeur de physiologie végétale de l'université d'Amsterdam[754]. De Vries, comme plusieurs de ses collègues physiologistes, mène des expériences dans le but de comprendre les causes de la pression osmotique. Le phénomène, décrit notamment dans les années 1820 par Henri Dutrochet (1776-1847), se manifeste lorsqu'une membrane semi-perméable est interposée entre deux liquides de concentrations différentes. La solution la moins concentrée semble attirer vers elle, à travers la membrane, une partie du liquide de la solution la plus concentrée. Il existe plusieurs théories de l'osmose et la question est toujours en débat lorsque de Vries et van 't Hoff s'y intéressent[755]. En discutant, les deux hommes échangent leurs problèmes. C'est ainsi que van 't Hoff prend connaissance d'un mémoire de Wilhelm Pfeffer (1845-1920), une référence du point de vue des méthodes expérimentales[756]. Dans les années 1870, Pfeffer avait effectué des mesures de pression osmotique à l'aide d'un manomètre sur des membranes cellulaires artificielles. Pensant que ses résultats pourraient

[750] Cet article est la synthèse de deux papiers publiés en suédois en juin et en novembre. Root-Bernstein (1980), p.623.
[751] Crawford (1996), p.72. Van 't Hoff l'a présenté le 14 octobre 1885 devant l'académie des sciences de Stockholm.
[752] Root-Bernstein (1980), p.346-347.
[753] Van 't Hoff J. H. (1884), *Études de dynamique chimique*, (Amsterdam : F. Muller).
[754] De Vries, avant de remettre au goût du jour les lois de Mendel dans les années 1900, est l'un des rares spécialistes de physiologie végétale en Hollande. Les recherches qu'il mène lors de sa rencontre avec van 't Hoff portent essentiellement sur le problème de la turgescence, il a également introduit l'idée d'isotonie des solutions. Root-Bernstein (1980), p.294-295.
[755] Weininger S. J. (2003), « Osmosis », in Heilbron J. L. ed. (2003), *The Oxford Companion to the History of Modern Science*, (New York : Oxford University Press), p.609-610. Root-Bernstein (1980), p.295-296.
[756] Pfeffer W. (1877), *Osmotische Untersuchungen*, (Leipzig : Wilhelm Engelmann). L'ouvrage est en partie traduit en anglais dans Pfeffer (1899), « Osmotic Investigations », in Jones H. C. ed. (1899), *The Modern Theory of Solution*, (New York et Londres : Harper & Brothers), p.6-10.

intéresser les physiciens, il les avait présentés à Clausius qui n'y avait pas accordé un grand intérêt[757].

En 1885, van 't Hoff veut établir de manière théorique le comportement des corps chimiques au cours des réactions, qu'elles aient lieu dans les gaz ou dans les liquides. Il cherche alors à adapter aux liquides la loi de Guldberg et Waage qui n'était valable que dans les gaz. Pour ce faire, il introduit un terme correctif *i*, un coefficient dépendant du solvant et du composé étudié. Selon lui, il existe une loi de proportionnalité entre les quantités de réactifs et de produits dans les équilibres liquides. Il parvient alors à réécrire la loi de Guldberg et Waage en prenant en compte ce facteur *i*. Van 't Hoff cherche ensuite un moyen de mesurer *i* pour les corps dissous dans l'eau. Or, il pense que l'abaissement du point de congélation d'une substance en solution et sa concentration sont proportionnels. Cette idée est issue de recherches effectuées par Raoult, qui a observé l'abaissement systématique de la température de congélation d'une substance avec sa dilution. La loi que le Français a établie prend la forme :

$$M = AT$$

Où *M* est le poids moléculaire de la substance considérée, *A* est le coefficient d'abaissement de cette substance et *T* est l'abaissement moléculaire. Il avait trouvé qu'à des concentrations faibles, *T* semble atteindre une valeur constante de 18,5[758]. Puisque van 't Hoff pense que *i* est proportionnel à la concentration, il en déduit qu'il est lié à l'abaissement moléculaire selon un coefficient de 18,5[759].

Par ailleurs, en poursuivant son analogie entre gaz et liquides, van 't Hoff parvient à réaliser une extension de la loi d'Avogadro aux liquides. En 1857, Henri Sainte-Claire Deville (1818-1881) avait stipulé une dissociation des gaz afin de lever la non-conformité de certaines mesures expérimentales avec la loi d'Avogadro[760]. August Friedrich Horstmann (1842-1929) avait contribué à perpétuer cette idée dans la littérature

[757] Root-Bernstein (1980), p.305-306. Pfeffer et Clausius sont à l'époque tous deux en poste à l'université de Bonn. Ils se connaissent probablement depuis la fin des années 1860 et leur passage conjoint à l'université de Würzburg. Daub E. E. (1971), « Clausius, Rudolf », *DSB*, vol.3, p.303. Robinson G. (1974), « Pfeffer, Wilhelm Friedrich Philipp », *DSB*, vol.10, p.576.

[758] Raoult F. M. (1883), « Loi de congélation des solutions aqueuses des matières organiques », *ACP*, vol.28, p.133-144. Raoult F. M. (1884), « Loi générale de congélation des dissolvants », *ACP*, vol.2, p.66-67.

[759] Van 't Hoff J. H. (1886), *Lois de l'équilibre chimique dans l'état dilué, gazeux ou dissous*, (Stockholm : P. A. Norsted & Söner), p.24.

[760] Sainte-Claire Deville H. (1857), « De la dissociation ou décomposition spontanée des corps sous l'influence de la chaleur », *CRAS*, vol.45, p.857-861.

germanophone[761]. Suivant ce principe, van 't Hoff considère que la pression exercée par les gaz est égale à la pression osmotique exercée par les corps dissous dans les liquides[762]. Néanmoins, le Hollandais n'évoque jamais la dissociation et ne cite ni Horstmann ni Sainte-Claire Deville.

L'ambition d'analogie gaz/liquide est donc un point commun entre van 't Hoff et les maxwelliens dont il a été question précédemment. Le premier choisit de la réaliser en suivant les préceptes de la loi d'action de masse (la loi de Guldberg et Waage) tandis que les seconds préfèrent recourir aux principes électriques de Maxwell.

Théorie de la dissociation ionique.

À l'époque de la publication de ce mémoire, Arrhenius est déjà en contact avec le Hollandais : il lui a fait parvenir sa thèse. Le traitement thermodynamique qu'il a fait de la combinaison chimique a particulièrement intéressé van 't Hoff. Mais, contrairement au Suédois, il pense que l'affinité chimique n'a aucune raison d'être traitée par des considérations électriques et préfère une interprétation mettant en jeu les forces gravitationnelles[763]. L'éducation savante de van 't Hoff auprès d'organiciens comme Wurtz ou Friedrich Kékulé (1829-1896) est largement en cause dans ce premier refus. Néanmoins, la réponse est courtoise et incite Arrhenius à maintenir avec lui d'importants contacts savants.

Le Suédois est particulièrement impressionné par la généralisation de la loi d'Avogadro qu'a réalisée van 't Hoff dans ses travaux sur la pression osmotique. Peiné de voir que l'analogie gaz/liquide ne fonctionne pas pour toutes les solutions (certaines, en effet, semblent être le siège de pressions osmotiques bien plus élevées que prévu), Arrhenius cherche alors les conditions acceptées généralement qui font que, parfois, la loi d'Avogadro n'est pas respectée. Inspiré par les évocations de Lodge, Schuster et J. J. Thomson, il envisage alors qu'il puisse se produire un phénomène de dissociation moléculaire au sein même des liquides. Dès lors, il affirme que des ions simples sont dilués dans les solutions, ce avant même qu'un courant ne les traverse[764]. Le Suédois pense que, de la même manière que la

[761] Horstmann A. F. (1871a), « Zur Theorie der Dissociation », *Berichte der deutschen chemische Gesellschaft*, vol.4, p.635-639. Voir le résumé en anglais dans Horstmann A. F. (1871b), « On the Theory of Dissociation », *Journal of the Chemical Society*, vol.9, p.880-881.

[762] Van't Hoff (1886), p.43.

[763] Root-Bernstein (1980), p.343-344. Il lui répond la première fois le 4 août 1885.

[764] « [S]ince a slight increase in the density of gases often occurs near the point of condensation, indicating a union of the molecules, we are inclined to see in the change of the state of aggregation, such combinations taking place to a much greater extent. That is, we assume that the liquid molecules in general are not simple. » Arrhenius S. (1899), « On the dissociation of substances dissolved in water », in Jones ed. (1899), p.56. L'article original est Arrhenius S. (1887), « Uber die Dissoziation der in Wasser gelösten Stoffe », *ZPC*, vol.1, p.631-648.

pression d'un gaz s'exerce par les impacts sur les parois des petites parties de la substance qui le constitue, la pression osmotique peut être pensée comme une conséquence du mouvement d'ions dissociés. Ainsi, il imagine que la fraction dissociée d'un électrolyte doit pouvoir être mise en relation avec la pression osmotique. Dans cette optique, il cherche à établir un lien entre le coefficient d'activité *a* qu'il a introduit en 1884 et le coefficient *i* de van 't Hoff. Arrhenius va alors plus loin dans l'interprétation de *i* en le considérant comme la fraction entre la pression osmotique effective et la pression osmotique s'il n'y avait que des molécules non dissociées. Il l'écrit donc :

$$i = \frac{m + kn}{m + n}$$

Où *m* est le nombre de molécules actives, *n* est le nombre de molécules inactives et *k* est le nombre d'ions qui peuvent être créés à partir de la substance considérée (2 pour KCl, 3 pour $BaCl_2$ ou K_2SO_4…). Puisqu'il a déjà formulé en 1884 son coefficient d'activité ($a = \frac{n}{m+n}$), il peut écrire une relation reliant les deux termes :

$$i = 1 + (k - 1)a$$

Arrhenius considère que pour une bonne partie des substances étudiées les valeurs de *i* et de *a* sont concordantes. Il en conclue que la loi de van 't Hoff s'applique à tous les corps et que dans des solutions diluées à l'infini, il ne devrait exister que des molécules actives, donc uniquement des ions dissociés[765]. Pourtant, pour certains des composés étudiés (essentiellement les composés sulfatés), la formule précédente ne semble pas s'appliquer. Arrhenius explique cette incohérence par le fait que les molécules inactives de ces sels doivent s'être combinées entre elles. Le Suédois anticipe ainsi les objections en trouvant une parade spéculative à ce qui l'est déjà. Confiant en la force de ses travaux théoriques, il pense que l'analogie entre les gaz et les liquides permet de prévoir les poids moléculaires de toutes les substances liquides. Il fait alors remarquer un point qu'il considère comme une preuve du bien-fondé de sa théorie : la plupart des propriétés des solutions diluées sont additives. C'est le cas de la conductivité, de l'abaissement du point de congélation, de la réfraction ou de la chaleur de neutralisation. Selon lui, cette additivité des propriétés est due à l'indépendance

[765] Arrhenius (1899), p.54.

des ions les uns envers les autres ; un ion ayant ses propriétés caractéristiques les confère intégralement à la solution sans qu'elles soient masquées par celles des autres ions. Il appuie cette idéede résultats expérimentaux portant sur six propriétés dont il souhaite démontrer l'additivité dans les solutions diluées : la chaleur de neutralisation, la gravité spécifique, la réfractivité spécifique, la capillarité, la conductivité et l'abaissement du point de congélation.

Pour mieux affirmer sa théorie ionique, Arrhenius n'hésite pas à se positionner contre les figures d'autorité de la chimie. En expliquant que la consommation de chaleur par l'action de dilution doit être interprétée autrement que par la formation de complexes, il s'attaque par exemple à Meyer. L'objectif du Suédois est de décrédibiliser une théorie incompatible avec la sienne afin de mieux l'imposer[766]. Il ne nie pourtant pas la possibilité de l'existence des complexes à des concentrations plus élevées. Il considère en effet sa théorie efficace pour rendre compte du comportement des solutions diluées mais ne cherche pas à la généraliser pour des concentrations plus élevées.

Les analogies de van 't Hoff et d'Arrhenius sont d'une grande richesse et leur permettent d'établir des relations de proportionnalité entre des paramètres *a priori* très indépendants les uns des autres. Selon cette approche, chaque propriété d'une solution peut être reliée aux autres. Les ions jouent un rôle majeur ici car ils sont l'objet permettant de faire tenir conceptuellement l'analogie entre les gaz et les liquides. Sans ions capables d'exercer une pression osmotique, pas de rapprochement possible avec la pression causée par le phénomène de dissociation des molécules gazeuses. Pour faire valoir l'analogie, les ions sont donc repensés conceptuellement et considérés comme libres et mobiles. Ils ne sont plus les ions de Faraday se déplaçant de proche en proche lors de l'application d'un courant ; ils sont désormais libres de se déplacer hors de toute action électrique. Leur mouvement n'est plus soumis à l'électricité mais à la température. L'opérateur peut désormais les étudier sans forcément soumettre un courant électrique à la solution. La théorie de la dissociation marque donc le début de l'intrusion des ions dans l'étude de toutes les solutions et plus seulement dans celle d'électrolytes auquel un courant serait appliqué.

La loi de dilution d'Ostwald.

Les travaux de van 't Hoff et d'Arrhenius marquent une étape importante pour les physico-chimistes. Ils bénéficient désormais d'une théorie solide qu'ils peuvent exposer dans

[766] Arrhenius (1899), p.56-57.

les pages d'un journal indépendant. Ostwald y voit un formidable moyen de dynamiser la chimie physique et s'attèle à la développer. Convaincu de la pertinence de la théorie de la dissociation ionique, il travaille à la corroborer de nouveaux éléments. Il vient de quitter Riga pour rejoindre l'université de Leipzig où il a été nommé professeur de chimie physique en remplacement de Wiedemann nommé à la chaire de physique[767]. Dès 1888, il publie deux articles dans lesquels il établit une théorie des solutions d'où il tire une loi générale de dilution pour les électrolytes binaires. L'équation qu'il écrit est issue d'un raisonnement désormais routinier chez les physico-chimistes, il a pour base l'analogie entre les pressions des gaz et les pressions osmotiques des électrolytes. Ostwald écrit une loi de proportionnalité entre la pression osmotique exercée par les corps dissociés et le carré de celle des corps non-dissociés. Il affirme que la pression osmotique totale d'une solution binaire est proportionnelle aux quantités u et u_1 des substances et inversement proportionnelle à son volume v et écrit donc :

$$\frac{u}{u_1^2} v = c$$

Il introduit ensuite la conductibilité qu'il écrit μ. Selon lui, celle-ci atteint une valeur limite μ_∞ pour une dilution infinie. Puisque les ions sont tous à l'état libre et se déplacent de façon indépendante, la conductivité limite est donc l'effet de leur seule migration. La conséquence de cette idée est donc que plus les électrolytes sont dilués, plus les molécules sont dissociés en ions. Il réécrit alors son équation ainsi :

$$\frac{\mu_\infty(\mu_\infty - \mu_v)}{\mu_v^2} v = constante$$

Avec μ_v, la conductivité moléculaire (*« Leitfähigkeit»*) d'un électrolyte pour le volume v et μ_∞, sa valeur limite pour une dilution infinie[768]. Il cherche ensuite à expliquer pourquoi les coefficients a et i ne sont pas tout à fait proportionnels. Pour cela, il annonce que la conductivité dépend du nombre d'ions libres dans la substance mais aussi de leur vitesse de

[767] Körber (1976), p.329.

[768] Ostwald W. (1888a), « Zür Theorie der Lösungen », *ZPC*, vol.2, p.37. L'article est partiellement traduit dans Ostwald (1980), p.1093-1095. En posant $= \frac{\mu_v}{\mu_\infty}$, Ostwald écrit également sa loi de dilution sous une forme qui sera plus couramment employée plus tard par les physico-chimistes : $\frac{m^2}{(1-m)v} = C$. Ostwald (1980), p.1100.

migration. Il imagine alors que si une dissociation ionique totale s'effectue, alors la part de la conductivité qui dépend de la migration est la même pour tous les ions de la solution. Il suppose alors que la différence de vitesse de migration des anions et des cations permet de rendre compte de l'état de dissociation de la solution. Or, ces vitesses sont accessibles par les mesures de conductivités. Ostwald estime donc que les mesures de conductivités offrent une méthode de détermination du taux de dissociation aussi efficace que celles employées par Arrhenius. Il peut alors dresser une liste de lois empiriques bien établies qu'il explique par sa loi de dilution dont il estime qu'elle « represent the entire behaviour of the electrical conductance of binary electrolytes. »[769]

Théorie de la diffusion de Nernst.

• À Leipzig, Ostwald a installé un laboratoire dans l'ancien institut d'agriculture, un bâtiment mal équipé et inadapté aux recherches physico-chimiques contrastant avec les moyens enviables de Johannes Wislicenus (1835-1902), l'organicien de l'université[770]. Comme partout ailleurs, à Leipzig tout est à créer dans le domaine de la « chimie du futur ». Pour améliorer ses conditions de travail, Ostwald recrute trois assistants de laboratoire : Nernst sera son assistant principal, Julius Wagner (1857-1924) s'occupera de la formation des étudiants en chimie analytique et Ernest Beckmann (1853-1923) enseignera aux étudiants en pharmacie. Le recrutement du premier a été vivement conseillé par Arrhenius qui le connaît bien depuis leur rencontre au laboratoire de Kohlrausch. Ostwald propose d'abord à Nernst d'entreprendre des recherches visant à comprendre et à vérifier le lien établi par Helmholtz entre chaleur de formation des composés et forces électromotrices soumises aux électrolytes. Mais rapidement, suite à la publication des travaux d'Arrhenius de 1887, Nernst développe, comme Ostwald, des idées visant à renforcer la théorie de la dissociation ionique. Il travaille alors sur une théorie de la diffusion des ions[771].

Nernst se penche sur ce sujet après avoir ressenti quelques gênes vis-à-vis de la théorie d'Arrhenius. Il est particulièrement intrigué par le fait que les ions ne s'évaporent pas, alors qu'ils sont capables d'exercer des pressions importantes sur les membranes lors des phénomènes osmotiques. Il émet alors l'hypothèse que des forces retiennent les molécules en solution dès qu'elles s'échappent. Pour vérifier cette assertion, Nernst songe à neutraliser ces supposées forces à la surface des électrolytes en y apposant une couche de liquide neutre de

[769] Ostwald (1980), p.1099. L'original est Ostwald W. (1888b), « Über die dissociationtheorie der Elektrolyse », *ZPC*, vol.2, p.270-283.
[770] Servos (1990), p.47-48.
[771] Servos (1990), p.48.

telle manière que les ions puissent y être libérés. Il considère que les ions, analogues à des molécules gazeuses, sont aspirés par le liquide neutre, analogue à du vide[772]. Nernst observe qu'une diffusion s'opère vers la couche neutre et que cette mise en mouvement rétablit l'équilibre électrique entre les deux liquides en contact. La théorie de la diffusion qu'il établit alors stipule que les ions sont soumis à une force unique due au gradient de pression osmotique les entraînant des endroits les plus concentrés aux moins concentrés[773]. Mais cette idée est en contradiction avec les données de la conductivité qui semblent montrer que l'ion hydrogène et l'ion chlore ont des mobilités différentes. Pour les faire concorder à sa théorie, Nernst a recours à une astuce théorique s'apparentant à un raisonnement *ad hoc*. Il estime qu'une force électrostatique s'oppose à la force due au gradient de pression osmotique. Elle est due à la séparation des anions et des cations. Il préserve donc sa théorie en expliquant que les deux types d'ions diffusent à la même vitesse[774]. Pour Nernst, les ions sont soumis à une somme complexe de forces toutes régies par des principes physiques différents : des forces gravitationnelles, électromagnétiques, para et diamagnétiques, électrostatiques et enfin des forces dues à la pression osmotique[775]. La complexité du mouvement ionique ne peut plus être appréhendée de manière traditionnelle par la seule mesure des conductivités. Si Nernst veut comprendre dans les détails ce mouvement, il doit faire appel aux mathématiques.

En 1889, Nernst développe en profondeur les conséquences de son idée. Si, dans les solutions d'électrolytes, il existe une force électromotrice capable de s'opposer à la diffusion des molécules ioniques, alors son étude pourrait fournir des informations capitales sur la manière dont les corps chimiques interagissent. Le long mémoire qu'il écrit alors pour postuler au titre de *Privatdozent* constitue une théorie mathématique des forces électromotrices qui agissent sur les ions[776]. Son premier objectif est de déterminer la relation entre la différence de potentiel de deux solutions d'un même électrolyte et leurs concentrations. Pour cela, il cherche d'abord à relier la différence de potentiel aux pressions osmotiques exercées par les deux solutions considérées. Son raisonnement lui permet d'aboutir, sans avoir recours à l'expérience, à l'équation suivante :

---

[772] Barkan D. K. (2011), *Walther Nernst and the Transition to Modern Physical Science*, (Cambridge : Cambridge University Press), p.49-50. Ostwald (1980), p.1110.

[773] Nernst W. (1904), *Theoretical Chemistry from the Standpoint of Avogadro's Rule & Thermodynamics*, (Londres : Macmillan and Co.), p.365. Cette version est la traduction anglaise de la quatrième édition de 1898. La première édition, que je n'ai pas pu me procurer, date quant à elle de 1893. L'exposition de la théorie de la diffusion ionique faite en 1904 est proche de celle publiée à l'origine dans Nernst W. (1888), « Zur Kinetik der in Lösung befindlichen Körper », *ZPC*, vol.2, p.613-637.

[774] Nernst (1904), p.366.

[775] Barkan (2011), p.52.

[776] Nernst W. (1889), « Die elektromotorische Wirksamkeit der Jonen », *ZPC*, vol.4, p.129-188.

$$P_1 - P_2 = \frac{u - v}{u + v} p_0 ln \frac{p_1}{p_2}$$

Ici, P_1 et P_2 désignent les potentiels électriques de deux solutions de concentrations différentes ; p_1 et p_2 sont les pressions osmotiques que chacune des solutions exercent l'une sur l'autre (elles permettent de remonter à la concentration) ; u et v sont les vitesses de migration du cation et de l'anion de l'électrolyte ; et p_0 est une constante propre à chaque électrolyte[777]. Selon la formule, si $u = v$ alors la force électromotrice déployée par le système est nulle. Nernst en déduit que la différence des capacités migratoires de chaque ion implique un retour à l'équilibre par la force électrique. La force électromotrice est donc conçue comme une conséquence de la différence des vitesses de migration de l'anion et du cation. Ce n'est qu'une fois cette équation posée que Nernst s'installe à la paillasse et met en œuvre des expériences visant à la vérifier. Il construit diverses cellules dans lesquelles il place plusieurs électrolytes à des concentrations différentes et mesure l'électricité déployée. Les résultats qu'il obtient semblent s'accorder avec ses prévisions théoriques[778].

Plus tard, Nernst affirme l'idée que les ions peuvent être chargés électriquement. Il écrit alors les ions selon un formalisme tout à fait original, avec les signes + et - en exposants[779]. Il estime par exemple que la réaction de dissociation électrolytique du chlorure d'ammonium prend la forme :

$$NH_4Cl = NH_4^+ + Cl^-$$

Il oppose cette écriture à celle décrivant la dissociation « ordinaire » qui s'opère à des pressions faibles :

$$NH_4Cl = NH_3 + HCl$$

Avec Nernst et Ostwald, les ions sont désormais les créateurs de la force électrique dans les électrolytes ; ils ne sont plus passifs envers l'électricité mais *sont* l'électricité. Pour Arrhenius ces soutiens sont particulièrement bienvenus et permettent d'apporter de nouveaux

[777] Nernst W. (1889), p.136-138.
[778] Ostwald (1980), p.1112.
[779] Nernst (1904), p.364.

éléments théoriques qui rendent prédictibles certains faits expérimentaux. Ils contribuent aussi à attiser les critiques provenant de quelques organiciens hostile à la dissociation ionique.

3- Réactions organiciennes au « bourbier mathematico-physique ».

Tandis que les contacts savants s'intensifient entre physico-chimistes et maxwelliens et permettent des considérations mutuelles, un groupe d'organiciens mené par Armstrong s'oppose à la théorie ionique d'Arrhenius. L'implication d'Armstrong dans la création du comité sur l'électrolyse l'incite à mener de nouvelles investigations. Suivant à la lettre les recommandations faites par Helmholtz en 1881, il décide d'engager sa compétence d'organicien dans la résolution de problèmes électrochimiques. En mars 1885, il suggère d'abord que toutes les réactions chimiques sont des électrolyses inversées[780]. Puis, une année durant, il murit une théorie qui puisse permettre d'expliquer la combinaison chimique selon ce principe. Il l'expose dans un article publié en mars 1886. Il y explique que, lorsqu'ils se combinent, les atomes ne peuvent totalement compléter leur affinité l'un envers l'autre. Il pense que des « affinités résiduelles » sont maintenues au sein des atomes. Celles-ci provoquent la formation d'agrégats moléculaires complexes dans les solutions dont la nature dépend largement du solvant. Armstrong estime que l'association de corps chimiques différents confère des propriétés physiques spécifiques, très différentes en tout cas de celles que présentent les corps lorsqu'ils sont simples. Ce point de vue lui permet d'expliquer le fait que l'eau ou les acides purs sont non conducteurs au contraire de leur mélange[781]. L'importance de l'eau dans toutes les réactions est ainsi mise en exergue. Il la conçoit comme une pièce fondamentale de la chimie et refuse donc de la considérer comme un simple élément résistant au passage de l'électricité dans les électrolytes. Il s'oppose donc, de fait, à l'opinion répandue en Allemagne et en Europe du Nord depuis Hittorf selon laquelle les ions sont seuls capables de conduire l'électricité dans les électrolytes.

À l'été 1886, lors du meeting de la *British Association*, Armstrong est président de la section de chimie. Émettant alors ses premiers doutes au sujet de l'hypothèse de Clausius-Williamson, il se contente de renvoyer le lecteur à son mémoire sur les affinités résiduelles[782].

[780] Dolby (1976), p.312.

[781] Dolby (1976), p.311-315. Armstrong H. E. (1886a), « Electrolytic Conduction in relation to Molecular Composition, Valency and the nature of Chemical Change : being an Attempt to apply a Theory of 'Residual Affinity.' », *PRS*, vol.40, p.268-291. Cela lui permet d'expliquer également le fait qu'une très faible quantité de fer allié à l'or solide le rende cassant. Il estime que le fer peut, grâce à l'affinité résiduelle qui n'a pas été utilisée, provoquer l'agrégation d'un grand nombre d'atome d'or, fragilisant ainsi sa structure.

[782] Armstrong (1886a), p.272 et p.278.

Il n'a aucune intention d'aller à l'encontre des idées d'Arrhenius dont il n'a qu'une connaissance limitée[783]. Durant l'année qui s'écoule, l'intérêt d'Armstrong pour le comité sur l'électrolyse semble s'amoindrir. Il ne se rend pas à une réunion informelle organisée par Lodge à Cambridge en avril 1887. Pour le physicien de Liverpool, il s'agit d'inciter les maxwelliens du comité de présenter des travaux au prochain meeting qui se tiendra à Manchester. Il les informe aussi très probablement des divers travaux qu'il a reçus et qui y seront discutés. L'absence d'Armstrong déçoit profondément Lodge : « You were very lazy not to come to Cambridge. It was a splendid meeting & the discussion lasted 3 hours & was most instructive »[784]. La réponse du Londonien est claire : « one must sometimes think of oneself. »[785] Les efforts accomplis par Lodge pour intégrer les maxwelliens s'accompagnent donc d'une forme d'exclusion du principal chimiste du comité. D'autant qu'à Cambridge des décisions importantes sont prises pour l'organisation de la rencontre officielle de septembre. Lodge apprend notamment aux membres présents que de nombreux étrangers viendront à Manchester. Afin de faciliter les discussions et créer une dynamique conviviale, un accord est alors trouvé pour privilégier les dialogues hors des salles de réunions : « Probably it will be a better discussion than before the Section »[786].

Face à la montée des nationalismes en Europe à la fin du siècle, une position contraire, internationaliste, est parfois adoptée. En ce qui concerne les sciences, elle valorise les idéaux visant à dévoiler la vérité naturelle et universelle. Elle permet aussi de maintenir la vieille tradition de sociabilité savante. Avec l'augmentation du nombre de professionnels de la science, celle-ci prend alors, parfois, la forme de grandes réunions et de congrès internationaux. La dynamique est entamée en 1860 à Karlsruhe lors d'un congrès réunissant des chimistes d'horizons variés cherchant à normaliser leurs approches atomistes[787]. À la *British Association*, cette tendance a permis la confrontation des points de vue de Lodge, Bouty, Kohlrausch et Arrhenius lors du meeting de Birmingham. Cela permet l'intrusion d'approches continentales du problème de l'électrolyse. Les débats, pour l'heure cordiaux,

[783] Il en prend connaissance en lisant un article d'Ostwald de 1885 ; plus tard, il précise : « I put forward a definite view of my own. I had not then thought of opposing him ». Armstrong à Lodge (25/01/1932). Fonds Lodge (*UCL Archives*), MS Add 89/7.

[784] Lodge à Armstrong le 18 avril 1887. Fonds Armstrong (*Imperial College London Archives*), Armstrong Papers (2), C430.

[785] Armstrong à Lodge le 23 avril 1887. Fonds Lodge (*UCL Archives*), MS Add 89/7.

[786] Lodge à Armstrong le 18 avril 1887. Fonds Armstrong (*Imperial College London Archives*), Armstrong Papers (2), C430. Par ailleurs, Schuster suggère de raccourcir les *Reports*, ce qui explique le passage de vingt-deux pages pour ceux de 1888 à cinq en 1889.

[787] Crawford E. (1992), *Nationalism and Internationalism in Science, 1880-1939*, (Cambridge : Cambridge University Press), p.29 et p.38-43.

offrent une première publicité des ions germaniques en Angleterre et en France. Les physico-chimistes s'imposent ainsi comme des animateurs importants du comité. Mais le meeting de Manchester de 1887 marque une étape nouvelle. Henry Roscoe, le président cette année-là, se félicite de la présence de nombreux étrangers et cherche à démontrer le pouvoir pacifique de la science :

> « [M]ay I be allowed to welcome the unprecedently large number of foreign men of science who have on this occasion honoured the British Association by their presence, and to express the hope that this meeting may be the commencement of an international scientific organisation, the only means nowadays existing, […] of establishing that fraternity among nations from which politics appears to remove us farther and farther by absorbing human powers and human work, and directing them to purposes of destruction ? It would indeed be well if Great Britain, which has hitherto taken the lead in so many things that are great and good, should now direct her attention to the furthering of international organisations of a scientific nature. A more appropriate occasion than the present meeting could perhaps hardly be found for the inauguration of such a movement. »[788]

Armstrong, qui envisageait de ne pas se rendre à Manchester, se satisfait alors de la tournure que prennent les évènements et revient sur sa décision[789]. Lodge et Armstrong s'efforcent de faire venir Kohlrausch, Helmholtz et Lothar Meyer afin qu'ils communiquent quelques-unes de leurs recherches[790]. La présence annoncée de ces savants incite Armstrong à se remettre à l'ouvrage en s'informant de l'actualité électrolytique. Il prend alors connaissance du courrier d'avril 1887 qu'Arrhenius a envoyé à Lodge. Armstrong étudie le travail du Suédois sur la dissociation ionique et, dès le début du mois de mai, en fait une cinglante critique :

[788] Roscoe H. (1888), « Address », *Report of the BAAS*, 57e meeting tenu en août et septembre 1887 à Manchester, p.28.
[789] Armstrong à Lodge le 23 avril 1887. Fonds Lodge (*UCL Archives*), MS Add 89/7.
[790] Armstrong à Lodge le 20 août 1887. Fonds Lodge (*UCL Archives*), MS Add 89/7. S. P. Thompson à Lodge le 27 juillet 1887. Fonds Lodge (*UCL Archives*), MS Add 89/104/I. Ils ne parviennent finalement qu'à obtenir un article d'Helmholtz et accueillent Wiedemann qui ne fait pas bonne impression à Armstrong, malgré son opposition affichée aux idées d'Ostwald. Armstrong à Lodge le 16 septembre 1887, Fonds Lodge (*UCL Archives*), MS Add 89/7.

> « It seems to me that Arrhenius's speculations are rapidly landing as in a quagmire of contradictions. Something must be done to moderate the [illisible] of the attack under which physicists are now labouring : dissociation on the brains obscures their vision too entirely […]. That dissolution in water in many cases sets free the fundamental molecules, i.e. converts $(AB)_x$ into $x\ AB$ there can be little doubt ; but it is the most absolute speculation to say that it does more than this. »[791]

Armstrong, qui se revendique chimiste, a des raisons de ne pas apprécier l'approche d'Arrhenius qu'il considère physicienne. Si ce dernier estime que les ions sont les principaux acteurs des processus électrolytiques, Armstrong ne voit pas comment l'eau peut être considérée comme un élément passif dans ces phénomènes. Comment par ailleurs, penser la dissociation des espèces chimiques en solution alors que le sodium et le potassium solides virevoltent et s'enflamment au moindre contact avec l'eau ? Comment donc imaginer qu'il puisse exister en solution la moindre quantité dissociée (donc pure) de tels corps sans que l'on puisse en observer les effets réactifs avec l'eau ? Par ailleurs, comment le chlorure de sodium, une molécule si stable, peut-il être scindé si facilement par une simple mise en solution ?

La réponse que Lodge lui adresse deux jours plus tard le conforte certainement dans son opposition :

> « I quite agree with your protest re Arrhenius. Such dissociation as he reckons are wholly unlikely. But I have no evidence against him (at present). I believe one can measure them before long i.e. after a year or two's work. »[792]

Mais ce soutien ne dure qu'un temps. Car le 3 septembre 1887, lors de la réunion du comité au meeting de Manchester, Lodge prend parti pour Arrhenius. En comparant les théories de la dissociation ionique et de l'affinité résiduelle, il considère que la première est mieux en accord avec les vues dominantes sur l'électrolyse et qu'elle revêt un grand intérêt chimique. En ce qui concerne les travaux d'Armstrong, Lodge est bien moins convaincu. Prenant d'abord soin de ne pas s'aventurer en territoire chimiste, il refuse de se prononcer sur la pertinence de la notion d'affinité résiduelle. Il préfère découdre les arguments du

[791] Armstrong à Lodge, le 9 mai 1887. Fonds Lodge (*UCL Archives*), MS Add 89/7.
[792] Lodge à Armstrong le 11 mai 1887. Fonds Armstrong (*Imperial College London Archives*), Armstrong Papers (2), C431.

Londonien du point de vue physicien. Selon lui, les électrolytes sont définis comme étant capables de conduire de très faibles quantités d'électricité. Il les oppose donc aux diélectriques qui, par définition sont isolants tant qu'une force électromotrice suffisante ne leur est pas appliquée. Il évoque ensuite les travaux réalisés pour faire concorder la loi d'Ohm aux électrolytes et estime qu'ils apportent des arguments favorables à l'hypothèse de Clausius-Williamson[793]. Pour Lodge, la théorie d'Armstrong est incompatible avec ces considérations électriques. En intégrant à sa démonstration des connaissances sur les diélectriques issues de sa lecture de Maxwell, Lodge impose une réthorique physicienne qu'Armstrong ne comprend pas. En guise de réponse, ce dernier reste consensuel et avance quelques arguments chimiques. Mais il estime que les structures intermoléculaires sont trop peu connues et qu'il lui est difficile d'avancer une théorie aboutie. Il saisit l'opportunité pour remettre le dialogue disciplinaire au cœur de l'enjeu du comité. La compétence physico-mathématique lui manque et pourrait lui permettre de solidifier sa théorie : « I urge these pleas on behalf on my hypothesis with the greatest diffidence, feeling that I am unfortunately unable to fully appreciate the force of the mathematical and physical arguments. »[794]

Deux jours après la réunion du comité sur l'électrolyse, Armstrong fait alors une rencontre qui va le conforter dans ses intuitions et dans son opposition à Arrhenius. Lors de la réunion de la section de chimie le 5 septembre, il vient de faire part d'une note la valence lorsque s'avance Mendeleïev. Ce chimiste venu de Saint-Pétersbourg est déjà bien connu et est venu parler des combinaisons entre l'eau et l'alcool. Il expose une théorie qu'Armstrong voit comme une alternative à la dissociation. Élaborée au début de l'année 1886, elle repose sur l'idée d'une hydratation des molécules dissoutes. Mendeleïev pense en effet que des interactions ont lieu entre les corps en solutions et les molécules d'eau. Il élabore cette idée après avoir visualisé la relation entre la densité de solutions acides et le pourcentage d'acide dissous [Annexe 13-*fig.1*]. En dérivant la fonction qui met les deux paramètres en relation, il identifie plusieurs lignes droites. Pour expliquer les discontinuités, le chimiste russe estime que, lors de l'augmentation du taux d'acide sulfurique, quelques liaisons moléculaires avec l'eau disparaissent[795]. Il explique que chacune des lignes droites représente le comportement spécifique d'un hydrate d'acide en fonction de sa concentration [Annexe 13-*fig.2*]. Il applique

[793] Lodge O. (1888b), « Comparison between the Views of Dr. Arrhenius and Professor Armstrong, on Electrolysis », *Report of the BAAS*, 57e meeting tenu en août et septembre 1887 à Manchester, p.353.
[794] Dolby (1976), p.318.
[795] Rice R. E. (2004), « Henry Armstrong on the Offensive : Association as an Alternative to Dissociation », *Ambix*, vol.51, n°1, p.7 et p.10-11.

ensuite cette idée aux solutions alcooliques. Armstrong, charmé par la personnalité du Russe[796] et attaché à l'importance de l'eau dans les réactions chimiques, accueille la théorie des hydrates avec enthousiasme. Il la voit comme une alternative cohérente et plus orthodoxe chimiquement à la théorie d'Arrhenius. De son côté, le Suédois a conscience des difficultés chimiques que peut poser l'idée de dissociation ionique : « Des objections parviendront peut-être du côté chimique, mais de ce que j'en sais elles ne sont pas très dommageables »[797]. Dolby avance avec pertinence une incommensurabilité dans les intentions d'Arrhenius et d'Armstrong. Il stipule que le Suédois développe sa théorie à partir de phénomènes quantitatifs dont les solutions diluées sont le siège tandis que l'Anglais cherche à valider une théorie compatible avec les idées classiques sur la réactivité chimique. Le premier cherche à réduire la combinaison à son plus simple appareil en diminuant la quantité de réactif, le second préfère observer le comportement des solutions plus concentrées afin de définir la complexité chimique[798].

Conforté par la théorie de Mendeleïev, Armstrong gagne alors en assurance et devient de plus en plus critique à l'encontre des ionistes. Les méthodes d'Ostwald en particulier lui paraissent douteuses :

> « Ostwald, Arrhenius and Co. seem to have made up their minds, but giving their arguments all possible credit it appears to me that their case is as unproven as ever. Ostwald plunges deeper and deeper into the mathematics-physico. mire and leaves chemistry more and more out of consideration. » [799]

À la lecture des travaux physico-chimiques récents, Armstrong a donc radicalement changé d'opinion et estime que la physique et les mathématiques n'ont rien à apporter à la chimie considérant que la spéculation n'y a pas de place. Pourtant, en s'impliquant dans la défense de la théorie des hydrates, il utilise les mêmes armes que celles de ses concurrents. Cherchant par tous les moyens à décrédibiliser la dissociation ionique et faire valoir la théorie de Mendeleïev, il fait d'abord appel à un de ses étudiants, Holland Crompton (1866-1931). Le jeune homme applique alors la méthode du Russe à plusieurs solutions. Il conclue que la

[796] Rice (2004), p.7.
[797] « Von chemischer Seite werden wahrscheinlicher Weise Einwendungen gegen diese Ansicht hervorstehen, wo viel ich diese Einwendungen kenne, sind sie nicht besonders schwer. » Arrhenius à Lodge le 17 avril 1887. Fonds Lodge (*UCL Archives*), MS Add 89/8. Ostwald (1980), p.1089. (ma traduction).
[798] Dolby (1976), p.324.
[799] Armstrong à Lodge le 7 juillet 1888. Fonds Lodge (*UCL Archives*), MS Add 89/7.

présence d'hydrates n'influence pas seulement la densité mais aussi d'autres propriétés physiques. Par exemple, en dessinant la courbe de la dérivée double de la conductivité électrique avec le pourcentage d'acide sulfurique en solution, il observe des portions de droite qu'il estime être la preuve de la formation d'hydrates[800]. Ses résultats expérimentaux basés sur la théorie de Mendeleïev vont donc dans le sens des intuitions d'Armstrong[801]. Satisfait, ce dernier écrit à Lodge :

> « It appears to me that Cromptons results give the proof that on either side of the point of maximum of conductivity you have a distinct hydrate […] I have inferred their existence, but hitherto saw no way of proving their existence. Is not this a step? » [802]

Dans une note qu'il publie à la suite des résultats de son étudiant, Armstrong confirme ensuite son opposition aux idées des physico-chimistes[803]. Il refuse ainsi une dissociation complète des molécules en ions et préfère donc imaginer qu'elles interagissent entre elles. Armstrong bénéficie également du soutien de Spencer Pickering (1858-1920), un chimiste londonien indépendant[804] qui, tout comme lui développe des idées sur les agrégats moléculaires et l'affinité. En travaillant sur les changements de température des solutions soumises à des dilutions, Pickering conclue notamment que la formation de sels hydratés dépend de la température[805]. Il devient un supporter convaincu de la théorie de l'hydratation et s'oppose à son tour avec vigueur aux interprétations de ceux qui sont désormais surnommés les « ionistes »[806]. Le refus de la dissociation est donc désormais appuyé par des données expérimentales solides et est portée par une fédération de quatre organiciens dont deux bénéficient d'une grande autorité.

---

[800] Rice (2004), p.9.

[801] Rice (2004), p.7-8. Crompton H. (1888), « An extension of Mendeléeff's theory of solution to the discussion of the electrical conductivity of aqueous solutions », *Journal of the Chemical Society*, vol.53, p.116-125.

[802] Armstrong à Lodge le 3 décembre 1887. Fonds Lodge (*UCL Archives*), MS Add 89/7. Le soulignement est d'Armstrong.

[803] Armstrong en 1888, cité par Rice (2004), p.10.

[804] Aisé et non contraint à chercher un emploi, il effectue l'essentiel de ses recherches chez lui. Dolby (1976), p.319.

[805] Dolby (1976), p.319-320 et p.329.

[806] Ce surnom, peut-être employé de manière informelle avant 1890, est généralement mis au crédit d'Horstmann. Dans une revue d'un article de Lothar Meyer sur la pression osmotique, il désigne avec ironie « l'armée sauvage des ionistes » (« *das wilde Heer der Ionier* ») opposée à la chimie défendue par Armstrong. Loin d'être opposé à la dissociation ionique, Horstmann y voit au contraire une idée heureuse permettant de rendre compte efficacement de la conduction électrolytique. Horstmann A. F. (1890), « Ueber das Wesen des osmotischen Druckes, von Lothar Meyer », *Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft*, vol.23, p.137. Crawford (1996), p.96.

Mendeleïev publie alors, au journal de la société physico-chimique russe, un article visant à décrédibiliser la théorie de la dissociation. Il y montre que les différences du coefficient *i* (qu'il appelle coefficient isotonique) avec l'unité, est explicable sans avoir nécessairement recours à la théorie des ions libres en solution. Selon lui, il serait plus pertinent de vérifier si la dissociation d'une molécule *MX* en solution ne peut pas donner *MOH + HX* plutôt que *M + X*. Il en déduit qu'il est important de vérifier la dépendance de *i* avec la concentration avant de postuler l'existence d'ions libres[807]. La réponse d'Arrhenius est rapide, elle est publiée au *Philosophical Magazine* probablement pour la rendre visible à ses concurrents britanniques. Même s'il prend en compte les remarques de Mendeleïev, il considère que sa théorie a un tel champ d'applications qu'elle ne peut être mise en défaut. Il liste dix-sept « branches des sciences physiques » qui peuvent être expliquée par la dissociation ionique et l'étude des pressions osmotiques. Il ajoute que ce n'est pas le cas pour la théorie des hydrates et ironise : « Are we to assume that the view that hydrates exist in solutions can render such service ? So far as I am aware not a single numerical datum has hitherto been deduced from this hypothesis. »[808] Puis, il met en doute la preuve graphique de l'existence des hydrates fournies par Mendeleïev. Il est particulièrement gêné par les discontinuités qui y sont mises en évidence et entame une argumentation en faveur de la régularité des phénomènes naturels. Il explique qu'à chaque fois qu'une rupture se produit dans l'observation d'un phénomène, les scientifiques doivent être très prudents quant à une interprétation théorique. Il fustige donc la méthode du chimiste de Saint-Pétersbourg :

> « And these straight lines have to serve alone as the support of the hydration theory ! *"Non dantur saltus in naturâ"* is a proposition which is rightly taken as a motto in every science capable of mathematical treatment. »[809]

On peut deviner ici l'influence d'Ostwald, qui s'est engagé depuis peu dans une entreprise continuiste visant à expliquer la nature comme un tout indivisible. Celui-ci se positionne en effet peu à peu contre l'atomisme auquel il oppose une vision énergétiste de l'univers[810]. Il développe alors une conception hybride des ions qu'il définit à la fois comme

[807] Un extrait en anglais est ensuite publié dans Mendeléeff D. (1890), « Dissociation of Substances in Solution », *Journal of the Chemical Society. Abstracts*, vol.58, p.326.
[808] Arrhenius S. (1889), « Electrolytic Dissociation versus Hydration », *PM*, vol.28, p.31.
[809] Arrhenius (1889), p.34. L'expression latine employée peut se traduire ainsi : « Il n'y a point de saut dans la nature ».
[810] Sur l'énergétisme d'Ostwald, voir la série de trois articles de Robert J. Deltete. Deltete R. J. (2007a), « Wilhelm Ostwald's Energetics 1: Origins and Motivations », *Foundations of Chemistry*, vol.9, p.3-56. Deltete R.

des entités matérielles et énergétiques[811]. Ces positions de son ami sont de nature à troubler Arrhenius qui connaît ses principaux succès savants en se basant sur l'idée de dynamisme moléculaire. Toutefois, même s'il montre son désaccord avec lui dans les années 1890 en se positionnant en tant qu'atomiste, il garde d'excellents rapports avec Ostwald[812].

À l'approche de la prochaine réunion du comité qui doit se tenir à Bath, la situation est devenue tendue. Deux camps bien identifiables s'opposent : d'un côté, les ionistes, partisans d'Arrhenius ; de l'autre les organiciens, défenseurs d'Armstrong. Pour contrer les ionistes, Armstrong fait alors appel à l'arbitrage maxwellien en soulignant que J. J. Thomson s'oppose à une dissociation presque totale des molécules en ions[813]. Il tente ainsi de rendre marginale la position ioniste en montrant que des physiciens eux-mêmes leur sont opposés. Armstrong n'a pas tort car, outre J. J. Thomson, quelques physiciens germaniques refusent d'accorder du crédit à la théorie de la dissociation ionique. Le fils de Gustav Wiedemann, Eilhard (1852-1928), adresse d'abord quelques critiques en estimant que l'argument d'additivité des propriétés physiques avancé par Arrhenius n'est pas une preuve de la dissociation ionique[814]. Mais le plus critique d'entre eux est August Kundt (1839-1894), un professeur nouvellement installé à Berlin et exerçant sous la direction d'Helmholtz[815]. Il menace en effet ses étudiants de ne pas valider leurs examens s'ils y évoquent les ions. Face à l'affront, Ostwald et Nernst se rendent à Berlin où Kundt les met au défi de leur donner une preuve expérimentale de l'existence d'un excès d'ions positifs dans une solution acide. Dans le train du retour, les deux hommes élaborent une expérience qu'ils transmettent à Kundt le lendemain matin[816].

J. (2007b), « Wilhelm Ostwald's Energetics 2: Energetic Theory, Part I », *Foundations of Chemistry*, vol.9, p.265-316. Deltete R. J. (2008), « Wilhelm Ostwald's Energetics 3: Energetic Theory, Part II », *Foundations of Chemistry*, vol.10, p.187-221.

[811] Dans les années 1900, il définit les ions ainsi : « On peut se représenter les ions comme des corps liés à des quantités d'électricité déterminées et très grandes, possédant, en conséquence, avec des propriétés physico-chimiques spéciales, une quantité d'énergie différente de celle que possèdent les corps de même composition non ionisés. L'état gazeux est caractérisé par un grand volume, et l'état d'ion, par de grandes quantités d'électricité : dans les deux cas, l'existence d'une forme d'énergie particulière, énergie de volume et énergie électrique, entraîne des propriétés simples et générales bien déterminées. » Ostwald W. (1909), *L'Évolution d'une Science : la chimie*, (Paris : Flammarion), p.188.

[812] Crawford (1996), p.7 et p.107.

[813] Armstrong (1889), p.356.

[814] Crawford (1996), p.102.

[815] Helmholtz lui-même n'est guère convaincu par les « suppositions arbitraires » des ionistes. Il ne rend néanmoins pas son opinion publique. Crawford (1996), p.104.

[816] Ostwald (1980), p.1101-1106. Ce travail aboutit à la publication d'un article en 1889 : Ostwald W. et Nernst W. (1889), « Über freie Jonen », *ZPC*, vol.3, p.120-130. Ostwald et Nernst cherchent à montrer expérimentalement que de l'hydrogène est libéré à une électrode de mercure plongée dans une solution d'acide sulfurique sans même qu'une seconde électrode ne soit nécessaire. Barkan(2011), p.53.

Le groupe des ionistes s'est soudé face à l'adversité. Ils comptent désormais de nouveaux soutiens : les Britanniques Ramsay et James Walker (1863-1935), un ancien étudiant d'Ostwald exposent notamment les travaux du Balte au comité sur l'électrolyse. Ramsay est le nouveau titulaire de la chaire de chimie de l'*University College*[817], il s'intéresse aux travaux de van 't Hoff et établit une correspondance avec Ostwald à partir de 1888. D'abord convaincu que l'idée d'Arrhenius implique l'existence d'atomes libres et non d'ions en solution, il précise sa compréhension des idées ionistes grâce à des échanges épistolaires avec Ostwald[818]. Armstrong développe dès lors une forte aversion envers Ramsay : « [He] can't understand me but I am not surprised as his mind is running on 'continuity' & he has for years been living in an unchemical (moral) atmosphere. »[819] D'une manière générale, Ramsay ne semble guère être apprécié des chimistes de Londres : « A dead set is being made […] by a member of Council, against his admission into the Royal Society on the ground that his work is bad & untrustworthy & that this was the general opinion of chemists »[820].

4- Venue des ionistes en Angleterre : le meeting de Leeds et l'invention de l'ionisation.

Face aux incompréhensions et aux divergences de vues autour de la théorie de la dissociation, les ionistes sont invités à se rendre au prochain meeting de la *British Association* qui se tiendra en septembre 1890 à Leeds. Ostwald et van 't Hoff acceptent l'invitation mais Arrhenius, retenu à Stockholm, ne peut venir[821]. Le Balte et le Hollandais trouvent en Angleterre une audience difficile à convaincre. Le 6 septembre, lors de la réunion du comité, un nouvel opposant émerge : Fitzgerald. Président du comité sur l'électrolyse cette année-là, il clame son désaccord envers leur théorie des solutions : « there seem to be very serious difficulties in supposing that uncombined atoms are for any time free in the liquid. »[822] Il préfère élaborer une théorie se basant sur celle de Grotthuss dont il estime qu'il est possible de la rendre compatible avec la loi d'Ohm. Il suppose en effet que lors de l'application d'une force électromotrice les molécules se séparent à une vitesse proportionnelle à la polarisation. De cette manière, il pense avoir compris pourquoi l'électricité se propage lors de l'application

[817] Il succède à ce poste à Alexander William Williamson en 1887. Trenn T. J. (1975), « Ramsay, William », *DSB*, vol.11, p.278.
[818] Dolby (1976), p.322-323.
[819] Armstrong à Lodge 3 décembre 1887. Fonds Lodge (*UCL Archives*), MS Add 89/7.
[820] Frankland à Armstrong le 20 avril 1888, (*Royal Society Archives*), MM/10/96.
[821] Crawford explique qu'Arrhenius ne souhaite pas quitter la Suède car il est pressenti à la *Högskola* de Stockholm. Crawford (1996), p.269.
[822] Fitzgerald G. F. (1891), « Electrolytic Theories », *Report of the BAAS*, 60e meeting tenu en septembre 1890 à Leeds, p.143.

de courants très faibles[823]. Suite à ce premier accueil peu favorable, quelques rencontres informelles ont lieu. Hors des salles de meeting, les protagonistes peuvent discuter librement et font tomber quelques barrières culturelles et disciplinaires. William Ramsay joue alors un rôle médiateur important entre les ionistes et les britanniques sceptiques, il permet ainsi à chacun d'exposer ses idées à l'autre partie. Arthur Smithells (1860-1939), le professeur de chimie de l'université de Leeds se souvient d'une multitude de détails :

> « Le Meeting de la British Association à Leeds est mémorable : il a marqué la première Invasion Ionique en Angleterre par les personnes de van 't Hoff et Ostwald. Il s'agissait, bien entendu, des premières heures de la théorie ionique des solutions et je me souviens d'Ostwald faisant remarquer que la somme de son âge et de ceux de van 't Hoff et Arrhenius était de moins de cent ans.
>
> Ramsay et Ostwald se sont rencontrés pour la première fois alors que je les avais tous deux invités chez moi, ma maison devint alors une sorte d'œil du cyclone de la polémique qui fit rage pendant toute la semaine. Autant que je m'en souvienne, aucun meeting n'a jamais mieux illustré le fait que les plus intéressantes et stimulantes discussions de la British Association sont celles qui ont lieu hors des salles de sections. La discussion fut, comme je l'ai dit, incessante. Je me souviens avoir organisé une fête à Fountains Abbey[824] le samedi et de n'avoir entendu parler de rien d'autre que de la théorie ionique, tout cela au milieu des beautés de Studley Royal[825]. L'apogée, cependant, fut atteinte le jour suivant-Dimanche. La discussion démarra au déjeuner lorsque Fitzgerald posa la question de l'intégrité moléculaire du sel dans la soupe et se mit à marcher autour de la table avec un diagramme dans l'espoir de déstabiliser van 't Hoff et Ostwald. Après le déjeuner la fête se poursuivit dans le jardin et s'agrandit jusqu'à atteindre une proportion assez importante alors que de plus en plus de philosophes déambulaient. Je regrette de ne pas pouvoir me souvenir des noms, mais je crois qu'il y avait, en plus de Ramsay et de ceux que j'ai déjà cités, Lodge, Armstrong, Pickering, Otto Pettersson, et quelques autres.
>
> La discussion continua tout l'après-midi avec des alternances de véhémence et d'hilarité. J'ai un souvenir particulier de Fitzgerald marchant sans cesse, la main

[823] Dolby (1976), p.332-333.
[824] Abbaye du XII^e^ siècle située à une quarantaine de kilomètres au nord de Leeds.
[825] Parc dans lequel est situé *Fountains Abbey*.

> frottant son front et déclarant avec son fort accent irlandais, « Je ne vois pas d'où peut venir l'énergie. » Ramsay, comme vous pouvez l'imaginer, ne restait pas spectateur. En tant qu'ioniste convaincu, il s'efforçait de donner son soutien aux expositions d'Ostwald dont l'anglais, à cette époque, n'était pas parfait, et il a joué de son esprit et de son humour tout au long des discussions. J'aimerais pouvoir parler plus amplement de lui et de ce moment. Je crois que cela a eu un grand impact sur les liens d'amitié, la promotion des bonnes volontés et l'élimination des incompréhensions, et ce fut certainement le début de relations de grande sympathie et d'estime entre Ramsay et Ostwald, qui ont duré jusqu'au jour où leurs sympathies nationales les divisèrent lors du déclenchement de la guerre. »[826]

Les débats reprennent officiellement le lundi 8 septembre. Pickering a décidé de réunir les sections A et B pour lancer une grande discussion sur la théorie des solutions. Il expose ses opinions sur la théorie des hydrates et laisse ensuite s'exprimer les savants présents. Tour à tour, Gladstone, Walker (qui lit un article d'Arrhenius), Ramsay, Armstrong, Fitzgerald et Lodge s'expriment[827]. Les interventions d'Armstrong et de Fitzgerald sont particulièrement dignes d'intérêt. Le chimiste londonien se plaint d'abord du fait que les discussions ne portent que sur des considérations physiques. Il choisit alors d'avancer un contre-argument chimique à la théorie de la dissociation ionique. Il affirme que le point de vue classique sur la neutralisation d'un acide et d'une base est représenté, par exemple, par l'équation chimique suivante :

$$KOH + HCl = KCl + HOH$$

Or, selon lui, le point de vue « dissociationiste » implique que la réaction entre le chlorure d'hydrogène et l'hydroxyde de potassium ne produit qu'un seul composé nouveau : de l'eau. La réaction serait donc écrite ainsi :

[826] Arthur Smithells cité par Tilden W. A. (1916), *Sir William Ramsay, Memorials of his life and work*, (Londres : McMillan and Co.), p.117-118. Gladstone fait part dans son discours de clôture que la compréhension mutuelle a permis le rapprochement des idées des deux camps. Dolby (1976), p.337.

[827] Pickering S. et al. (1891), « Discussion on the Theory of Solution », *Report of the BAAS*, 60e meeting tenu en septembre 1890 à Leeds, p.311-338.

$$H + Cl + K + OH = K + Cl + H_2O$$

Pour Armstrong, cela conduit à considérer le chlorure d'hydrogène et l'eau comme des composés très différents l'un de l'autre. Le premier se dissocierait presque intégralement tandis que le second serait très stable. Or, les deux composés sont depuis longtemps perçus comme analogues du point de vue chimique. Armstrong les définit comme les hydrures (« *hydrides* ») de deux éléments dont les propriétés chimiques sont proches[828]. Il existe donc pour lui une contradiction entre les idées ionistes et la chimie classique qu'il défend.

Fitzgerald prend ensuite la parole. Son objectif est de tenter une médiation entre les ionistes et Armstrong. Il choisit d'abord de porter un regard critique sur les expressions employées par chacun des deux camps. Pour lui, le « taux de dissociation » des ionistes est le même paramètre que l'expression « mesure d'affinité » qu'utilise parfois Armstrong. Fitzgerald choisit de s'opposer aux deux camps pour mieux les rapprocher. Il estime que le mot « dissociation » est mal choisi et que l' « affinité » n'a pas de signification forte. Il propose alors une expression hybride qu'il nomme « mesure d'ionisation »[829]. Pour lui, l'ionisation représente un moyen commode de rendre la discussion consensuelle. Après la réunion, il explique ses motivations et sa conception de l'ionisation à Lodge:

> « I am beginning to think that if we call the state of these electrolytes an "ionisation" of the substance and in consideration of the prejudices of Armstrong & C^{o} attitude this ionisation to a continuation of the salt and the water and say that in this big molecule the ions can meander about and exchange by the breaking up of this bloated water-salt molecule the Germans & English will all be satisfied. »[830]

Ostwald et van 't Hoff ne prennent la parole qu'après que les Britanniques aient exposés leurs vues. Conscients qu'ils seraient probablement attaqués, chacun d'eux a préparé une longue intervention afin de contrer les critiques britanniques. Ostwald lit d'abord un papier sur comportement électrique des membranes semi-perméables. Puis van 't Hoff défend la théorie de la pression osmotique face aux critiques de Fitzgerald et Pickering. Satisfait d'avoir pu faire entendre sa voix en Grande-Bretagne, Ostwald se souvient :

[828] Pickering et al. (1891), p.325-326.
[829] Pickering et al. (1891), p.326-330.
[830] G. F. Fitzgerald à Lodge le 25 septembre 1890. Fonds Lodge (*UCL Archives*), MS Add 89/35 (1).

> « I do not think I am wronging our hosts in supposing that the invitation had been given first of all with the friendly intention of persuading us that we were in error and of sending us back home again after a good lesson. And during the first few days our adversaries alone held the floor, so that one might have thought up to a certain point that we were already scientifically dead. But when, after long and lively personal discussions, the representatives of the modern ideas finally had a chance to speak, even at the public sessions, the appearance of things was not slow in changing, and we were able to separate from our hosts in amiable fashion and not without triumph. »[831]

Durant le reste de sa carrière, Armstrong maintiendra une ferme opposition envers la dissociation ionique et l'affirmera dans de nombreux articles polémiques[832]. En 1936, un an avant sa mort, il continuera à fustiger le recours abusif aux ions dans un papier intitulé « Ionomania in extremis »[833]. L'appropriation des ions par une catégorie de savants qui ne sont pas traditionnellement considérés comme des chimistes entraîne une réaction de chimistes plus traditionnels dont l'héritage s'est largement démarqué des études ioniques. Prenant conscience avec Helmholtz qu'elles sont dignes d'intérêt pour résoudre le problème de l'affinité, Armstrong cherche à récupérer le problème de la combinaison chimique des mains de savants qu'il estime non légitime.

Si les organiciens, Armstrong en tête, refusent toujours la dissociation ionique, les débats du comité ont permis l'intégration des concepts germaniques par certains maxwelliens. Ainsi, en plus de Fitzgerald et de Lodge, J. J. Thomson et Schuster les intègrent à leurs travaux de décharge dans les gaz et les évoquent dans plusieurs publications à partir des années 1890. Une des conséquences de cette appropriation provoque un échange furtif entre J. J. Thomson et Arrhenius. Mais cette fois-ci, c'est le sujet de la conduction dans les gaz qui provoque le dialogue. À la fin de l'année 1886, Arrhenius s'était brièvement intéressé à la conduction de l'électricité dans les gaz. Van 't Hoff et Edlund avaient traité le sujet quelques mois auparavant[834] mais c'est surtout l'émulation créée avec les Britanniques qui avait induit

[831] Ostwald en 1912 cité par Dolby (1976), p.337.
[832] Voir la longue liste établie par Rice (2004), p.6, note 3.
[833] Armstrong H. E. (1936), « Ionomania in Extremis », *Journal of the Society of Chemical Industry*, vol.55, n°46, p.916-917.
[834] Root-Bernstein (1980), p.369-370. Root-Bernstein avoue que les raisons pour lesquelles il engage ces travaux sont floues. Je pense avoir ici montré l'importance de l'émulation provoquée par le comité sur l'électrolyse.

cette recherche. En effet, je l'ai évoqué précédemment, Arrhenius avait lu le rapport de Lodge de 1885 sur l'électrolyse. Il pouvait donc prendre en compte les suggestions de recherche qui y étaient soumises ; parmi celles-ci figurait l'étude d'une éventuelle conduction électrolytique des gaz. Arrhenius remarquait très probablement, par la même occasion, le travail d'analogie entre gaz et électrolytes accompli par Schuster. Il entamait alors un programme de recherches qui le mena en territoire jusqu'alors non familier des ionistes[835]. Il décidait en effet d'étudier la conduction électrique des vapeurs salines. Au laboratoire de Würzburg, il commencait alors à mesurer la conductivité de divers corps à l'état gazeux. Il établit expérimentalement que s'ils proviennent de la vaporisation d'un électrolyte, alors leurs conductivités sont bien plus élevées que celles des gaz non électrolytiques[836]. Puis, à la fin de l'année 1887, Arrhenius exprimait à Lodge son intérêt pour les recherches que menait J. J. Thomson sur les électrolytes[837]. Dans son courrier, il évoquait le traitement qu'avait fait le physicien de Cambridge de l'abaissement du point de congélation. Arrhenius avait donc lu ses travaux de 1887[838].

Ce n'est qu'en 1890, alors qu'il est à Graz, qu'Arrhenius reprend ses investigations sur la conduction électrique à travers les gaz. Il les utilise à des fins démonstratives et cherche à prouver l'existence d'une dissociation ionique dans les gaz. Son objectif est de faire de son principe de la dissociation ionique un élément de compréhension général de la matière, quel que soit son état d'agrégation. Arrhenius vaporise des solutions électrolytiques dans la flamme d'un bec Bunsen au sein de laquelle il a disposé deux électrodes. En mesurant la variation de conductivité avec la concentration des solutions vaporisées, il constate alors une proportionnalité des deux paramètres[839]. J. J. Thomson, ayant pris connaissance de l'article, entame alors un dialogue avec Arrhenius[840]. La discussion porte sur des points pratiques très précis. J. J. Thomson reproche l'utilisation des flammes par Arrhenius dans sa production

[835] Ostwald avouera d'ailleurs quelques années plus tard sa totale incompréhension du sujet. Ostwald à Arrhenius, le 2 janvier 1892, cité par Crawford (1996), p.94.
[836] Root-Bernstein (1980), p.371. Crawford (1996), p.66-67.
[837] Arrhenius à Lodge le 8 novembre 1887. Fonds Lodge (*UCL Archives*), MS Add 89/8. « Die Versuche über die Änderungen der Eigenschaften elektrolytischer Lösungen beim Durchgang des Stromes, worüber Prof. Thomson berichtet, sind für mich von besonderem Interesse. Besonders wäre die genaue Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung wenn ein Strom die Flüssigkeit durchsteht oder nicht, viel versprechend. »
[838] Ceux-ci n'ont pas été publiés aux *Reports*. Il est très probable que ce soit Lodge qui les lui ait fait parvenir. Plusieurs courriers font état de l'échange de circulaires entre les membres du comité. Je n'ai pas pu me les procurer. Il semblerait qu'elles soient porteuses d'informations qui ne sont pas toujours transmises à travers les *Reports*.
[839] Arrhenius S. (1891b), « La conductibilité des sels vaporisés dans la flamme d'un bec Bunsen », *La Lumière Électrique*, vol.39, p.501-509. L'original est Arrhenius (1891a), « Ueber die Leitung von Electricität durch heisse Salzdämpfe », *AP*, vol.42, p.18-76. Crawford (1996), p.93-94.
[840] Arrhenius S. (1891c), « Note on the Electric Conductivity of hot Gases », *PM*, vol.31, p.415-418.

d'ions tandis que le Suédois relève l'imprécision de résultats que le physicien de Cambridge a obtenus en chauffant les gaz dans un tube[841]. Malgré ces différences, les deux hommes s'accordent sur l'analogie entre conduction électrolytique et gazeuse. En effet, Arrhenius écrit :

> « À travers ces recherches, Mr. Thomson est conduit à penser que la conduction des gaz vient d'une dissociation électrolytique. Même si nous ne pouvons entièrement approuver ses prémices, nous nous accordons totalement avec lui sur cette conclusion. »[842]

Arrhenius fait alors remarquer une symétrie dans l'heuristique de ses travaux et de ceux de son homologue anglais. Lui est parti de l'étude des liquides pour la généraliser aux gaz tandis que Thomson a effectué le parcours inverse[843]. Avec les débats du comité, les deux hommes ont donc échangé des aspects de leur culture propre. En prenant connaissance de leurs travaux et en s'ouvrant à leurs conclusions mutuelles, ils ont croisé leurs méthodes et effectué des recherches qui se complémentent dans l'objectif de comprendre la combinaison. Cependant, le dialogue qu'il vient d'entamer avec Thomson s'interrompt assez brutalement après la nomination d'Arrhenius à la *Högskola* de Stockholm. Ayant réussi dans l'entreprise de défense de la théorie ionique, il se concentre alors sur d'autres sujets auxquels il tentera parfois d'intégrer les ions.

Pour les savants culturellement éloignées qui s'intéressent aux ions, les rencontres du comité sur l'électrolyse sont donc un formidable creuset permettant d'échanger les idées[844]. L'enjeu des discussions est la maîtrise du concept d'ion. Plusieurs lieux neutres favorisent la

[841] Thomson J. J. (1891), « Conductivity of Hot Gases », *PM*, vol.31, p.135. Arrhenius (1891a), p.73-74.

[842] Arrhenius (1891a), p.74-75. « Hr. Thomson wird durch seine Versuche zu der Ansicht geführt, dass die Leitung der Gase von einer electrolytischen Dissociation herrührt. Obgleich wir seine Prämissen zum grössten Theil nicht billigen können, so stimmen wir ihm gänzlich in diesem Schluss bei. » (Ma traduction).

[843] Arrhenius (1891a), p.76. « In der vorliegenden Abhandlung habe ich den umgekehrten Weg benutzt, und mit Kenntniss der electrolytischen Eigenschaften der verdünnten Lösungen dieselben Eigenschaften bei den Gasen, welche in dieser Beziehung relativ unbekannt sind, nachgewiesen. Es herrscht also auch auf diesem Gebiet vollkommene Analogie zwischen den beiden genannten Zuständen der Materie. »

[844] En cherchant à comprendre la manière dont les hommes appartenant à des cadres scientifiques disjoints communiquent entre eux, Galison met en exergue un régime de production savante qui n'a guère eu la faveur des historiens des sciences. Il estime que des zones d'échange (« *trading zones* ») permettent parfois de solidifier l'ouvrage de la science. En appliquant une méthode anthropologique au processus de production scientifique, Galison a établi une analogie entre échange commercial et échange savant. Selon lui, des éléments concrets permettent de confirmer la pertinence de l'analogie. Les groupes qui se rencontrent débattent en effet autour d'un enjeu scientifique qui s'apparente à l'objet de l'échange commercial. Un langage temporaire hybride s'établit entre les groupes et permet la compréhension mutuelle. Galison P. (1997), *Image and Logic, a material Culture of Microphysics*, (Chicago : The University of Chicago Press), p.781-844.

bonne tenue de l'échange comme les correspondances ou les discussions informelles de Leeds. Des agents médiateurs favorisent la tenue cordiale de l'échange, parmi eux Ramsay tient le rôle majeur. Enfin Fitzgerald s'efforce d'élaborer un mot hybride, « ionisation », pour créer le consensus et permettre un dialogue entre ionistes et organiciens. Ce dialogue culturel permet également, grâce aux fortes émulations et aux controverses qu'il suscite de rendre le concept d'ion saillant[845], bien plus visible qu'auparavant dans la littérature savantes.

[845] Pour Daston, la saillance (« salience ») est l'intensification de l'attention portée à un concept. Celui-ci est déjà pris en compte auparavant mais des évènements provoquent un accroissement spectaculaire des questionnements qui le concerne. Daston se limite à définir la saillance comme l'intrusion subite dans la sphère savante de concepts parfois très communs. Daston (2000), p.6-9.

Chapitre 12- Nouvelles approches du concept d'ion.

1- L'ionisation au *Cavendish Laboratory*.

Premières recherches ioniques de J. J. Thomson.

À partir des années 1890, certains Britanniques impliqués dans la physique maxwellienne et motivés par l'émulation avec les ionistes ont intégré les ions comme objet d'étude à part entière. Ainsi, en 1890, J. J. Thomson et Schuster publient chacun des travaux au sein desquels les ions tiennent une place de choix[846]. Ils leur permettent de consolider leur approche mathématique de la conduction dans les gaz par un concept corpusculaire à la mode et facilement intelligible. Quelques années plus tard, dans deux articles publiés en 1893 et en 1895, J. J. Thomson expose des travaux qu'il a menés sur l'électrolyse des vapeurs et des gaz. J. J. Thomson mesure la quantité d'électricité produite par la décharge dans des gaz électrolytiques en les plaçant dans un tube aux extrémités duquel il a placé des électrodes. Pour cela, il emploie le voltamètre, instrument traditionnel de la recherche en électrolyse[847]. J. J. Thomson envisage la chimie et la physique comme deux disciplines distinctes procédant de territoires éloignés vers un but commun. Elles sont complémentaires dans la résolution du problème de la combinaison chimique qu'il pense imminente. Il expose cette conviction en 1894 devant la *British Association* :

> « [Experiments] give hopes that the study of the passage of electricity through gases may be the means of throwing light on the mechanism of chemical combination. The work of chemists and physicists may be compared to that of two sets of engineers boring a tunnel from opposite ends—they have not met yet, but they have got so near together that they can hear the sounds of each other's works and appreciate the importance of each other's advances. »[848]

Les ions sont ainsi récupérés dans un cadre méthodologique original et très éloigné de l'électrolyse du début du siècle mais qui tente de s'en inspirer. Pour légitimer son propos,

[846] Thomson J. J. (1890a), « On the passage of electricity through hot gases », *PM*, vol.29, p.358-366 puis p.441-449. Schuster (1890).
[847] Thomson J. J. (1893), « The Electrolysis of Steam », *PRS*, vol.53, p.90-110. Thomson J. J. (1895), « On the Electrolysis of Gases », *PRS*, vol.58, p.244-257.
[848] Thomson J. J. (1894), « The Connection between Chemical Combination and the Discharge of Electricity through Gases », *Report of the BAAS*, 64e meeting tenu en août 1894 à Oxford, p.493.

J. J. Thomson affirme que l'étude des ions dans les gaz peut fournir plus d'informations sur leur nature que ne le permet l'électrolyse. Selon lui, c'est la simplicité de l'état gazeux qui permet d'accroître cette compréhension. Il annonce que les quantités de matière obtenues par la décharge s'accordent avec la loi de l'électrolyse. Il se place donc sous l'autorité de Faraday. Par ailleurs, il pense la décharge comme la conséquence de la mise en action de « chaînes de Grotthuss ». Lors de l'application d'un courant, celles-ci s'orientent de manière à relier les électrodes. Plus le potentiel électrique est élevé, plus le nombre de chaînes permettant la conduction augmente. Lorsque toutes les molécules d'un gaz sont engagées dans le processus, le courant devient maximal et atteint un état de saturation[849].

S'il emprunte une théorie de l'électrolyse afin de l'appliquer à la décharge, il n'est pas parfaitement en accord avec l'application des principes ionistes dans les gaz. J. J. Thomson est en effet, comme Fitzgerald, peu enclin à appliquer l'hypothèse de Clausius-Williamson aux gaz et préfère développer une hypothèse concordant avec un principe électrochimique vieux de près d'un siècle : celui de l'action de proche en proche, par polarisations et dépolarisations successives. Il élabore donc une idée de la conduction électrolytique qui lui est propre. Pour lui, les ions ne sont pas libres dans les gaz mais se manifestent seulement au voisinage des électrodes, aux extrémités des chaînes de Grotthuss[850] [Annexe 1-8]. De 1890 à 1896, J. J. Thomson persiste dans son entreprise d'analogie mais il est confronté à des difficultés techniques importantes. En effet, il ne peut mesurer efficacement les conductivités que pour des pressions et des températures bien précises, ce qui limite la portée de ses conclusions.

Les rayons X, le *1851-Exhibition Scolarship* et la banalisation de l'ionisation à Cambridge.

C'est l'invention d'une nouvelle méthode qui permet à J. J. Thomson, devenu directeur du *Cavendish Laboratory*, de surmonter cet obstacle dans l'étude de l'électrolyse dans les gaz. Les rayons X mis à jour par Wilhelm Conrad Röntgen (1845-1923) à la fin de l'année 1895 provoquent un choc important dans l'approche expérimentale et théorique de la décharge électrique. Comme beaucoup, J. J. Thomson tente de comprendre la nature du nouveau rayonnement. Lui qui travaille sur la conduction des gaz depuis plus de dix ans, lui trouve une grande utilité pour réaliser l'ionisation des gaz : il permet de produire les ions de

[849] Lelong (1995), p.20. Falconer I. (1987), « Corpuscules, Electrons and Cathode Rays : J. J. Thomson and the 'Discovery of the electron' », *The British Journal for the History of Science*, vol.20, n°3, p.256.
[850] Smith G. E. (2001), « J. J. Thomson and the electron, 1897-1899 », in Buchwald J. Z. et Warwick A. eds. (2001), *Histories of the Electron. The Birth of Microphysics*, (Cambridge, MA : The MIT Press), p.32-33.

manière bien plus aisée qu'auparavant. Grâce à cette technique, il peut ainsi étudier la conductivité électrique des gaz pour de larges gammes de pressions et de température : « Experiments which had been impossibly difficult before the discovery of the rays became easy. »[851]

La présence d'un nombre grandissant d'étudiants au *Cavendish Laboratory* s'additionne à l'emploi des rayons X pour engendrer une pratique massive de l'ionisation des gaz à Cambridge. L'Écossais Charles Thomson Rees Wilson (1869-1959) y est d'abord accueilli en 1895 et s'engage dans un travail de recherche sur la condensation. Son objectif est d'effectuer des « expérimentations mimétiques » en reproduisant au laboratoire le phénomène naturel de formation des nuages[852]. Auprès de J. J. Thomson, il acquiert la conviction de la pertinence du concept d'ion sur lequel il se base pour confectionner un instrument original : la chambre à brouillard (*« cloud chamber »*)[853]. À partir de 1896, Wilson projette des rayons X à travers sa chambre à brouillard. Dans des conditions appropriées, il mesure une augmentation du nombre de gouttelettes et conclue que des ions se sont formés par l'intermédiaire des rayons X. Il les assimile à des « noyaux » permettant aux gouttelettes de se fixer et à la condensation de s'opérer[854].

À partir d'octobre 1895, plusieurs jeunes physiciens rejoignent à leur tour le *Cavendish Laboratory* après avoir été reçus au *1851-Exhibition Scholarship*[855]. J. J. Thomson collabore très régulièrement avec eux et une dynamique de recherche spécifique s'instaure à Cambridge. À partir d'avril 1896, il entame une série de travaux concernant les effets des rayons X sur les gaz avec l'Irlandais John Mc Clelland (1870-1920). Ensemble, ils mesurent la charge portée par une lame métallique soumise aux rayons de Röntgen. Les deux hommes concluent de leurs mesures que la charge de la lame s'est dissipée et que le phénomène est une conséquence d'une transformation de l'air qui l'entoure. L'explication porte donc sur l'interaction des rayons avec l'air et non avec la lame[856]. Ils testent ensuite la pertinence de leur hypothèse en plongeant la lame dans divers matériaux et concluent que tous les corps

[851] J. J. Thomson en 1910, cité par Lelong (1995), p.20-21.
[852] À la fin 1893, Wilson avait déjà postulé au *Clerk Maxwell scholarship* afin d'intégrer le *Cavendish Laboratory* dans l'objectif de contribuer à la compréhension de la théorie des solutions et de la pression osmotique, sans succès. Ce premier échec l'incita à approfondir son vieux désir de compréhension des phénomènes météorologiques. Il se rendit au *Ben Nevis Observatory*, dans les Highlands écossais, à l'automne 1894 pour observer les phénomènes électriques qui se produisent dans les nuages et la brume. De retour à Cambridge, il souhaite alors les reproduire au laboratoire. C. T. R. Wilson à J. J. Thomson le 8 novembre 1893. Fonds Thomson (*Cambridge University Library*), MS Add 7654/W36. Galison (1997), p.88-91.
[853] Galison (1997), p.74-75 et p.97-99.
[854] Lelong (1995), p.18-19. Galison (1997), p.100.
[855] Lelong (1995), p.17.
[856] Lelong (1995), p.16-17.

deviennent conducteurs lorsque les rayons X les traversent. J. J. Thomson pense alors qu'ils ont le pouvoir de décomposer les molécules :

> « Le passage de ces rayons à travers un corps semble donc être accompagné d'une décomposition de ses molécules, qui permet le mouvement de l'électricité, par un mécanisme analogue à celui qui permet le passage du courant dans un électrolyte. »[857]

Il réitère donc sa conviction formulée près de dix ans auparavant selon laquelle l'électricité se propage de la même manière dans les gaz et dans les électrolytes. Thomson et Mc Clelland emprunte l'idée d'ionisation suggérée par Fitzgerald tout en s'inspirant des travaux des ionistes[858].

Tandis que Mc Clelland poursuit ses investigations seul, J. J. Thomson entame des travaux avec le Néo-Zélandais Ernest Rutherford (1871-1937). Celui-ci s'avère être un expérimentateur doué et la collaboration entre les deux hommes aboutit à une nouvelle théorie ionique. Ensemble, ils observent d'abord qu'un gaz soumis aux rayons X conserve une conductibilité pendant quelques temps. En approfondissant le sujet, ils observent que, lorsqu'un champ électrique est appliqué au gaz préalablement soumis aux rayons X, il perd lentement son pouvoir conducteur. L'observation incite les deux physiciens à abandonner les chaînes de Grotthuss pour une théorie plus complexe. Pour eux, le palier atteint par la conductivité (le courant de saturation) est expliqué par l'attraction mutuelle et la recombinaison de particules chargées dans le gaz ionisé. Ils parviennent à écrire plusieurs équations mathématiques décrivant le comportement des gaz, la saturation leur permet notamment de déterminer la part de particules ionisées et leurs vitesses. Lors de l'approfondissement de ces recherches, Rutherford établit une loi de recombinaison ainsi qu'une méthode pour mesurer la mobilité des ions[859]. À chaque fois, les conclusions théoriques des travaux de J. J. Thomson et de Rutherford reposent sur une analogie électrolytique : « nous l'avons trouvé très commode pour l'explication de plusieurs des propriétés caractérisant la conduction à travers les gaz. »[860] Ainsi, il est logique pour

[857] Thomson en 1896, cité par Lelong (1995), p.17-18.
[858] Ils observent que la vitesse est proportionnelle à la racine carrée de la pression. Or, van 't Hoff et Arrhenius ont stipulé que le nombre d'ions est proportionnel à la racine carrée de la pression osmotique. Ils concluent donc que la vitesse de propagation est proportionnelle au nombre d'ions. Lelong (1995), p.19.
[859] Lelong (1995), p.44-48.
[860] Thomson et Rutherford en 1896, cités par Lelong (1995), p.46.

Rutherford de comparer ses résultats avec les données de l'électrolyse. Après avoir mesuré la vitesse de l'ion hydrogène, il estime par exemple qu'elle est 36000 fois plus rapide que dans les électrolytes[861].

Dans le but de mesurer les charges des ions, un nouvel étudiant, l'Irlandais John Townsend (1868-1957), s'approprie la chambre à brouillard de Wilson. Il y créé un brouillard et mesure plusieurs de ses paramètres macroscopiques qui lui permettent de remonter aux grandeurs microscopiques des ions. Il parvient ainsi à déterminer la charge d'une gouttelette, considérée comme identique à celle de l'ion sur laquelle elle est fixée[862].

À la fin de l'année 1897, John Zeleny (1872-1951) intègre à son tour le laboratoire de Thomson. Suivant l'intuition de ce dernier selon laquelle les mobilités des ions positifs et négatifs sont différentes, il cherche à en déterminer leur rapport. Pour neuf gaz distincts, il parvient à montrer que ce rapport est différent de l'unité. Il émet deux hypothèses pour expliquer les écarts de mobilités. Soit il existe une différence de taille entre les ions positifs et négatifs, soit leurs charges absolues ne sont pas les mêmes[863].

D'une manière générale, l'activité des membres du laboratoire de Thomson à partir de 1896 consiste à produire des ions par tous les moyens à disposition. Lelong précise en détail la teneur de ceux-ci :

> « Ils avaient fait varier les *agents ionisants* : rayons X, rayons de l'uranium, flammes filaments incandescents, métaux frappés par l'ultraviolet, vapeurs salines, écrasement des gouttes d'eau. Ils avaient fait varier la *nature du gaz* : air, gaz carbonique, hydrogène, oxygène, etc… Ils avaient fait varier la *durée de l'ionisation* : brève et initiale ; constante et continue ; à intervalles rapprochés, périodiques. Ils avaient fait varier la *configuration géométrique* : gaz immobile entre deux lames métalliques ; gaz en mouvement dans un cylindre métallique. Dans toutes ces expériences, le gaz ionisé était soumis à l'action d'un champ électrique, on mesurait la charge électrique recueillie par les lames ou par le cylindre, et on étudiait la variation de cette charge avec différents paramètres. »[864]

[861] Lelong (1995), p.48.
[862] Lelong (1995), p.63-64.
[863] Lelong (1995), p.61.
[864] Lelong (1995), p.149-150.

La concomitance de la découverte des rayons X et de la venue de nouveaux chercheurs a donc permis au *Cavendish Laboratory* de produire des données nouvelles sur les propriétés ioniques des gaz. La décharge électrique dans les gaz se développe à Cambridge sous l'influence permanente des données et des concepts de l'électrolyse. Les ions ne sont plus l'exclusivité des solutions liquides mais permettent d'interpréter des résultats propres à l'état gazeux tout en leur fournissant une base théorique solide.

Les ions et l'électron.

Le *Cavendish Laboratory*, considéré comme une « mine d'ions » [Annexe 17], élément fort d'identification des jeunes savants qui y cohabitent, est également le lieu d'une redéfinition spectaculaire du concept. En effet, à partir de 1895, J. J. Thomson cherche à montrer expérimentalement qu'il existe un lien entre la matière et les charges portées par les atomes. Cela le conduit à déterminer le rapport entre la masse et la charge des rayons cathodiques dont il suspecte une nature corpusculaire[865]. Il trouve qu'il est constant quelles que soient les natures de la cathode et du gaz présent dans le tube à décharge. J. J. Thomson est alors en mesure d'affirmer devant la *Royal Institution*, le 30 avril 1897, que les rayons cathodiques ne sont rien d'autre que des corps chargés négativement. Il publie un article sur le sujet en octobre 1897 qui allait être considéré comme l'exposition de la découverte de l'électron[866]. Il n'y cité néanmoins jamais ce terme et désigne les corps négatifs comme des « corpuscules », il n'adoptera le mot « électron » qu'en 1906[867]. Après son incursion (qui ne dure que quatre mois) dans le problème soulevé par la nature des rayons cathodiques, Thomson cherche à comprendre en quoi son corpuscule est impliqué dans les processus ioniques. En décembre 1898, il mesure d'abord la charge des ions produits par les rayons X. Selon lui, les ions sont dotés d'une charge identique à celle que portent les atomes d'hydrogène dans les processus électrolytiques. Il généralise ensuite l'application de son hypothèse corpusculaire un an plus tard alors qu'il cherche à déterminer la masse des ions. Il conclue de ces travaux qu'il n'existe pas d'ion positif équivalent au corpuscule[868]. Le corpuscule ne devient un élément universel permettant de rendre compte de la nature de

[865] L'histoire des recherches sur les rayons cathodiques est exposée dans de nombreux ouvrages. Voir notamment Darrigol (1998), p.21-29. Achinstein P. (2001), « Who really discovered the Electron ? », in Buchwald et Warwick eds. (2001), p.403-404 et p.415-416. Davis E. A. et Falconer I. (1997), *J. J. Thomson and the Discovery of the Electron*, (Londres : Taylor and Francis), p.87-150.
[866] Smith (2001), p.21-23. Thomson J. J. (1897), « Cathode rays », *PM*, vol.44, p.293-316.
[867] Smith (2001), p.37.
[868] Smith (2001), p.23. Thomson J. J. (1898), « On the Charge carried by the Ions produced by Röntgen Rays », *PM*, vol.46, p.528-545. Thomson J. J. (1899), « On the Masses of the Ions in Gases at Low Pressures », *PM*, vol.48, p.547-567.

l'électricité qu'en 1899. À partir de cette date, J. J. Thomson conçoit l'ionisation comme une dissociation entre un atome et un corpuscule. Ce ne sont plus les ions de l'électrolyse qui sont à l'origine de la conduction dans les gaz, mais les corpuscules chargés d'électricité négative.

Trois semaines après la conférence d'avril 1897 délivrée par J. J. Thomson, William Thomson, devenu Lord Kelvin expose une généralisation de la nature de l'électricité en repensant les principes globalisant de Boscovich. Il propose alors d'employer le terme « électrion », mot hybride de ceux de Faraday (« ion ») et de Stoney (« électron »). Kelvin motive le choix de cette association par l'honneur à rendre à Faraday :

> « Faraday's law of electro-chemical equivalence seems to necessitate something atomic in electricity, and to justify the very modern term name *electron*. The older, and at present even more popular, name *ion* given sixty years ago by Faraday, suggests a convenient modification of it, *electrion*, to denote an atom of resinous electricity. »[869]

En plus d'accorder à Faraday la paternité du concept d'électron, cette citation démontre que le recours à la terminologie ionique est utile à la compréhension globale de l'électricité[870].

En 1900, lors d'une réunion de la *British Association*, Fitzgerald propose alors le mot « électron » pour désigner le « corpuscule » de Thomson. Ce terme que son oncle George Johnstone Stoney avait introduit en 1891[871] est déjà utilisé par Larmor dans l'objectif de l'intégrer à sa théorie électromagnétique[872]. Par ailleurs, Hendrik Antoon Lorentz (1853-1928) commence, suite à des contacts épistolaires avec Fitzgerald, à rapprocher ses

[869] Thomson W. (1897), « Contact Electricity and Electrolysis according to Father Boscovich », *Nature*, vol.56, p.84.

[870] Interloqué par ce terme, Armstrong en demandera une définition à son auteur en 1906. Kelvin répondra en soulignant que le caractère ionique a été quelque peu délaissé et qu'à l'« électrion » est désormais préféré l'« électron »: « The electrion, as defined by me, is an atom of resinous electricity. It is at present very generally called a negative electron. It is generally believed that all electrions, or "negative electrons" are similar. "Positive electrons", in the language very generally used at present, are atoms of matter without the saturating quantum of electrions, and are different for different substances. The use of "positive" or "negative" electricity becomes embarrassing when, as we all now believe, the resineous electron is the substance of electricity ». Kelvin à Armstrong le 4 avril 1906. Fonds Armstrong (*Imperial College London Archives*), Armstrong Papers (1), 489. Voir aussi Thomson W. (1902), « Aepinus atomized », *PM*, vol.3, p.257-283.

[871] Gooday G. (2001), « The Questionable Matter of Electricity : The Reception of J. J. Thomson's "Corpuscle" among Electrical Theorists and Technologists », in Buchwald et Warwick eds. (2001), p.115-116. Kelham B. B. (1976), « Stoney, George Johnstone », *DSB*, vol.13, p.82.

[872] Darrigol O. (1994), « The electron theories of Larmor and Lorentz : A comparative study », *HSPS*, vol.24, n°2, p.313-316.

interprétations de l'optique d'Helmholtz au corpus issu de l'électrolyse. Il prend en compte l'idée de particules chargées au début des années 1890. Il les désigne d'abord « ion » en 1895, puis « lightion » en 1898, probablement pour le distinguer de l'ion de l'électrolyse, et enfin « électron » en 1899[873].

La confusion terminologique est une conséquence de difficultés conceptuelles face à ce qui semble être un objet nouveau qui s'offre aux savants. Chacun tente de lui donner un nom, il s'agit à la fois de se le rendre intelligible mais aussi d'essayer de marquer de son empreinte le champ savant qui s'ouvre par son étude.

2- Les ions en France.

L'ionisation.

Pendant que la confusion terminologique règne en Angleterre et en Allemagne, les ions intègrent la littérature savante française pour la première fois depuis la courte évocation qu'en avait faite Becquerel près de soixante-dix ans auparavant. Paul Langevin, un jeune Parisien qui vient d'effectuer un séjour d'étude d'une année au *Cavendish Laboratory*[874], imprime dans la capitale française une dynamique de recherche qui permet l'intrusion de l'ionisation en France. Tout juste diplomé de l'École Normale Supérieure, Langevin avait été admis à Cambridge suite à l'obtention d'une bourse de la Ville de Paris. Il y avait acquis les principes théoriques et les techniques expérimentales de l'ionisation et était devenu le principal spécialiste français de la question[875]. À son retour en France, il intègre le laboratoire de physique la faculté des sciences de Paris pour préparer une thèse sur les gaz ionisés[876]. Il ne lui faut que peu de temps pour affirmer son autorité sur la question des ions. Au printemps 1900, devant la Société Française de Physique puis la Société Internationale des Électriciens, il expose aux physiciens français la façon dont les ions sont étudiés à Cambridge et l'intérêt que revêt la détermination de leurs propriétés pour comprendre l'électricité. Il tente de convaincre les auditeurs de la pertinence d'une représentation discontinuiste de l'électricité.

---

[873] Darrigol (1994), p.280. Darrigol (1998), p.18-21. Arabatzis (1996), p.415-424. Falconer I. (2001), « Corpuscules to Electrons », in Buchwald et Warwick eds. (2001), p.83. Darrigol O. (2005), « Les origines électrodynamiques de la théorie de la relativité », *[En ligne]*, Conférence à l'Institut Astrophysique de Paris, consulté le 5 octobre 2013. URL :
www.canal-u.tv/video/cerimes/les_origines_electrodynamiques_de_la_theorie_de_la_relativite.9369
Discussion sur Lorentz à partir de 22'30. Lorentz n'évoquera les « ions » qu'à partir de 1895, c'est-à-dire pendant sa période de publicité massive.

[874] Il y a séjourné d'octobre 1897 à juin 1898. Lelong (1995), p.57 et p.159.

[875] Lelong (1995), p.149-154.

[876] Langevin P. (1902), *Recherches sur les gaz ionisés*, (Thèse de doctorat : Université de Paris).

L'entreprise est audacieuse car le contexte français est moins propice à l'acceptation de l'atomisme que celui qui prévaut en Allemagne et en Grande-Bretagne. Après avoir soumis quelques résultats obtenus par les physiciens du *Cavendish Laboratory*, Langevin affirme :

> « Nous avons bien là tous les caractères fournis par l'expérience, que l'hypothèse des ions ne fait que traduire, en introduisant néanmoins cette notion nouvelle d'un nombre fini de centres chargés ; nous allons voir de plus qu'on est conduit à penser que la quantité d'électricité portée par chacun de ces centres discrets représente une unité insécable, un atome d'électricité. »[877]

Auréolé de son doctorat et fort de son statut d'ancien normalien, Langevin intègre ensuite le Collège de France en 1902[878]. Là-bas, il influence un préparateur de six ans son cadet, Eugène Bloch (1878-1944). Celui-ci conduit des travaux originaux sur l'ionisation provoquée par la phosphorescence[879] et intègre les conceptions théoriques de Langevin, elles-mêmes issues de celles de J. J. Thomson. Bloch mesure également les mobilités et les coefficients de recombinaison des ions en empruntant les méthodes expérimentales de Zeleny et de Townsend[880].

Un évènement important permet également de confirmer l'intégration de l'ionisation aux recherches de certains physiciens français. En août 1900 se tient en effet à Paris le premier congrès international de physique, organisé en marge de l'Exposition Universelle. Langevin y fait lecture de nouveaux travaux de J. J. Thomson[881]. Si aucun membre du *Cavendish Laboratory* ne fait le déplacement, les présences de quatre anciens du comité sur l'électrolyse est à noter. Il s'agit de Kelvin, Gladstone, Arthur William Rücker (1848-1915) et Richard Tetley Glazebrook (1854-1935). Il faut également remarquer la part active que prend Bouty à son organisation. Plusieurs savants très compétents dans les questions ioniques permettent donc d'assurer la publicité en France d'un concept qui n'y avait jusqu'alors jamais vraiment existé.

En France, Paris n'a pas l'exclusivité de l'étude des ions. À la faculté des sciences de Rennes, le titulaire de la chaire de physique est particulièrement prolifique au sujet de l'ionisation. Georges Moreau (1868-1935) est plus âgé que Langevin et Bloch mais il a suivi

[877] Langevin en 1900, cité par Lelong (1995), p.91.
[878] Lelong (1995), p.115.
[879] Bloch E. (1904), « L'ionisation par le phosphore et par les actions chimiques », *Le Radium*, vol.2, p.33-39.
[880] Lelong (1995), p.118-119.
[881] Lelong (1995), p.72-73. Kelvin est président d'honneur du congrès.

la même formation à l'École Normale Supérieure. Son approche de l'ionisation est issue d'inspirations variées. D'abord intéressé par les phénomènes magnéto-optiques au sujet desquels il avait rédigé sa thèse en 1893, il a ensuite effectué des travaux visant à décrire divers phénomènes électromagnétiques. Particulièrement interpellé par les effets de Hall et de Nernst-Ettingshausen[882], il cherchait à réduire l'épaisseur d'échantillons métalliques afin d'en dévoiler leurs causes microscopiques. Avec l'intrusion de l'ionisation en France, le Rennais prend ensuite la décision d'intégrer le concept d'ion à ses recherches[883]. À partir de 1902, Moreau réalise des expériences semblables à celles qu'avait menées Arrhenius en 1891. En mesurant la mobilité des ions négatifs de solutions salines, il conclut qu'il existe un « ion négatif commun » à tous les sels alcalins[884]. Dans la lignée de ces travaux, il décide d'ioniser les sels dans les flammes, de leur appliquer un champ électrique et de mesurer l'effet Hall transversal créé au sein du gaz. L'étude de diverses propriétés des ions permet au physicien breton de conclure qu'il existe un lien entre le champ électrique de Hall et la mobilité des ions du matériau. Il emprunte dans ce cadre, une formule mathématique écrite par un ancien étudiant d'Ostwald, Frederick G. Donnan (1870-1956)[885]. À ce stade, l'interprétation des ions par Moreau est donc issue de la culture physico-chimiste germanique. Mais, lorsqu'il remarque qu'à Cambridge, Harold-Albert Wilson (1874-1964), un des nombreux étudiants de J. J. Thomson a effectué des expériences d'ionisation par les flammes en 1899, Moreau se rapproche des préoccupations britanniques. Il renomme alors « corpuscule » son « ion négatif commun » et cite Thomson et Rutherford[886]. Les ions de Moreau empruntent donc à la fois les conceptions ioniques des physico-chimistes d'Europe du Nord et celles des physiciens de Cambridge. Peu après, malgré quelques tentatives pour maintenir son activité savante, Moreau délaisse largement la recherche pour se consacrer à la charge de doyen de sa faculté.

Les ions et la radioactivité.

L'intégration des ions en France est également l'occasion pour les savants qui s'intéressent à la radioactivité de les utiliser à des fins explicatives. Henri Becquerel (1852-

[882] Il s'agit d'un phénomène magnétique provoqué par un gradient thermique au sein d'un matériau. Il avait été étudié par Nernst et Albert von Ettingshaussen (1850-1932) au laboratoire de Boltzmann à Graz en 1886.
[883] C'est probablement sous l'influence directe de Charles Maurain (1871-1967) qu'il se convainc de l'intérêt qu'il représente pour comprendre des effets magnétiques qui l'intrigue. Maurain est maître de conférences à Rennes depuis avril 1899, travaille lui-aussi sur l'électromagnétisme, et tente de déterminer les comportements magnétiques de dépôts de fer électrolytique. Maurain C. (1901), « Propriétés des dépots électrolytiques de fer obtenus dans un champ magnétique », Journal de physique, vol.10, p.123-135.
[884] Moreau G. (1902a), « Sur la vitesse des ions d'une flamme salée », *CRAS*, vol.134, p.1577.
[885] Moreau G. (1902b) « Sur l'effet Hall et les mobilités des ions d'une vapeur saline », *CRAS*, vol.135, p.1326.
[886] Lelong (1995), p.121-123.

1908), le petit-fils d'Antoine-César dont il a été question dans la première partie de la présente thèse observe, en 1896, un phénomène qui le surprend. En étudiant les sels d'uranium afin de savoir si la phosphorescence qu'ils émettent n'est pas du même type que le rayonnement de Röntgen, il remarque qu'un échantillon de sel d'uranium imprime une plaque photographique sans même qu'une exposition à la lumière n'ait eu lieu[887]. Il observe alors que les « rayons uraniques » émis ont la capacité de décharger des corps électrisés et peuvent rendre les gaz faiblement conducteurs. Pour H. Becquerel, ces radiations sont donc analogues à celles observées par Röntgen dont il conclue une nature phosphorescente[888]. Marie Curie (1867-1934), une jeune savante d'origine polonaise installée à Paris, décide alors d'entame des recherches afin de comprendre l'origine de ce nouveau rayonnement. Ayant renommé « radioactivité » le phénomène observé par Becquerel, elle propose, en janvier 1899, une vision corpusculaire des rayons uraniques. Pour mesurer la conductibilité de l'air soumis aux rayons radioactifs, M. Curie emploie un condensateur. Les plateaux de celui-ci font huit centimètres de diamètre et sont espacés de trois centimètres, l'un d'entre eux est recouvert d'une fine couche pulvérisée de substance radioactive qui permet de rendre l'air conducteur[889]. Le plateau en question est porté à un potentiel élevé par une batterie d'accumulateurs afin d'obtenir un courant de saturation stable ; le second plateau est relié à la terre. La différence de potentiel produit alors un courant électrique dont M. Curie mesure l'intensité. Elle est comprise entre 0,7 et $2{,}6.10^{-11}$ ampères pour les douze composés d'urane étudiés[890]. Mais avec de nouvelles substances radioactives qu'elle a mises en évidence, M. Curie observe des comportements bien différents. Le radium notamment lui semble provoquer une action ionisante bien plus élevée que celle des composés d'urane. Elle l'estime 10^6 fois plus intense. Le rayonnement émis par le radium est tel qu'elle estime que le condensateur n'est plus en mesure de livrer des informations sur la conductibilité de l'air et qu'il ne peut être étudié que très grossièrement[891]. Un élément important de sa démonstration du pouvoir ionisant des rayons du radium est basé sur une expérience réalisée en début d'année 1902 par son mari, Pierre Curie (1859-1906). Celui-ci a placé une ampoule contenant du sel de baryum « radifère » au sein d'une cellule d'électrolyse. Mais, à la différence des électrolytes

[887] Becquerel H. (1896a), «Sur les radiations émises par phosphorescence», *CRAS*, vol.122, p.420-421. Becquerel H. (1896b), « Sur les radiations invisibles émises par les corps phosphorescents », *CRAS*, vol. 122, p.501-503.

[888] Becquerel (1896b), p.503.

[889] Elle observe que, contrairement aux composés de thorium, l'épaisseur de la couche des composés d'urane ne joue pas un rôle significatif dans la conduction électrique. Elle en conclue que l'absorption est donc forte pour les composés d'urane. Curie (1904), p.15.

[890] Curie (1904), p.14.

[891] Curie (1904), p.48-49.

conducteurs qui sont classiquement employés, il a placé dans la cellule plusieurs liquides isolants (sulfure de carbone, éther de pétrole, amylène, chlorure de carbone, benzine, air liquide et huile de vaseline). Il a cherché à évaluer l'effet du rayonnement radioactif sur la conductibilité de ces corps et a obtenu des résultats convaincants : « l'accroissement de conductibilité par l'action des rayons du radium ou des rayons de Röntgen semble se produire pour tous les diélectriques liquides »[892]. Pour Marie Curie, ces expériences prouvent que les rayons du radium ont une action ionisante sur les corps liquides isolants[893]. Du point de vue théorique, elle emprunte à Rutherford l'idée selon laquelle les rayons uraniques et ceux de Röntgen ont le même effet ionisant sur les gaz. M. Curie montre donc son intérêt pour des travaux britanniques, il s'agit là d'une conséquence de la promotion qu'en a fait Langevin n'y est pas étrangère. Pour M. Curie, deux enseignements peuvent être tirés de l'hypothèse de Rutherford. Le premier est que les ions sont produits en quantité proportionnelle à l'énergie de rayonnement absorbée par le gaz. Le second est que les ions (et donc le courant électrique qu'ils produisent) sont difficiles à obtenir : il faut une masse gazeuse importante et un champ électrique fort pour que le plus d'ions possible soient mis en mouvement sans se recombiner entre eux[894]. Elle fait part en outre de sa considération de recherches de Townsend publiées en 1901, en concluant en particulier que les ions en mouvement peuvent en créer de nouveau par collision si le champ électrique est trop fort. De son côté, Becquerel aussi considère à partir de 1903 que les ions sont pertinents pour interpréter ses expériences. Comme M. Curie, il utilise les interprétations ioniques de Rutherford afin d'expliquer la conduction de l'électricité dans des gaz soumis au rayonnement de l'uranium[895]. En 1910, M. Curie résume ses convictions ioniques dans son *Traité de radioactivité*, une compilation d'enseignements prodigués à la faculté des sciences de Paris :

> « Il est particulièrement intéressant de remarquer la liaison étroite qui existe entre le développement rapide de la radioactivité et l'ensemble des résultats obtenus dans une série de recherches théoriques et expérimentales sur la nature des phénomènes électromagnétiques, et sur le passage du courant électrique à travers les gaz. Ces recherches, qui ont établi avec une grande netteté de la conception de

[892] Curie P. (1902), « Conductibilité des diélectriques liquides sous l'influence des rayons du radium et des rayons de Röntgen », *CRAS*, vol.134, p.421.
[893] Curie (1904), p.90.
[894] Curie M. (1904), *Recherches sur les substances radioactives*, 2e édition, (Paris : Gauthier-Villars), p.12-13 et p.19.
[895] Becquerel H. (1903), « Recherches sur une propriété nouvelle de la matière », *Mémoires de l'académie des sciences*, vol.46, p.93-100.

> la structure corpusculaire de l'électricité, comprennent l'étude des rayons cathodiques et des rayons positifs, la découverte et l'étude des rayons Röntgen et l'étude des ions gazeux ; elles ont conduit à la notion de l'existence de particules qui portent des charges positives ou négatives, et qui peuvent avoir des dimensions comparables aux dimensions atomiques ou bien des dimensions considérablement plus petites. »[896]

En France, les ions se sont donc imposés aisément, portés par une génération nouvelle de physiciens influencés par les sciences britannique et germanique.

3- Les physico-chimistes américains et le problème des électrolytes forts.

Les meetings de la *British Association* sont très largement relayés dans les pages de *Nature* ou de l'*Electrician*, ils sont ainsi suivis par les savants du monde entier qui peuvent suivre les débats qui se déroulent au sein des comités[897]. La publicité dont bénéficie le comité sur l'électrolyse est donc importante et les discussions houleuses qui s'y tiennent attirent l'attention d'un grand nombre de savants. Ainsi, une mode des ions, une « ionomania » comme Armstrong la nommera dans les années 1930, s'impose peu à peu dans la communauté scientifique internationale. Le concept d'ion ne se cantonne plus au seul problème de l'électrolyse, il intègre désormais des champs d'investigation nouveaux. Plusieurs laboratoires de chimie physique deviennent alors des centres attractifs pour les jeunes savants que les questions ioniques intéressent. L'idée que des ions existent librement en solution joue également un rôle dans l'extension du champ d'action du concept. Ils peuvent désormais être pensés dans des solutions non soumises à un courant.

Après des débuts empruntés, le laboratoire de Leipzig dirigé par Ostwald attire de plus en plus d'étudiants ; de quatre membres en 1887, il en accueille une trentaine en 1897[898]. L'existence d'un laboratoire dirigé par l'un des plus ardents défenseurs de la nouvelle chimie attire en effet de jeunes étudiants demandeurs de méthodes qu'ils jugent moins conservatrices

[896] Curie M. (1910), *Traité de Radioactivité*, vol.1, (Paris : Gauthier-Villars), p.v-vi.
[897] Armstrong incite Lodge à publier dans la revue grand public *The Electrician*, pour informer les amateurs et toute autre personne intéressée de ce qui se passe à la *British Association* concernant l'électrolyse. Armstrong à Lodge, le 22 août 1887. Fonds Lodge (*UCL Archives*), MS Add 89/7. Un article de Lodge que je n'ai pas pu retrouver en fait état en 1889 : « I was delighted with your note in the Electrician, as an indication of an awakening interest in Electrolysis. » Armstrong à Lodge le 28 avril 1889. Fonds Lodge (*UCL Archives*), MS Add 89/7.
[898] Servos (1990), p.48.

que celles qu'on leur a enseignées jusqu'alors. L'immense majorité des habitués du laboratoire d'Ostwald est étrangère. Cela est dû au fait que la chimie physique manque de prestige et qu'elle est vivement critiquée en Allemagne. Dans le même temps, aux États-Unis en particulier, la formation sur le Vieux Continent reste un gage de perfectionnement. Parmi les nombreux étudiants étrangers d'Ostwald, une grande majorité vient des États-Unis. Pour beaucoup d'étudiants américains en chimie, l'Allemagne représente en effet un idéal de recherche. Le rayonnement et la réputation des laboratoires germaniques dépassent en effet largement les frontières de la Confédération Germanique. Au sein de cette communauté dans laquelle se trouve une majorité de jeunes savants anglophones, Ostwald bénéficie de l'image d'un directeur attentionné et très énergique. Il parvient à enseigner ses méthodes à une génération de jeunes gens qui se destinent à réintégrer leur pays d'origine à des postes scientifiques importants. Parmi les américains qui intègrent le laboratoire de Leipzig à la fin des années 1880, plusieurs avaient d'abord pour objectif de parfaire leurs connaissances en chimie organique. C'est le cas par exemple de Morris Loeb (1863-1912) venu à l'origine pour préparer un doctorat à Berlin auprès d'Hofmann ; de Wilder Bancroft (1867-1953) qui avait étudié sous la direction Rudolph Fittig (1835-1910) à Strasbourg ; ou d'Arthur Noyes (1866-1936) qui se destinait à des recherches au laboratoire d'Adolph von Baeyer (1835-1917). Le cas de ce dernier est intéressant car il montre une ambivalence chez ces jeunes américains attirés par la chimie allemande. Noyes, après avoir acquis une expérience dans la détermination de la structure des composés organiques au *MIT*, décide de se rendre à Munich. Là-bas, avec quelques amis, il pense pouvoir parfaire sa connaissance en la matière auprès du chimiste connu mondialement pour sa détermination de la structure de l'indigo. Mais, à leur arrivée sur le Vieux Continent, Baeyer les informe qu'il ne peut les accueillir dans son laboratoire. Cette première désillusion les oblige à trouver une alternative, ils se rendent alors successivement à Heidelberg, à Bonn pour finalement élire domicile à Leipzig, au laboratoire de Wislicenus. Dès lors, Noyes perd foi en la chimie organique et souhaite changer de voie. Le prestige de ce champ d'étude n'a plus prise sur lui et il commence à le considérer comme saturé et sans perspective de recherche intéressante. A la même période, il commence à trouver un intérêt pour la chimie physique qu'Ostwald professe dans les locaux voisins et il y voit une opportunité de se défaire de la chimie organique :

> « I had been hearing a course of lectures on theoretical and physical chemistry by Prof. Ostwald, and had become much interested in the subject, especially as it is

for the most part new to me ; so it didn't take me very long to decide to give up organic work and begin on a physical chemical Arbeit »[899]

Au laboratoire d'Ostwald, Noyes travaille alors à la préparation d'une thèse qu'il présente à l'été 1890. Ses résultats expérimentaux apportent des arguments supplémentaires à certaines idées théoriques de Nernst sur la solubilité des ions[900]. Il retourne dans son pays natal où il continue ses travaux puis fonde un laboratoire de chimie physique au *MIT*[901]. En l'espace de deux ans, Noyes a donc été attiré par le prestige de la chimie organique, l'a rejetée et a adhéré à la chimie d'Ostwald. L'importance de son rôle dans l'institutionnalisation de la chimie physique aux Etats-Unis est grande car il devient le professeur d'une nouvelle génération d'américains. La « cour du roi Arthur » contribue alors à faire circuler le concept d'ion hors d'Europe[902].

Les physico-chimistes américains se rendent compte depuis quelques temps que certaines solutions ne se comportent pas comme le prévoit la théorie de la dissociation ionique. La loi de dilution d'Ostwald pose problème car, si elle s'applique excellemment aux acides et aux bases faiblement dissociés elle est peu compatible avec le comportement des corps qui se dissocient presque entièrement dans l'eau. Quelque peu dissimulé par les ionistes dans les années 1880 et 1890, le problème devient central pour la seconde génération de physico-chimistes[903]. Noyes envisage une hypothèse audacieuse : les électrolytes forts ne seraient-ils pas intégralement dissociés, même à des concentrations élevées ? Cette idée implique d'imaginer une différence dans la force qui lie les molécules des électrolytes forts de celle qui lie les électrolytes dit faibles. Pour Noyes, les électrolytes faibles sont liés par des forces chimiques tandis que les électrolytes forts le sont par des forces électriques. Dans ce contexte, les travaux de J. J. Thomson affirmant la nature corpusculaire de l'électricité sont bien utiles et fournissent une base conceptuelle solide. Ce dernier tente en effet d'imposer les ions en chimie organique. Il envisage qu'ils puissent être identiques à des tubes de Faraday, représentant des forces reliant les atomes appartenant aux molécules. Selon lui, ces tubes sont des formes que prend l'éther entre deux zones de potentiel électrique différent et permettent

[899] Noyes à H. M. Goodwin, le 5 janvier 1890, cité par Servos (1990), p.58.
[900] Noyes A. A. (1890), « Über die gegenseitige Beeinflussung der Löslichkeit von dissociierten Körpern », *ZPC*, vol.6, p.241-267. Servos (1990), p.122.
[901] Servos (1990), p.58-59 et p.110-114.
[902] Expression empruntée à Servos qui a appris que les étudiants de Noyes le surnommaient « The King », voir p.120 et p.347 (note 69). Il faut également noter les compilations et les traductions d'écrits « fondateurs » de la chimie physique réalisées par deux physico-chimistes américains. Ils permettent une meilleure visibilité au public savant non germanophone. Goodwin ed. (1899) et Jones ed. (1899).
[903] Servos (1990), p.122-123.

au courant de se propager. En conséquence de cette idée, il stipule que l'existence d'une polarité est nécessaire afin de lier les atomes entre eux[904]. Ce point de vue, qu'il expose en 1903 à l'université de Yale, influence largement les Américains. Harry Clary Jones (1865-1916) parvient ainsi, en 1906, à donner une définition corpusculaire de l'ion qui prend l'électron en considération[905]. Dans le même temps, la notation des ions dans la littérature physico-chimique évolue et montre une prise en compte de la quantification de l'électricité qu'implique l'idée d'électron[906]. Dès lors, les tentatives d'application de l'hypothèse de J. J. Thomson sur la liaison chimique se multiplient au *MIT* et une dynamique de recherche s'impose afin de comprendre la nature des liaisons des molécules des composés difficiles à ioniser[907].

À la fin des années 1900, Lewis commence à nourrir des doutes sur la pertinence de l'emploi de la théorie ionique à tous les électrolytes. Lewis a été formé dans un environnement particulièrement ouvert aux questions ioniques. En 1899, il a obtenu un doctorat portant sur l'électrochimie alors qu'il était sous la direction de Theodore William Richards (1868-1928), un ancien membre du laboratoire d'Ostwald. Il s'est ensuite rendu, durant l'année 1900-1901, au laboratoire de Leipzig et à celui alors dirigé par Nernst à Göttingen. Il est désormais installé au laboratoire de Noyes au *MIT*[908]. Lewis estime que les tentatives de généralisation des « avocats trop enthousiastes de la théorie ionique » ont conduit à des abus et ont induit les physico-chimistes en au sujet des comportements combinatoires de nombreux composés, en particulier des électrolytes forts. Selon lui, les trois arguments majeurs sur lesquels repose la théorie de la dissociation ionique peuvent tous être mis en défaut. D'abord, il estime que les mesures de conduction électrique présentent parfois des caractères inexpliqués. Deuxièmement, le principe d'additivité lui semble trop extrême. Troisièmement, et c'est sur ce dernier point que Lewis est le plus critique, l'application de la

[904] Nye M. J. (2001), « Remodeling a Classic : The Electron in Organic Chemistry », in Buchwald et Warwick eds. (2001), p.342.

[905] « When an atom loses an electron it becomes charged positively, since the loss of a negative charge is exactly equivalent to gaining a positive charge. Thus a cation is an atom or group of atoms that has lost an electron. If an atom takes on an electron it becomes charged negatively. An anion is then an atom or a group of atoms that has gained an electron ». Jones H. C. (1906), *The Electrical Nature of Matter and Radioactivity*, (New York : D. van Nostrand Company), p.36. Jones a séjourné en Europe de 1892 à 1894 où il a travaillé, auprès d'Ostwald, d'Arrhenius et de van 't Hoff avant de se rendre à l'université Johns Hopkins. Servos (1990), p.75-76.

[906] Theodore William Richards écrit les ions selon la notation de Nernst en 1898 : Richards T. W. (1898), « The relation of the taste of acids to their degree of dissociation », *The Chemical News*, vol.77, p.91-92. Tandis qu'un professeur du *Rutgers College*, Clarence Livingston Speyers, dans un manuel destiné à l'enseignement, note des charges multiples pour certains ions du fer, de l'or et de l'oxyde de carbone. Speyers C. L. (1897), *Text-Book of Physical Chemistry*, (New York : D. Van Nostrand), p.191-192 et p.210.

[907] Servos (1990), p.131-132.

[908] Hildebrand J. H. (1958), « Gilbert Newton Lewis », *Biographical Memoirs of the National Academy of Sience*, (Washington : National Academy of Science), p.210-211. Servos (1990), p.55.

loi d'action de masse aux électrolytes lui semble souvent impertinente. Il précise qu'elle ne permet pas de rendre compte des combinaisons qui s'opèrent au sein des électrolytes forts. Pour résoudre les contradictions et reconsidérer la portée de la théorie de la dissociation ionique, il pense ainsi que les électrolytes forts doivent être reconsidérés à la lumière d'un autre cadre théorique[909].

À son départ du *MIT* pour l'université de Californie, Lewis publie un article sur la valence et la liaison en 1913[910]. Il y fait part de sa conviction de la réalité des électrons, s'inspirant donc des travaux de J. J. Thomson. Il élabore l'idée selon laquelle les liaisons chimiques doivent être appréhendées comme un partage de paires d'électrons. Selon Lewis, la capacité d'ionisation d'un composé est dépendante de la polarité des liaisons. Il parvient ainsi à rendre compte, suivant le principe de polarité, des différences entre les composés organiques et les électrolytes. Pour lui, il n'y a pas de différence de nature entre les liaisons polaires et non polaires mais seulement des différences dans l'intensité de la force qui unit les composés. Il suppose que les composés inorganiques qui se séparent en ions et ceux, organiques, qui sont moins actifs appartiennent au même continuum[911]. La nature électrique de la combinaison chimique lui permet donc d'expliquer la variété des comportements combinatoires des corps, qu'ils soient organiques ou électrolytiques. En imposant le principe unificateur que représente l'électricité, il parvient ainsi à rendre compte de phénomènes a priori disparates.

4- <u>Intégration des ions dans les sciences du vivant.</u>

Désormais en poste à la *Högskola* de Stockholm où il a acquis le respect de ses pairs, Arrhenius peut de nouveau nouer des contacts savants avec ses compatriotes. Il s'intéresse dorénavant à des sujets éloignés de ses anciennes préoccupations électrochimiques. Ainsi, après une incursion dans le domaine de la cosmologie, il porte son attention aux sciences du vivant. C'est en discutant avec son ami Johan Erik Johansson (1862-1938), le professeur de physiologie de l'*Institut Karolinska*, que l'idée d'une application des principes de la chimie physique à ce champ de la biologie émerge dans l'esprit d'Arrhenius[912]. Il est convaincu que la biologie ne peut se développer en tant que science exacte sans les méthodes physico-

[909] Lewis G. N. (1909), « The use and abuse of the ionic theory », *Science*, vol.30, n°757, p.1-6.
[910] Lewis G. N. (1913), « Valence and Tautomerism », *Journal of the American Chemical Society*, vol.35, p.1448-1455.
[911] Servos (1990), p.132.
[912] Crawford (1996), p.175-176.

chimiques. Il regarde les théories biochimiques comme désuètes et œuvre à y introduire la chimie générale[913]. À la fin des années 1890, il accueille deux étudiants dans son laboratoire. Leurs travaux vont lui permettre d'établir un lien entre chimie physique et sérothérapie. L'un d'eux, Thorvald Madsen (1870-1957), a travaillé un temps auprès d'Ostwald mais a surtout étudié intensément la bactériologie et la physiologie[914]. Après un semestre d'étude au laboratoire d'Arrhenius, Madsen retourne dans son université d'origine, celle de Copenhague, où il prend la tête du département de sérothérapie. Il maintient alors une correspondance avec son ancien professeur qui lui rend plusieurs fois visite entre 1900 et 1902[915]. Au laboratoire danois, les deux hommes travaillent ensemble sur les réactions entre toxines et antitoxines. Ils choisissent de concentrer leurs investigations sur la tétanolysine. Le choix n'est pas hasardeux car la réaction entre cette molécule et son antitoxine peut s'effectuer au laboratoire, être mesurée par colorimétrie et ne nécessite pas l'expérimentation sur un organisme vivant. Pour Arrhenius, cela permet un certain confort expérimental et une bonne marge de manœuvre théorique. Arrhenius et Madsen concluent de leurs expériences que la tétanolysine se comporte comme une base vis-à-vis du sang. En se penchant sur la manière dont elle réagit sur son antitoxine, ils affirment que l'antitétanolysine est analogue à un acide. Ils appliquent ensuite ce principe aux toxines diphtériques dont ils supposent que les propriétés chimiques sont de même type. En prenant comme cadre théorique la loi d'équilibre chimique de Guldberg et Waage, ils dessinent alors une courbe permettant de visualiser la relation entre le taux de neutralisation de la toxine par son antitoxine et l'avancement de l'hémolyse. Arrhenius et Madsen observent une similitude entre leur courbe et celle de la neutralisation d'une base par un acide. Selon eux donc, le processus qui s'est produit entre les deux agents biologiques et analogues à une réaction chimique. Ils pensent, selon les principes physico-chimiques qui les animent, que la toxine et l'antitoxine sont donc des ions agissant les uns sur les autres avec un fort degré d'affinité[916].

Face à l'intrusion de la chimie physique et des ions dans un territoire qu'il occupe depuis des années, Paul Ehrlich (1854-1915) passe alors à l'offensive. Il pense que la manière de faire d'Arrhenius et de Madsen est peu fiable car les phénomènes naturels sont trop complexes et variables pour être appréhendés par les « sciences exactes » et que leur mathématisation n'est pas pertinente. Ainsi, il pense que les « formulas devised by Arrhenius

[913] Arrhenius en 1915, cité par Fruton J. S. (1990), *Contrasts In Scientific Style. Research Groups in the Chemical and Biochemical Sciences*, (Philadelphia : American Philosophical Society), p.245.
[914] Crawford (1996), p.177.
[915] Crawford (1996), p.178 et p.180.
[916] Crawford (1996), p.182.

and Madsen for the reaction of toxins and antitoxins explain absolutely nothing. »[917] Cette première étape d'intégration des ions en biologie est vite suivie d'une vague de tentatives du même ordre.

Après les recherches de van 't Hoff sur la pression osmotique, une dynamique de recherche sur la perméabilité des membranes s'instaure dans plusieurs laboratoires. Au milieu des années 1890, Jacques Loeb (1859-1924), enseignant en physiologie à l'université de Chicago, prend connaissance des travaux ionistes. Certes, ce Prussien d'origine a étudié en Europe les bases de sa discipline, mais l'entreprise de diffusion menée par Arrhenius, aux États-Unis notamment, est la raison principale de sa prise en compte des ions. Dans l'objectif d'appliquer la théorie de la dissociation ionique aux phénomènes biologiques, il calcule la pression osmotique au sein de muscles plongés dans des solutions acides et basiques. Selon lui, l'effet des sels est de nature osmotique et non chimique et il estime pouvoir établir une relation entre la concentration ionique et leur gonflement.

Pour confirmer son intuition que les ions jouent un rôle dans les processus biologiques, il effectue également des expériences sur le Fundulus, un poisson dont les œufs peuvent se développer aussi bien dans l'eau douce que dans l'eau salée. Il tente d'évaluer avec précision les effets des ions sur ces œufs et parvient à déterminer les toxicités relatives de plusieurs d'entre eux[918]. Il parviendra plus tard, en mélangeant les ions de façon appropriée à réaliser la multiplication asexuée en laboratoire, permettant ainsi la parthénogénèse artificielle[919]. Le contexte favorable à l'intégration des visions mécanistes et physiques dans le domaine de la biologie provoque l'appropriation du concept d'ion par de nombreux autres savants[920]. Désormais, les ions ne sont donc plus présents exclusivement dans les instituts de chimie physique, ils deviennent des objets intervenant dans des processus physiologiques et médicaux.

L'idée d'une liberté des ions en solution a permis une reconsidération de leur portée. En l'évoquant, les ionistes ne dispensent pas uniquement les ions d'une emprise physique ou

[917] Ehrlich en 1910, cité par Fruton (1990), p.244-245.
[918] Pauly P. J. (1987), *Controlling Life : Jacques Loeb and the Engineering Ideal in Biology*, (Oxford : Oxford University Press), p.88-89.
[919] Pauly (1987), p.93-117. Voir l'exposition faite dans Loeb J. (1911), *La fécondation chimique*, (Paris : Mercure de France).
[920] Quelques exemples sont Leduc S. (1908), *Electric ions and their use in medicine*, (London : Rebman). Pearce R. et Macleod J. J. R. (1915), *Physiology for dental students*, (St Louis : C. V. Mosby), p.26-34. Sherrington C. S. (1920), *The Integrative Action of the Nervous System*, (New Haven : Yale University Press), p.16-17.

naturelle ; ils les soustraient de l'hégémonie électrochimique qui, depuis 1800, ne leur accorde d'existence que lors de l'application d'une force électrique. En ne dépendant plus uniquement du courant électrique pour exister, ils sont émancipés de l'électrolyse et intégrés à de nouveaux corpus.

Épilogue : Un prix pour les héros.

Lorsqu'à la fin des années 1890 une fondation permettant de récompenser les savants de toutes nationalités est créée suite à la révélation du testament d'Alfred Nobel (1833-1896), Arrhenius est désormais bien installé au sein des institutions suédoises : il participe à l'organisation de la société physique d'Uppsala depuis 1886 et à celle de Stockholm depuis 1891, il est titulaire de la chaire de physique de la *Högskola* et en devient le recteur en 1897[921]. C'est à ce titre qu'il s'implique dans les discussions visant à organiser l'attribution de plusieurs Prix Nobel. Nommé au comité Nobel pour la physique en 1901, il joue dans le même temps un rôle informel important auprès du comité pour la chimie. Il use alors de sa position privilégiée pour permettre à ceux qui l'ont soutenu de s'assurer la fortune financière et la gloire savante.

Ainsi, un nombre important d'auteurs qui ont intégré le concept d'ion à leurs travaux entre les années 1880 et 1900 bénéficient du Prix Nobel, qu'il soit de chimie ou de physique. L'influence d'Arrhenius est clairement en jeu en 1901 : il défend avec force les travaux de van 't Hoff sur les solutions ; son implication a un poids non négligeable dans la décision finale du comité d'accorder à son ami hollandais le premier Prix Nobel de chimie[922]. Pendant les discussions, il est d'ailleurs un temps envisagé qu'il soit partagé avec Arrhenius. La valorisation des travaux de van 't Hoff est donc aussi, indirectement, celle de ses propres recherches. Il doit attendre deux ans et une désolidarisation temporaire du comité pour se voir attribuer le prix en 1903. L'éventualité de lui attribuer simultanément le prix de physique est même avancée[923].

De plus, son rôle est important dans la difficulté d'attribution du prix à Nernst qui fut son ami dans les années 1880-1890 et avec qui il est désormais brouillé[924]. À sa place, Arrhenius préfère défendre Rutherford, nommé en 1908 ; Ostwald, en 1909 et M. Curie, en 1911[925]. Ces choix ne sont pas hasardeux, ils concernent des savants qui ont tous connu le succès savant en employant les ions, comme lui. M. Curie, qui a emprunté très tôt le concept d'ion après sa redéfinition par Arrhenius, est également nommée au Prix Nobel de physique

[921] Crawford E. (1987), *The Beginnings of the Nobel Institution : The Science Prizes, 1901-1915*, (Paris : Éditions de la Maison des Sciences de l'Homme ; Cambridge : Cambridge University Press), p.34-53.
[922] Crawford (1996), p.173-174. Il est à noter que dès l'instauration du prix, Arrhenius tente de jouer de son influence pour permettre la création d'un institut de chimie physique à Stockholm financé par la fondation Nobel. Il parvient à ses fins en 1905 après avoir menacé l'Académie des Sciences de la ville de partir pour occuper une chaire de chimie à Berlin. Crawford (1996), p.217.
[923] Crawford (1996), p.204-205.
[924] Crawford (1996), p.174-175 et p.219-220.
[925] Crawford (1996), p.232-233.

en 1903. Arrhenius valorise aussi les travaux d'ionisation de ceux avec qui il a parfois communiqué. Ainsi, après avoir fait connaître en Suède les recherches de J. J. Thomson et Rutherford très tôt après leurs publications originales[926], ils reçoivent respectivement le Prix Nobel de physique en 1906, et celui de chimie en 1908.

Ces multiples nominations apportent un prestige indéniable à ceux qui ont su relancer l'intérêt pour les questions ioniques en Europe. Défendu par des savants présentés comme ses glorieux modernisateurs, le concept d'ion est dorénavant installé dans la littérature savante tout en étant largement enseigné à des étudiants de toutes disciplines et de toutes nationalités.

Dans le même temps, les nationalismes se durcissent en Europe, ils vont avoir raison des idéaux universalistes de ceux qui ont permis au concept d'ion de devenir incontournable dans les sciences chimiques, physiques et biologiques.

[926] Crawford (1987), p.34.

Conclusion de la troisième partie.

La redéfinition du concept d'ion à partir des années 1880 est la conséquence de deux contextes concomitants. Le premier est la valorisation accordée à une science universelle. Certains savants refusent la compartimentation des connaissances qui leur est imposée depuis que la spécialisation et la professionnalisation des sciences s'est implantée partout en Europe. Parmi eux, beaucoup aussi, rejetant les oppositions entre les peuples, accordent à la science une valeur internationaliste qu'ils estiment nécessaire à la compréhension de la nature. Le second contexte est une conséquence directe de ce climat universaliste. Face à la spécialisation, les scientifiques dont il a été question dans cette troisième partie découvrent une possibilité originale d'exister sur la scène savante. Puisque le discours universaliste gagne du terrain, ils légitiment leur place par leurs méthodes unificatrices. Il se produit ainsi un phénomène qui peut paraître paradoxal : plusieurs savants se spécialisent désormais dans l'universel. Trois groupes partagent cette ambition : les ionistes fédérés autour d'Arrhenius, certains maxwelliens fédérés autour de Lodge et quelques organiciens fédérés autour d'Armstrong. Ces trois fédérations cherchent à rapprocher physique et chimie par l'électrolyse et le font de manière bien spécifique. Il faut différencier deux manières d'appréhender l'électrolyse, elles sont issues des contextes nationaux.

Lorsqu'il entame ses travaux sur la conductibilité des électrolytes au début des années 1880, Arrhenius voit d'abord son sujet comme un moyen de mieux connaître un point précis de l'électrochimie (le comportement des électrolytes très dilués). Or, en Suède, il évolue dans un contexte particulier. Subissant l'influence conjointe de deux professeurs, l'un spécialiste de chimie, l'autre de physique, il acquiert une double culture qui marque profondément son travail. Fort d'une autonomie importante dans la conduite de sa réflexion, il s'informe également par lui-même de nombreuses théories issues de problèmes électrochimiques, électriques, thermodynamiques ou organiques. Les principes qu'il établit alors pour rendre compte de ses résultats expérimentaux sont ainsi empreints d'une grande variété culturelle. Ce contexte confère donc à sa thèse un caractère hautement syncrétique, ce qui, en plus de l'énergie qu'il déploie pour défendre son travail, attire inévitablement l'attention. Les détracteurs de sa thèse sont alors aussi nombreux que ceux qui l'encensent. L'agrégation autour d'Arrhenius d'un groupe de savants cherchant à rapprocher physique et chimie lui permet de s'assurer une légitimité. Les *ionistes* deviennent alors les défenseurs d'une théorie qui place le concept d'ion au cœur de toute considération chimique. En lui accordant des

actions électriques, mécaniques et thermiques, ils prétendent comprendre la chimie en mobilisant des méthodes physiques.

En Grande-Bretagne, il faut attendre la venue d'Helmholtz, un référent qui symbolise à lui seul la science universelle, pour stimuler la réappropriation de l'électrolyse. En prétendant qu'un retour à ce sujet est nécessaire pour élucider les problèmes de combinaisons organiques, il en provoque le renouveau en Grande-Bretagne. Mais le contexte est bien différent que celui qui prévaut en Allemagne : l'intérêt pour l'électrolyse s'est largement estompé depuis les travaux des années 1830 menés par Faraday. Armstrong, qui a été éduqué dans l'orthodoxie organique, n'a guère de compétences pour relever le défi d'Helmholtz. Percevant un potentiel chez les lecteurs de Maxwell, il cherche alors à rassembler les cultures chimique et physique pour mieux comprendre l'électrolyse. Ainsi, la fondation du comité sur l'électrolyse est légitimée par sa capacité à mettre en relation la physique et la chimie.

Les organiciens et maxwelliens britanniques se réunissent autour d'un objectif commun mais ont des approches bien spécifiques. Le comité sur l'électrolyse prend ainsi un caractère instable. Au contraire, les physico-chimistes du continent, qui se fédèrent autour d'une théorie solide, de pratiques de laboratoires communes et d'un journal indépendant, bénéficient d'une grande stabilité. Le rapprochement entre physique et chimie se concrétise donc différemment chez les Britanniques et les Continentaux. Les premiers cherchent à réunir des compétences disparates, les seconds cherchent à étendre le champ d'action de leurs théories ioniques.

Les points communs dans les conceptions savantes entre les trois groupes ne concordent pas avec les appartenances nationales. La fédération maxwellienne est en effet bien plus proche de celle des ionistes nordiques que de celle des organiciens britanniques. Cela est la conséquence d'une culture commune essentiellement issue de la théorie cinétique des gaz. Les physiciens britanniques sont bien au fait de cette dernière car elle a été largement étudiée par Maxwell. De leur côté, les ionistes ont connaissance des travaux de Clausius dans le domaine à travers l'application théorique qu'il en a fait à la conduction électrolytique. Les deux groupes parlent donc sensiblement le même langage et s'accordent sur l'importance de traiter la combinaison chimique selon les principes thermodynamiques. Par ailleurs, leurs cultures électriques sont équivalentes. Tous sont lecteurs de Maxwell ou de Wiedemann et ils utilisent au laboratoire des instruments semblables. La terminologie électrolytique s'est par ailleurs répandue aux études de conductivité dans les gaz que certains maxwelliens entreprennent. Les organiciens, quant à eux, ne prennent pas en compte les travaux de

Clausius. Voyant qu'ils perdent de monopole de la question de la combinaison chimique, ils développent alors une attitude défensive. Leur ambition est l'établissement d'une théorie concurrente de celle des ionistes pour maintenir l'hégémonie de la chimie organique dans le domaine. Ils cherchent, en vain, à recentrer le débat autour de leurs préoccupations.

La période de dialogue intense entre maxwelliens et ionistes constitue un cas emblématique de la méthode employée dans cette thèse. Lorsqu'intervient l'intrusion des idées ionistes en Grande-Bretagne, les maxwelliens ont une vision très théorique de la propagation de l'électricité. Les méthodes expérimentales de l'électrochimie qui sont désormais visibles à travers le comité sur l'électrolyse provoquent alors une émulation qui change les perceptions des deux groupes. Schuster et J. J. Thomson s'approprient les dispositifs expérimentaux des ionistes et les adaptent à leurs questionnements. Ils reproduisent alors par mimétisme les méthodes expérimentales traditionnelles de l'électrochimie afin d'expliquer la conduction électrique dans les gaz, un milieu que les ionistes n'étudient pas. Les maxwelliens intègrent alors à leurs propres travaux le concept d'ion promu par les ionistes. Ils étudient la nature des ions à travers la pratique de l'ionisation dans les gaz. Ils transforment le concept d'ion en stipulant que sa charge électrique est discrète. De leur côté, à l'issue des échanges, les ionistes élaborent une théorie nouvelle : celle de la dissociation ionique. Ces deux nouveaux problèmes que constituent l'ionisation et la dissociation ionique permettent d'affirmer les ambitions disciplinaires des deux groupes. Ils attirent à eux de jeunes savants et contribuent à assurer la pérennité de deux champs nouveaux : la chimie physique et la microphysique. L'étude de la circulation du concept d'ion permet donc de rendre compte des échanges complexes à l'origine de l'émergence de deux méthodes et de deux grands champs d'investigation. [Cf schéma p.282]

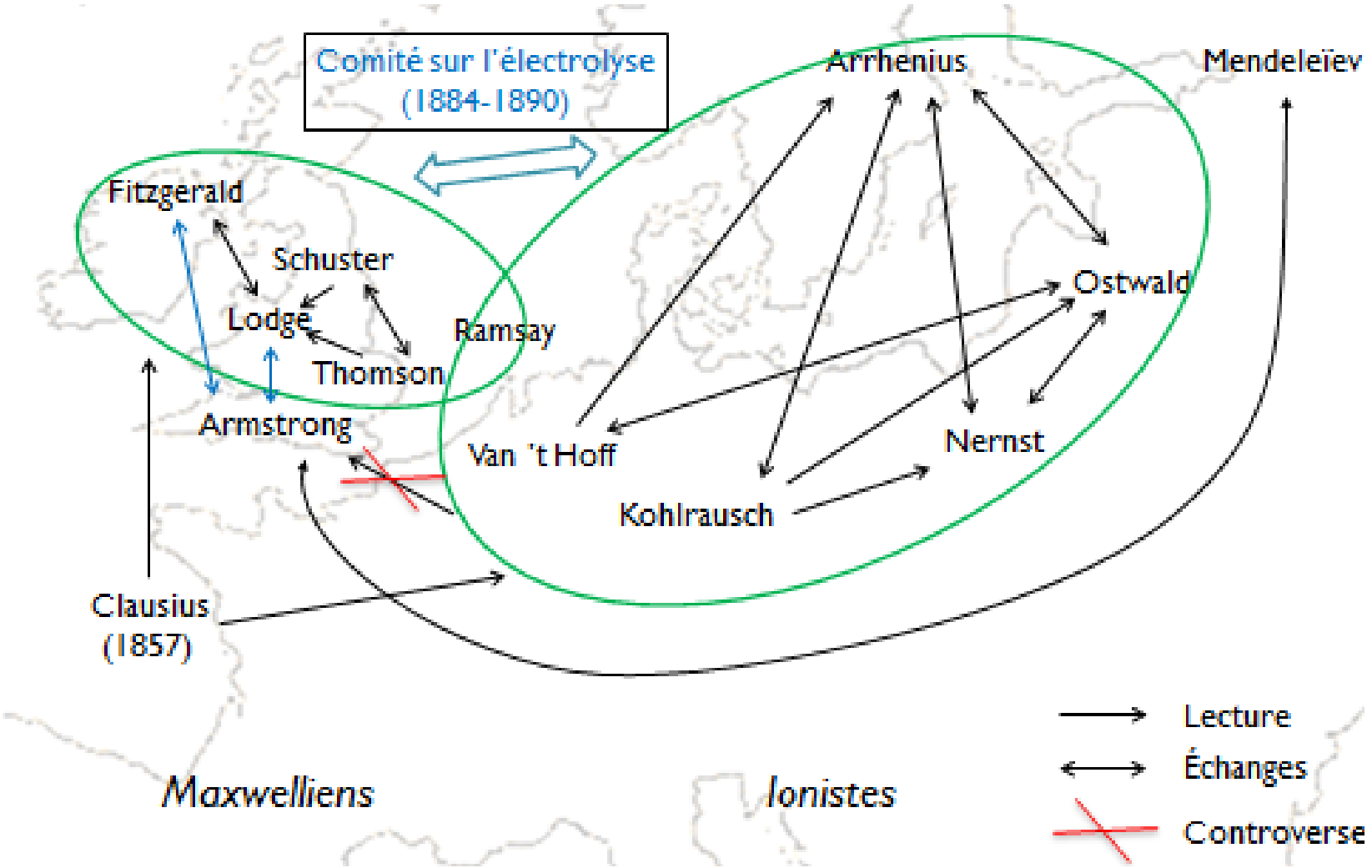
Conçu pour être très vivant et pour avoir un large champ d'action, le comité sur l'électrolyse atteint un seuil de dynamisme élevé avec la discussion de travaux continentaux. Il contribue à donner une excellente visibilité au concept d'ion dans les sphères savantes locales et globales ainsi que dans la sphère publique. Les ions bénéficient autant de la publicité de la controverse que de l'énergie déployée par les ionistes et les maxwelliens pour les faire connaître. Favorisé par le contexte internationaliste, une théorie hybride (la dissociation ionique) et une hypothèse consensuelle (l'ionisation) émergent des discussions, elles confèrent au concept d'ion un caractère unificateur fort. Son étude historique permet donc de rendre compte, par la diversité de ses formulations, de ses acceptations ou de ses

hybridations, de la manière dont les savants communiquent. Ils élaborent ensemble le concept ou revendiquent les uns contre les autres leurs propres approches. Cela permet de dépasser l'image de sciences hermétiques largement véhiculée par l'historiographie[927].

Dès lors, les Britanniques, qui avaient délaissé les ions depuis les années 1850 se les réapproprient. En retour, leurs idées influent largement sur les recherches ionistes et permettent la formulation de la théorie de la dissociation ionique. L'ion, qui est au cœur des discussions, acquiert un statut de concept hybride, dont les propriétés sont autant physiques que chimiques. Ainsi libérés des seuls problèmes électrolytiques, les ions permettent de rendre intelligibles certains aspects de la conduction dans les gaz, de la radioactivité, de la combinaison des corps organiques ou des sciences du vivant. Le concept d'ion a donc été intégré au sein de cultures que la plupart des savants de la fin du XIX^{e} et du début du XX^{e} siècle considèrent comme chimique, physique ou biologique. Les entreprises de vulgarisation, les nombreuses diasporas, l'enseignement et la glorification des défenseurs du concept d'ion accomplissent de le rendre incontournable dans la science du début du XX^{e} siècle.

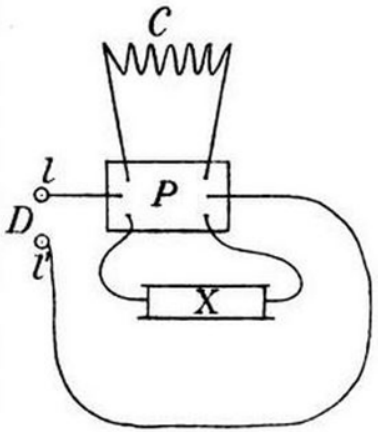
[927] Sur la tension entre unité de la science voulue par les savants du XIX^{e} siècle et « désunité » effective des connaissances, voir Hacking I. (1996), « The Disunities of the Sciences », in Galison et Stump eds. (1996), p.37-74.

Circulation de l'ion d'Arrhenius (1880's-1900's)



Le comité sur l'électrolyse (1884-1890)
Un nœud de convergence

Ionistes



Chimie physique
(Dissociation ionique)

Comité sur
l'électrolyse

Maxwelliens



Microphysique
(Ionisation)

Conclusion Générale : stabilité et transformations comme gages de l'existence du concept d'ion.

L'histoire du concept d'ion éclaire les relations tissées au XIX^{e} siècle entre des savants appartenant à des cultures multiples. Dans cette thèse, les dynamiques de son intégration dans chacune d'entre elles ont été exposées et trois périodes distinctes de son histoire ont été analysées. Ce que chacune a révélé permet d'apporter des réponses à la problématique posée en introduction. Dans la première partie, il a été montré que, dès le début du siècle, le problème de décomposition électrochimique bénéficie d'une implantation massive en Europe. Il est constitué d'un socle culturel commun et de spécificités propres aux territoires dans lesquels il est étudié. La seconde partie a permis de souligner que le concept d'ion existe de différentes manières. Il émerge, il est utile à la production de techniques et de savoirs nouveaux, il est imbriqué dans des cultures et noue des relations étroites avec d'autres concepts. Finalement, dans la troisième partie, son fort caractère transculturel a été mis en évidence à travers la propension des savants qui l'étudient à établir des dialogues.

En analysant la circulation du concept d'ion, on observe qu'il maintient des caractères fixes tout en se transformant régulièrement. Ces deux aspects complémentaires lui assurent sa perpétuation tout au long du XIX^{e} siècle. Prises conjointement, sa stabilité et sa capacité à se transformer sont les gages de son existence.

1- Stabilité.

Plusieurs éléments confèrent une forte identité au concept d'ion tout au long du XIX^{e} siècle. Il conserve plusieurs caractéristiques irréductibles dont les principaux aspects sont issus de l'importance de la théorie électrochimique de Faraday, de la croyance permanente de l'existence d'un lien intime entre électricité et matière, et d'un environnement expérimental axé autour des générateurs et des instruments de mesure de l'électricité. La force de l'identité du concept d'ion réside donc autant dans ses portées philosophique, théorique et terminologique que dans l'entourage pratique au sein duquel il est utilisé ou à partir duquel il est étudié. Cette stabilité est la raison principale pour laquelle il m'est apparu pertinent d'évoquer *un* concept d'ion plutôt que *des* concepts d'ion.

Glorifié comme celui qui a permis une meilleure compréhension du phénomène de décomposition électrochimique, Faraday est évoqué de manière récurrente dans les textes

faisant appel au concept d'ion. Une théorie, sa loi de l'électrolyse définie, sert à montrer que ce que le savant étudie est bien ionique ; un instrument, son voltamètre, est employé pour mesurer les effets électriques imputés aux ions. En plus de l'utilisation massive du voltamètre, la production et la mesure des caractéristiques ioniques s'effectuent selon des méthodes expérimentales qui ne changent guère dans le temps. Issu de la tradition de la décomposition électrochimique par la pile de Volta, les instruments employés pour étudier les ions ont plusieurs points communs. Ils sont tous dotés de deux « pôles » ou « électrodes » au milieu desquels l'objet de l'investigation est toujours un fluide. La propagation de l'électricité est donc pensée comme la mise en mouvement des ions au sein des fluides conducteurs : solutions inorganiques et organiques, gaz ou encore fluides physiologiques. Enfin, lorsqu'il investit des territoires savants nouveaux, le concept d'ion est toujours accompagné d'une même terminologie. Les « ion », « anion », « cation », « électrolyte », « électrode », « anode » et « cathode » sont une part majeure du maintien de sa cohésion sémantique.

La stabilité du concept d'ion réside également dans la promotion permanente de l'idée d'une unité de la nature partagée tout au long du XIX^{e} siècle par les savants qui l'étudient ou qui l'utilisent. Dès le début du siècle, les philosophies savantes européennes privilégient une vision universelle de la nature, elles décrivent le monde comme un tout. Les analogies rapprochent l'électricité et la matière comme une évidence. Le lien qu'y voient certains savants britanniques, germaniques et francophones est rendu symbolique par le concept d'ion qui, à lui seul, porte des aspects cruciaux des connaissances sur la matière et l'électricité. Chez certains (qui évoluent essentiellement dans l'Allemagne des années 1850 à 1890), le caractère unificateur du concept d'ion est affirmée par l'implication des mathématiques, une science qu'ils perçoivent comme la plus apte à rendre intelligible la globalité des phénomènes naturels. Ceux-ci s'appliquent à entourer le concept d'ion d'un formalisme rationnel qui lui assigne ses propriétés migratoires. La légitimité de son existence est donc assurée par le caractère jugé supérieur des mathématiques. Plus tard, face au contexte de spécialisation savante, des discours globalisants mettent en avant l'unité de la science et cherchent à décrédibiliser les éclatements disciplinaires et nationaux qu'elle subit. L'idée que le concept d'ion peut rendre compte de la combinaison chimique par l'électricité fait qu'il est perçu comme un objet rendant à nouveau possible le dialogue entre chimie et physique. Ce contexte de valorisation de l'unité de la nature fait donc du concept d'ion un symbole et un enjeu de rapprochement disciplinaire.

2- Transformations.

Le socle commun dont il vient d'être question n'interdit en rien l'adjonction ou la soustraction de certains caractères du concept d'ion. Il se propage tout au long du XIX^{e} siècle en subissant l'influence des contextes au sein desquels il s'intègre, son existence s'inscrit donc dans une grande variété spatio-temporelle. S'il est en partie défini par quelques éléments forts de stabilité, les manières de l'appréhender sont d'une profonde inconstance.

1800-1824 : pluralité savante et transformations.

Toute pensée, savante ou non, est transformée une fois qu'elle est communiquée à un tiers. La capacité à faire communiquer les concepts influe donc sur leurs changements de définition. Le concept d'ion bénéficie d'une immense sociabilité qui se constitue avant même sa formulation et qui se perpétue ensuite. Elle lui confère un champ d'action très large. Le problème de la décomposition électrochimique s'implante ainsi massivement en Europe dès 1800.

Lorsqu'ils reçoivent la pile de manière privilégiée de la part de Volta, Nicholson et Carlisle observent très vite sa capacité à décomposer les liquides. Ils exposent leurs observations ainsi que celles d'autres Britanniques dans les pages du journal édité par Nicholson. Davy se démarque assez vite car il bénéficie d'excellents moyens et peut expérimenter à plein temps sur le sujet. Il élabore une théorie de l'affinité où sont sous-jacentes ses conceptions de la matière et de l'électricité et devient en quelques années un leader incontesté de l'électrochimie. À Uppsala, Berzelius élabore une théorie électrochimique sensiblement différente, elle montre son attachement pour la dualité des fluides électriques et pour l'atomisme. Il gagne en influence auprès de certains chimistes français et germaniques. Pour les *Naturphilosophen*, la décomposition est un terrain parfait de spéculation qu'investissent Ritter, Oersted et Grotthuss. Depuis 1800, des pratiques de la décomposition électrochimique bien spécifiques se sont donc implantées en Grande-Bretagne et sur le continent. Chaque savant appréhende le problème d'une manière qui lui est propre et qui dépend de la culture dans laquelle il évolue. Les technicités expérimentales, les conceptions philosophiques, les représentations de la matière et de l'électricité divergent. Le grand nombre de savants qui peuvent s'y intéresser contribue donc à lui octroyer un caractère hautement transformable. Puisqu'il est marqué par une grande diversité d'approches, tous les concepts formulés autour du phénomène de décomposition électrochimique ont un fort potentiel de transformation.

1834-1884 : existence et transformations.

Après sa formulation par Faraday en 1834, le concept d'ion est effectivement transformé au contact des diverses approches européennes de l'électrochimie. En territoire savant britannique, lieu même de son émergence, sa portée pratique atteint un degré nouveau. Le voltamètre de Faraday, qui mesurait la quantité d'électricité transportée par les ions, est accompagné désormais de deux batteries (construites par Daniell et Grove) qui produisent des courants constants grâce à la maîtrise des mouvements ioniques. Mais cette transformation n'est que l'addition d'un caractère ; elle est moins spectaculaire que celles qui s'opèrent ensuite sur le continent.

Depuis Volta, certains savants avaient entièrement basé leur conception du fonctionnement de la pile sur l'idée selon laquelle l'électricité se forme au contact de deux métaux différents. Par ailleurs, l'autorité de Berzelius avait permis un consensus général autour de sa théorie électrochimique, corpus solide et s'accordant avec la théorie du contact. Ces deux spécificités sont largement implantées en territoire savant germanique et provoquent d'abord un hermétisme général envers le concept d'ion. Malgré tout, il bénéficie de la traduction en allemand des *Researches* de Faraday ; de l'implantation des piles de Daniell et de Grove dans les laboratoires germaniques ; des efforts de Schönbein pour marier les sciences britannique et germanique ; et de la publicité apportée par une controverse majeure. Au milieu du siècle, plusieurs savants germaniques intègrent donc le concept d'ion. C'est dans leurs écrits qu'il subsiste et qu'il subit aussi d'importantes transformations. En étant employé à la résolution du problème de la loi d'Ohm, il trouve ainsi une nouvelle utilité. Pour permettre cette résolution, son entourage expérimental est modifié ; s'il laisse toujours une place aux électrodes, la source de courant électrique a changé. Des générateurs de courants alternatifs se substituent ainsi aux batteries constantes. Avec la méthode de dépolarisation des électrodes, les savants accroissent leur maîtrise du concept d'ion en supposant qu'ils en contrôlent le mouvement. Ils déterminent de manière très précise ses propriétés de mobilité. Ils lui ajoutent aussi plusieurs autres utilités comme la compréhension des phénomènes de passivation et de polarisation. Ils accompagnent leur appropriation du concept d'ion d'un formalisme mathématique élaboré ainsi que de représentations schématiques qui s'inscrivent dans leur tradition savante. Le concept d'ion subit également des changements de définitions en conséquence d'un atomisme plus assumé et de la dualité électrique qui lui est imposée. Au contact des savants germaniques, il s'est donc transformé dans ses caractères philosophique, théorique et expérimental.

1884-1910's : imbrication complexe des échanges et des transformations.

L'histoire du concept d'ion permet de mettre en exergue l'évolution des discours savants universalistes tout au long du XIX^e^ siècle. Or, les tenants de cette vision de la science du début du XIX^e^ siècle sont bien différents de ceux qui les supplantent cent ans plus tard. Les premiers sont bien plus isolés que les seconds qui évoluent dans un contexte d'émulation et de concurrence. Ces derniers sont acteurs de jeux d'influence complexes sans commune mesure avec ceux auxquels se livraient leurs aînés. Si certains savants de la fin du siècle légitiment leurs travaux en faisant valoir leur portée globalisante c'est parce que la spécialisation scientifique est devenue une nécessité. En devenant les tenants de l'universalisme savant, les ionistes et les maxwelliens des années 1880-1890 trouvent une niche dans laquelle ils peuvent évoluer. Dans ce contexte nouveau, le concept d'ion est l'objet de multiples tentatives d'appropriation. Son caractère unificateur laisse place à des revendications disciplinaires, à des discours légitimant son étude par des savoirs qui se sont compartimentés. Cela entraîne de nombreux changements de définition. Dans les années 1880, les transformations du concept d'ion s'opèrent donc selon des régimes difficilement comparables avec ceux des décennies précédentes.

Lorsqu'il rédige sa thèse sur la conductibilité des électrolytes, Arrhenius évolue dans un contexte propice à la synthèse de travaux épars catégorisés comme chimique ou physique. En compagnie de quelques jeunes savants désireux, comme lui, de renouveler la chimie en lui appliquant des principes physiques, il transforme profondément le concept d'ion. Les travaux syncrétiques des physico-chimistes lui font ainsi porter des informations issues de cultures très variées. L'énergie qu'ils emploient à promouvoir leurs convictions offre alors au concept d'ion une grande visibilité sur la scène savante.

La création d'un comité sur l'électrolyse à la *British Association* est un nouveau stade dans l'intérêt porté au concept d'ion, il provoque la confrontation entre des cultures que le temps a éloignées. Lodge et Armstrong, ses deux organisateurs, ont des conceptions très différentes de l'électrolyse qu'ils souhaitent faire concorder. Avec la présentation des travaux des physico-chimistes, le comité devient alors une zone d'échange au sens de Galison[928].

[928] Je fais remarquer ici que l'anthropologie des sciences et l'idée de zone d'échange de Galison n'est applicable au concept d'ion qu'à partir de cette période d'intense communication. Ce n'est que dans le contexte des fédérations, qui est une conséquence de l'augmentation du nombre de savants qu'elle peut apparaître. Elle est une conséquence de la complexité des rapports entre groupes humains. Quand Faraday invitait Daniell à son laboratoire, il n'avait besoin que de sa propre autorité pour le convaincre de la pertinence du concept d'ion. Quand Berzelius le refusait, il ne cherchait pas à s'associer à d'autres savants pour défendre sa position. Quand Schoenbein et Hittorf travaillaient, seuls, à Bâle et à Münster, ils n'avaient d'autre moyen que de lire les

Depuis les années 1880, les travaux de Schuster et Thomson au sujet de la conduction dans les gaz les entraînent vers une analogie entre les gaz et les électrolytes. Par ailleurs, leur approche de la théorie cinétique des gaz est compatible avec celle des physico-chimistes. La formulation de la théorie de la dissociation ionique est alors la conséquence des échanges et de l'émulation entre ionistes et maxwelliens. Le concept d'ion participe ainsi à l'intelligibilité des théories et des pratiques expérimentales entre les deux cultures. Les transformations sont donc ici intimement liées aux communications. Dans le même temps, le rôle attribué au concept d'ion dans la combinaison chimique est mal accepté par les organiciens. Une démarcation franche se maintient alors entre physiciens et chimistes lors des réunions du comité sur l'électrolyse. Une crise de communication est clairement observable et empêche pour l'heure toute appropriation du concept par la chimie organique. La controverse qui se noue participe néanmoins à sa publicité et attire l'attention de nombreux jeunes savants.

En Grande-Bretagne, les maxwelliens prennent alors le pouvoir sur les questions ioniques et parviennent à discréditer les organiciens au sujet de la combinaison chimique qu'elle s'octroyait depuis les années 1830. En première ligne, ce sont donc les maxwelliens, présents en masse lors des débats du comité sur l'électrolyse, qui s'approprient le concept d'ion. Les membres du *Cavendish Laboratory*, centre dynamique de l'ionisation, obtiennent de nombreux résultats et confèrent une précision descriptive aux ions. Ils lui associent l'électron, opérant ainsi l'une des plus spectaculaires transformations du concept d'ion : la matérialisation de sa charge électrique. Le laboratoire communique massivement ses travaux et provoque l'intérêt pour les ions de plusieurs savants français qui les intègrent à de nouveaux problèmes.

La liberté physique accordée aux ions suite aux travaux d'Arrhenius de 1887, permet au concept une émancipation des problèmes électrolytiques. Il peut désormais exister ailleurs que dans le champ électrochimique et intégrer de nouveaux problèmes, revendiqués comme physiques, physico-chimiques, chimiques voire biologiques. Cela provoque aussi sa soumission à des cultures qui lui étaient jusqu'alors étrangères. Ainsi, les physico-chimistes américains qui se forment aux laboratoires d'Ostwald et de Nernst puis qui essaiment les idées ionistes dans leur pays, transforment l'ion en parvenant à l'intégrer à une théorie globale de la liaison chimique. La publicité acquise par le concept et le soutien apporté par Arrhenius, lui fait également intégrer des problèmes biologiques, physiologiques ou médicaux. La communication du concept provoque toujours divers appropriations, rejets ou remodelages.

---

publications de Faraday. À partir des années 1880, la constitution de plusieurs groupes de savants qui cherchent à définir les ions change considérablement la donne.

Ses transformations fréquentes sont la conséquence de sa propagation à travers un paysage savant éclaté.

3- Apports historiographiques : figures de l'ion et sociologie savante.

L'idée d'une dualité entre stabilité et transformations du concept d'ion permet de donner des réponses aux questions posées dans l'introduction de cette thèse. Concernant le statut épistémique de l'ion tout d'abord, il apparaît qu'il peut être appréhendé à travers cette dualité. La manière dont les savants l'exposent dans leurs discours s'accompagne en effet toujours de relations inter-conceptuelles qui stabilisent sa définition à un temps donné. Par ailleurs, les relations qu'il noue avec d'autres concepts impriment un dynamisme au concept d'ion en conséquence de leurs caractères évolutifs. L'application de la dualité stabilité/transformations à l'ion s'inscrit donc dans sa temporalité propre. Dans le même temps, ses entourages théoriques et terminologiques qui lui sont associés par Faraday ; celui, expérimental, offert par Daniell et Grove ; et celui de la permanence du recours à l'unité de la nature qu'il symbolise lui donnent un caractère très stable. Ainsi, la manière dont il existe est hautement dépendante des cultures qui le considèrent. La dualité stabilité/transformations du concept d'ion est ici engagée dans les degrés commun et divergent de la culture de l'électrolyse. Concernant la portée sociale du concept d'ion ensuite, elle se matérialise par la formation de groupes de savants qui se stabilisent autour de théories fédératrices ou au sein d'organisations promouvant l'unité de la science. D'autre part, cette portée sociale se concrétise par une dynamique d'échanges entre les groupes provoquant des transformations conceptuelles profondes.

Trois figures de l'ion ont été décrites dans cette thèse. À partir de 1834 et des premiers mémoires électrochimiques de Faraday, l'ion est conçu comme une entité essentiellement mobile. Avec l'intérêt porté par Hittorf, Kohlrausch et Helmholtz entre 1850 et les années 1880, l'ion devient une entité mobile et chargée. Puis, peu à peu, émerge l'idée d'atomicité de la charge qui gagne en légitimité à partir des travaux menés à Cambridge à la fin des années 1890. L'ion devient alors une entité mobile porteuse d'une ou plusieurs charges élémentaires. Le concept d'ion, s'il n'a pas de constance absolue dans le temps, garde donc bien un caractère stable (celui de la mobilité) et des caractères transformables (essentiellement ceux de la charge et de l'atomicité).

Plusieurs caractéristiques de la sociologie savante du XIX^{e} siècle ont également été mises en évidence dans cette thèse. Tout d'abord, le rôle des controverses a permis de

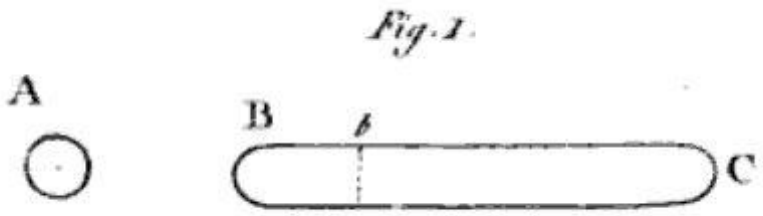
comprendre l'accroissement de l'intérêt porté aux ions lors de deux périodes de son histoire (la controverse entre *chimisme* et *contactisme* dans les années 1840 et celle qui oppose Armstrong aux ionistes dans les années 1880). Ensuite, deux éléments de dynamique disciplinaire ont été mis en exergue (la scission entre électrochimie et chimie organique dans les années 1830 et le rapprochement entre électrochimie et microphysique dans les années 1890). Enfin, cette thèse a permis de montrer que les réseaux savants du début du siècle laissent place aux communautés scientifiques à partir des années 1880. L'hypothèse a été émise que cette reconfiguration du paysage institutionnel de la science européenne est une conséquence de l'augmentation du nombre de savants tout au long du XIX^{e} siècle.

Ainsi, au XIX^{e} siècle, c'est à travers l'étude de ses caractères épistémiques et sociaux qu'il est possible de comprendre la circulation du concept d'ion au sein de contextes très variées. Les dynamiques et les stabilités conceptuelles étudiées dans la présente thèse permettent de comprendre comment et pourquoi il s'y intègre. Le concept d'ion a ainsi permis de cerner des aspects stables et dynamiques de la production savante du XIX^{e} siècle, qu'ils soient temporels, cognitifs ou sociaux.

Annexes

Annexe 1- Schémas de polarisation et de décomposition électrochimique.

1- Hans Christian Oersted-1806. [p.68]



2- Theodor von Grotthuss-1806. [p.65]

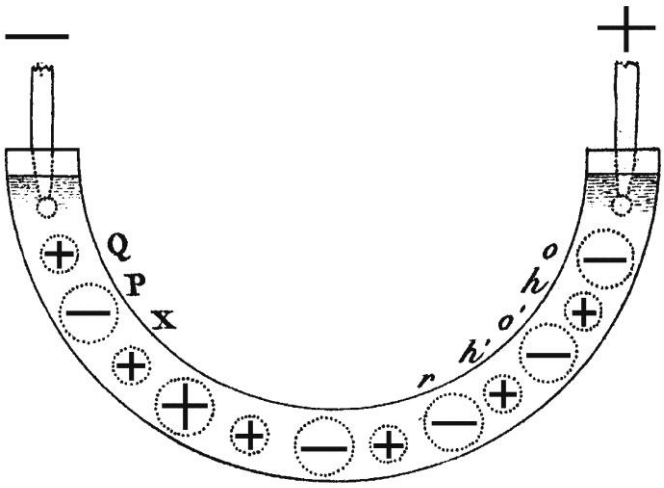
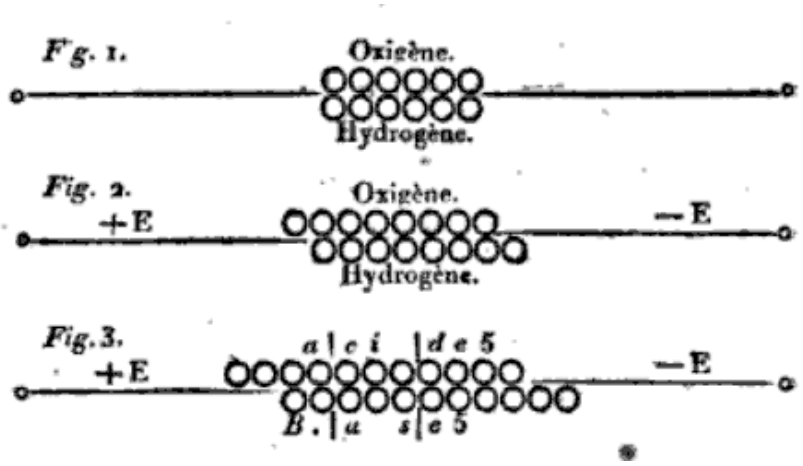


Fig. 1.

3- Jöns-Jacob Berzelius-1811. [p.150]



4- André-Marie Ampère-c.1824. [p.72]

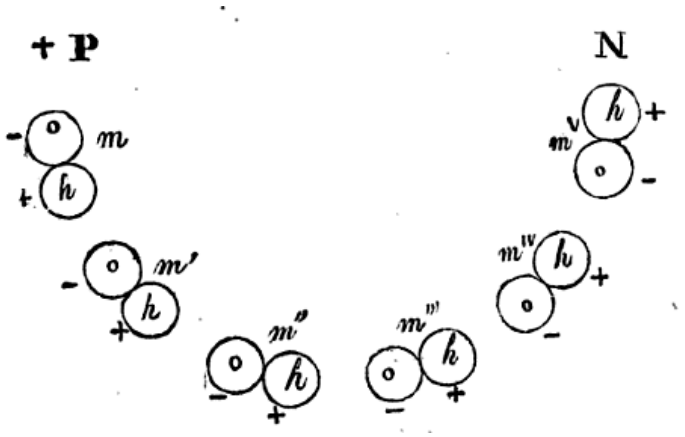


Fig. 1

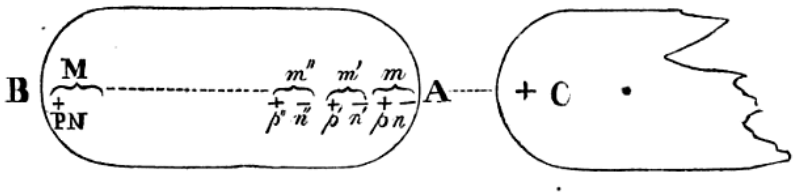


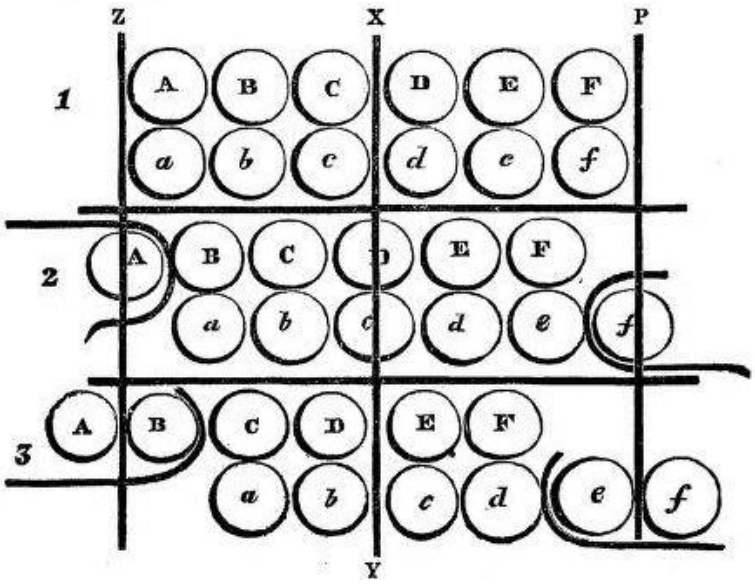
Fig. 2

5- Michael Faraday-1833. [p.90-91]





6- John Frederic Daniell et William Allen Miller-1844. [p.150]



Let A, B, C, &c. in the preceding diagram represent a series of particles of chlorine, *a*, *b*, *c*, &c. a series of particles of potassium in combination with the particles of chlorine in the row above them, X, Y a central line or diaphragm, and Z and P the electrodes. If 1 represent the arrangement before the current passes, the particles A and *a*, B and *b*, &c. being combined to form compound particles of chloride of potassium, 2 would represent the arrangement after a single equivalent of each ion had been disengaged at the electrodes. Each particle would thus necessarily have moved forward half a step, combining with the next adjacent particle, so that B *a*, C *b*, D *c*, &c. would now form the chain between the electrodes. If another equivalent be now supposed to be set free at each electrode, one particle of each ion would have passed the central line, one equivalent would thus be *transferred*, whilst two had been *disengaged*, as in fig. 3.

7- Johann Wilhelm Hittorf-1853. [p.149-151]

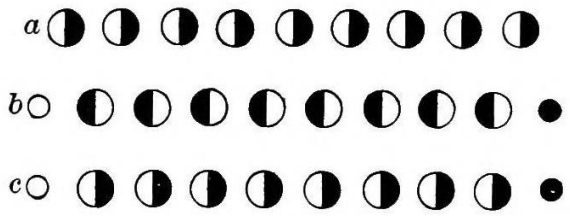


Fig. 1

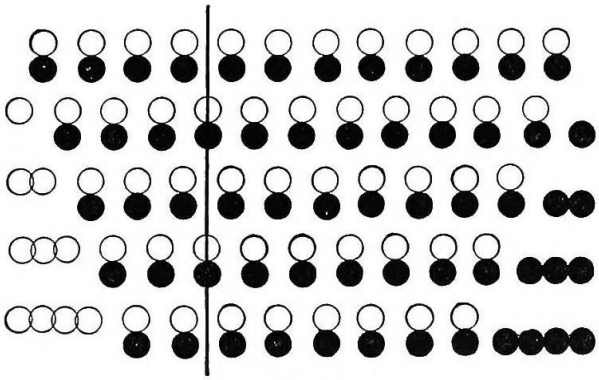


Fig. 2

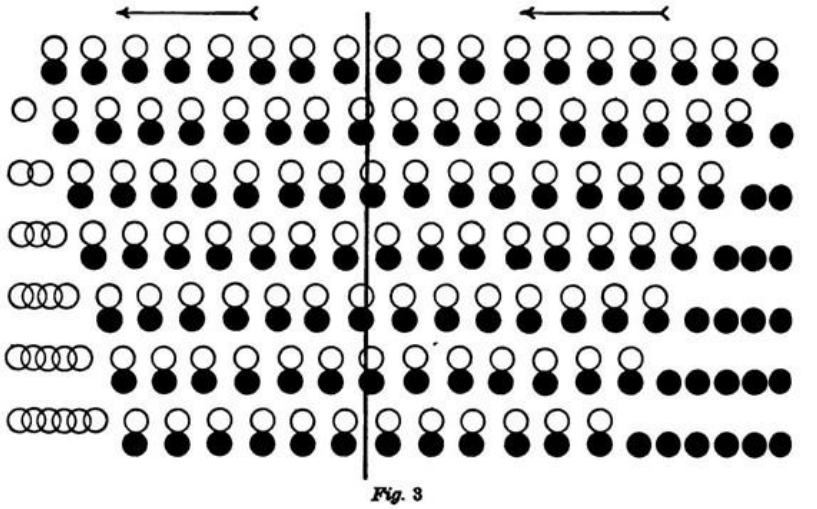


Fig. 3

8- Chaînes de Grotthuss et tubes de Faraday selon Joseph John Thomson-1893. [p.256]

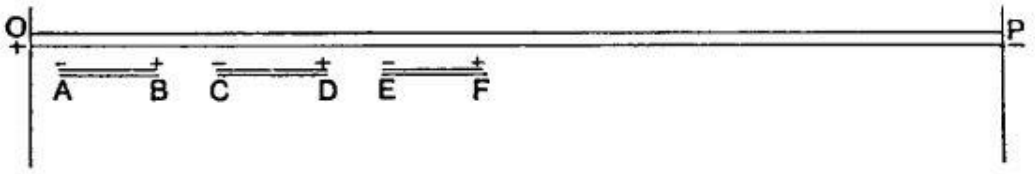


Fig. 14

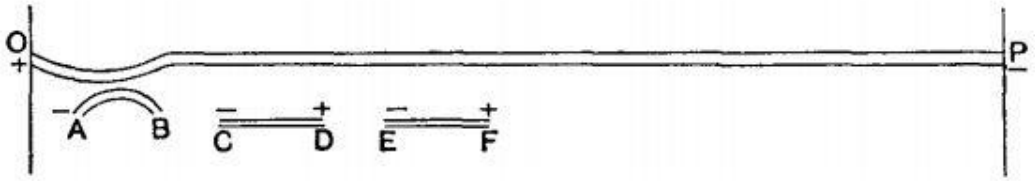


Fig. 15

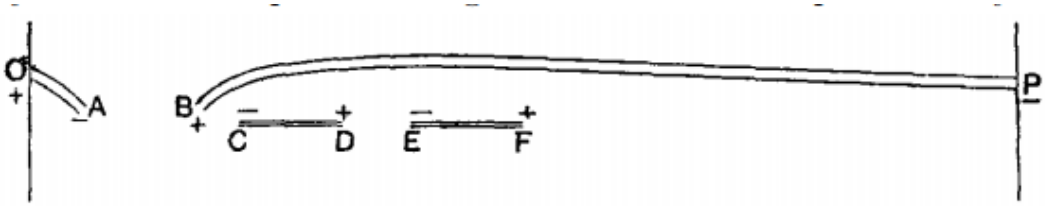


Fig. 16

Annexe 2 – Classification d'éléments chimiques selon leurs propriétés électrochimiques. Berzelius (1819).

[p.53-54]

Oxigène,

Soufre,

L'azote, ou son radical nitricum,

Le radical de l'acide muriatique,

Le radical de l'acide fluorique,

Phosphore,

Selenium,

Arsenic,

Molybdène,

Chrôme,

Tungstène,

Bore,

Carbone,

Antimoine,

Tellure,

Tantale,

Titane,

Silicium,

Osmium,

Hydrogène,

—

Or,

Iridium,

Rhodium,

Platine,

Palladium,

Mercure,

Argent,

Cuivre,

Nickel,

Cobalt,

Bismuth,

Etain,

Zirconium,

Plomb,

Cerium,

Urane,

Fer,

Cadmium,

Zinc,

Manganèse,

Aluminium,

Yttrium,

Glucinium,

Magnesium,

Calcium,

Strontium,

Barium,

Sodium,

Potassium.

Annexe 3 – Combinaison chimique selon Ampère (c.1824).

[p.73]

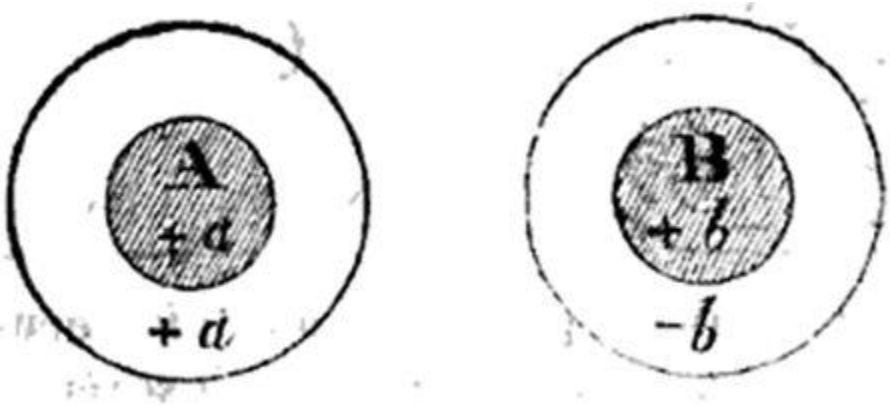


Fig. 1

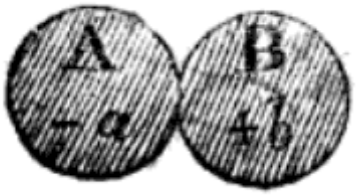
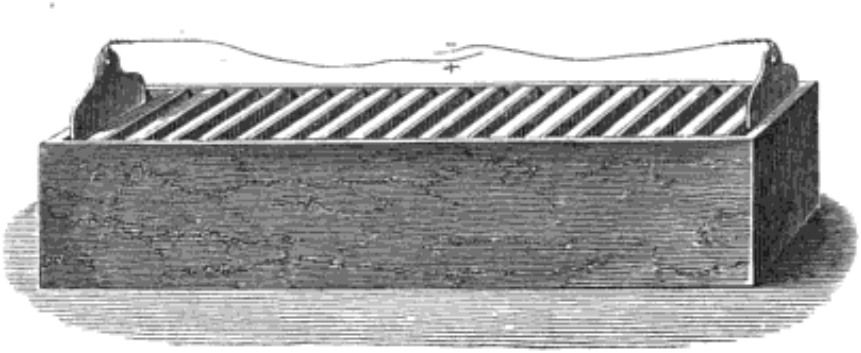


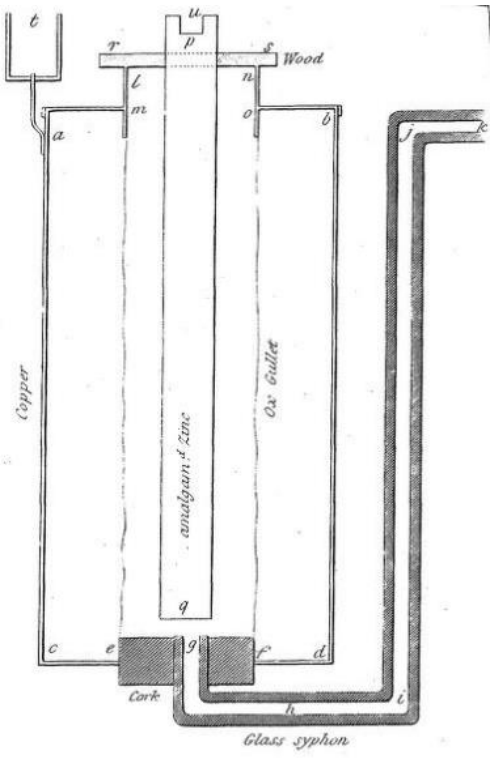
Fig. 2

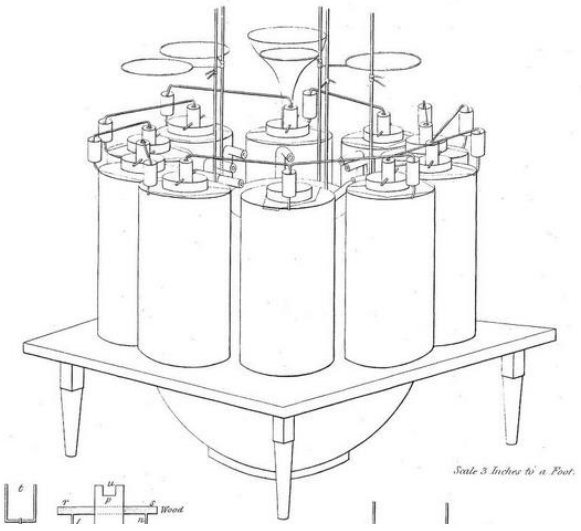
Annexe 4 - Appareils voltaïques.

1- Pile à auges de Cruickshank. [p.28]

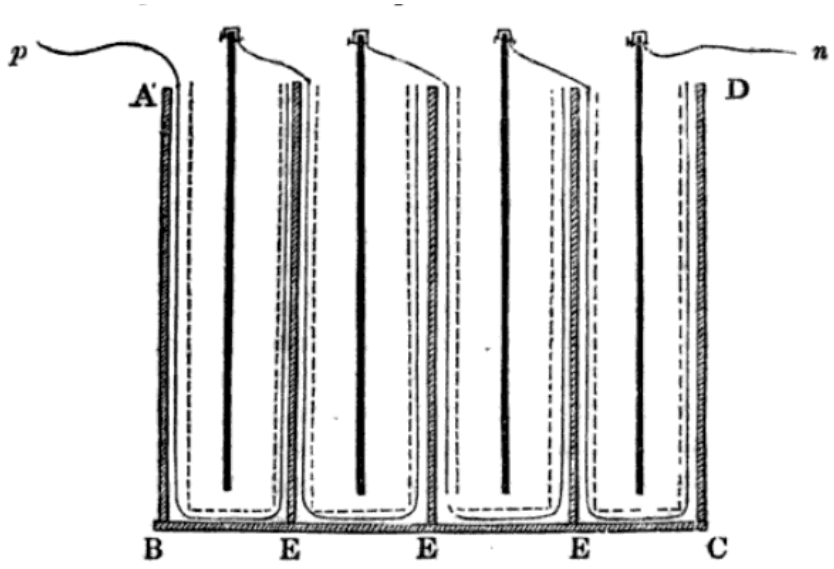


2- Pile de Daniell, élément et batterie (1836). [p.106-107]





3- Pile de Grove (1839). [p.114]



Annexe 5 – Expériences et voltamètres de Faraday (1833-1834).

1- Expérience de décomposition électrochimique par la machine à friction. [p.88]

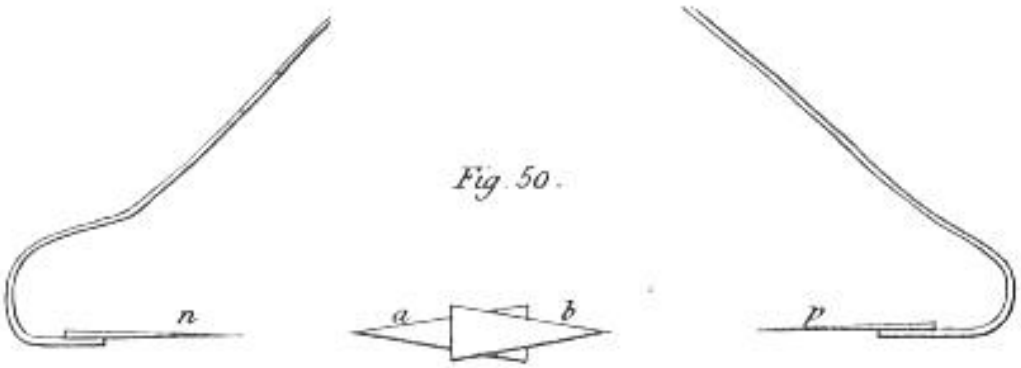
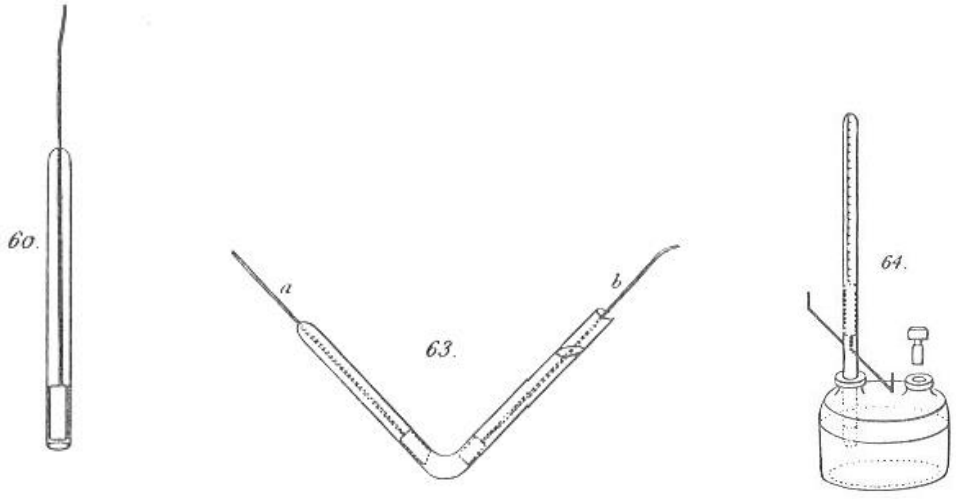
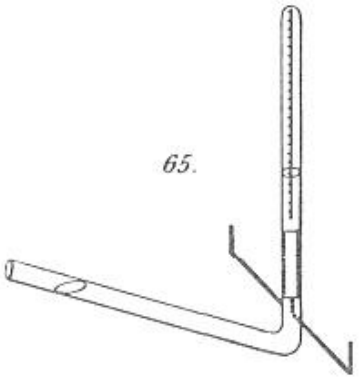
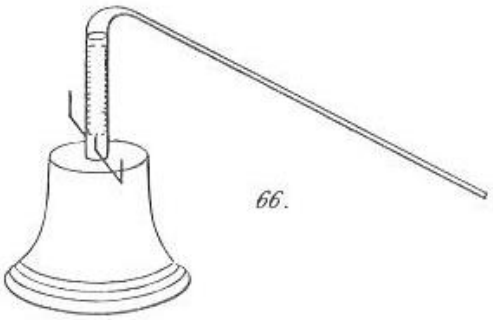


Fig. 50.

2- Voltamètres. [p.96-97]







3- <u>Expérience de validation de la théorie chimique de la pile.</u> [p.139]

Fig 74

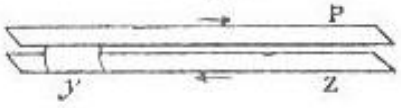


Fig 75

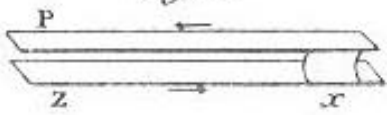
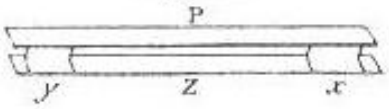


Fig 76



Annexe 6 - Tables des ions et des équivalents électrochimiques de Faraday (1834).

[p.100-101]

847. Table of Ions.

Anions.

Oxygen 8	Cyanogen 26	Phosphoric acid .... 35·7	Citric acid 58
Chlorine..... 35·5	Sulphuric acid 40	Carbonic acid 22	Oxalic acid 36
Iodine 126	Selenic acid 64	Boracic acid 24	Sulphur (?) 16
Bromine..... 78·3	Nitric acid..... 54	Acetic acid..... 51	Selenium (?) .....
Fluorine..... 18·7	Chloric acid ..... 75·5	Tartaric acid 66	Sulpho-cyanogen ..

Cations.

Hydrogen 1	Tin ..... 57·9	Mercury 200	Strontia ..... 51·8
Potassium ..... 39·2	Lead.....103·5	Silver 108	Lime..... 28·5
Sodium ..... 23·3	Iron 28	Platina..... 98·6?	Magnesia ..... 20·7
Lithium 10	Copper..... 31·6	Gold..... (?)	Alumina ..... (?)
Barium ..... 68·7	Cadmium..... 55·8	———	Protoxides generally.
Strontium ..... 43·8	Cerium..... 46	Ammonia 17	Quinia .....171·6
Calcium ..... 20·5	Cobalt ..... 29·5	Potassa..... 47·2	Cinchona 160
Magnesium..... 12·7	Nickel ..... 29·5	Soda..... 31·3	Morphia 290
Manganese..... 27·7	Antimony..... 64·6?	Lithia 18	Vegeto-alkalies generally.
Zinc ..... 32·5	Bismuth 71	Baryta ..... 76·7	

Annexe 7 – Appareils de Daniell pour l'électrolyse des composés secondaires (1837).

[p.108-109]

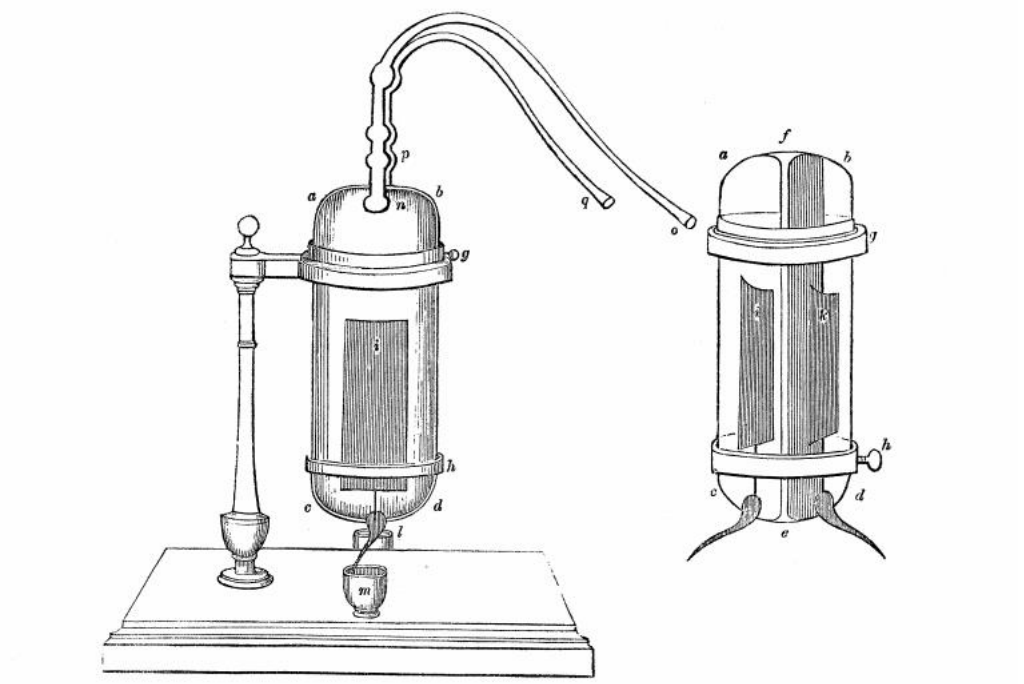


Fig. 1

[p.110]

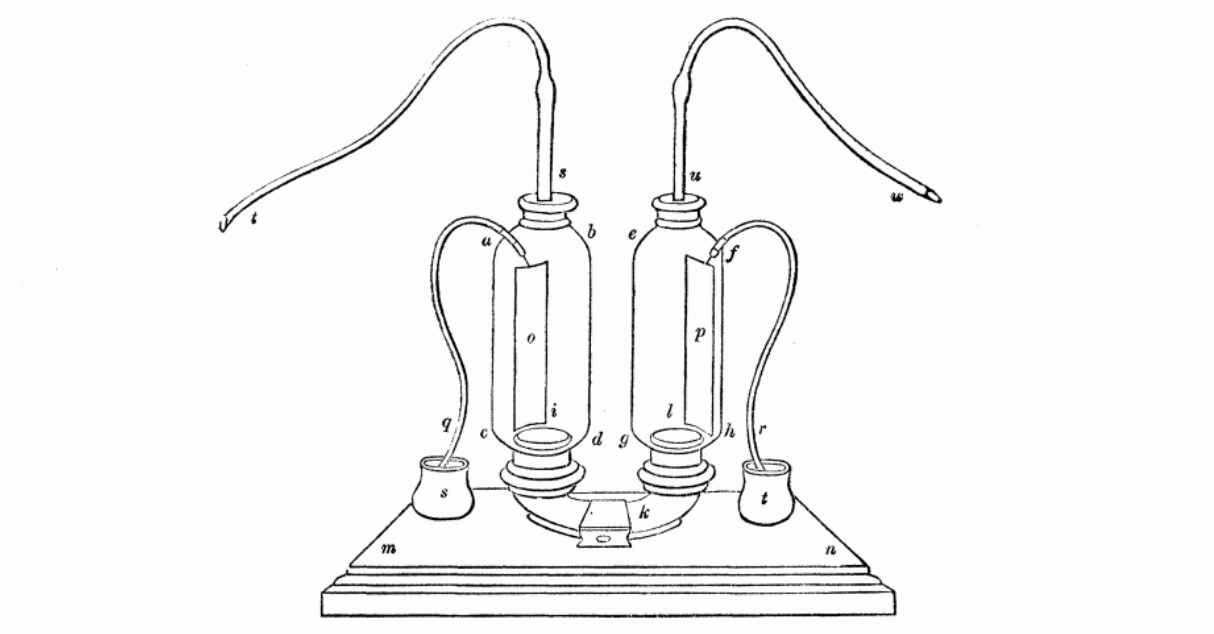


Fig. 2

Annexe 8 - Formules électrolytiques de Daniell (1839).

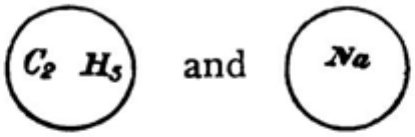
[p.112]

	Formule chimique	Formule électrolytique
Sulfate de soude	(S+3O) + (Na+O)	(S+4O) + Na
Sulfate de potasse	(S+3O) + (K+O)	(S+4O) + K
Nitrate de potasse	(N+5O) + (K+O)	(N+6O) + K
Phosphate de soude	(P+2$\frac{1}{2}$O) + (Na+O)	(P+3$\frac{1}{2}$O) + Na
Muriate d'ammoniaque	(Cl+H) + (N+3H)	Cl + (N+4H)
Solution d'acide sulfurique		(S+4O) + H

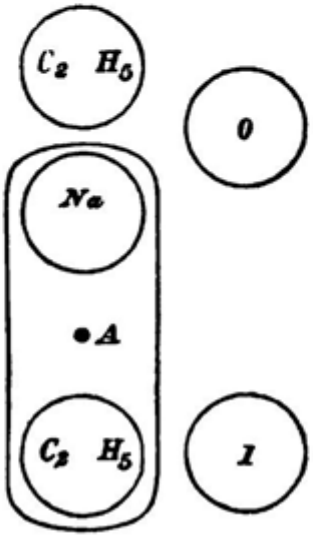
Annexe 9 – Schéma de substitution chimique de Williamson (1852).

[p.158]

The reaction is easily understood by the following diagram, in which the atoms

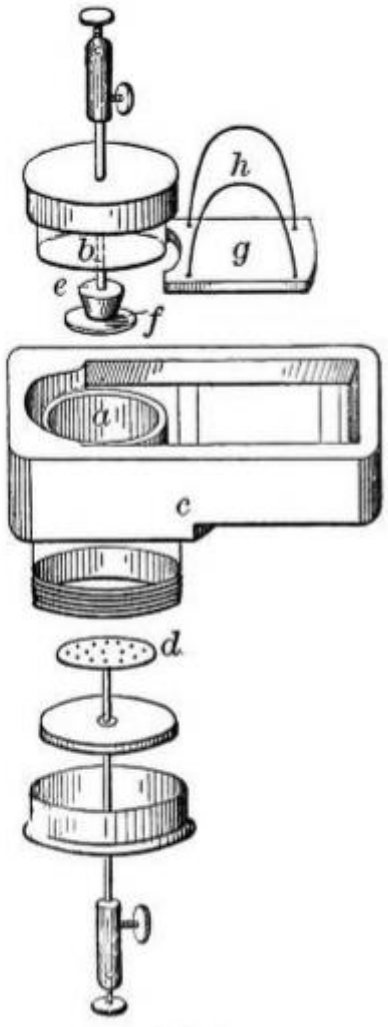


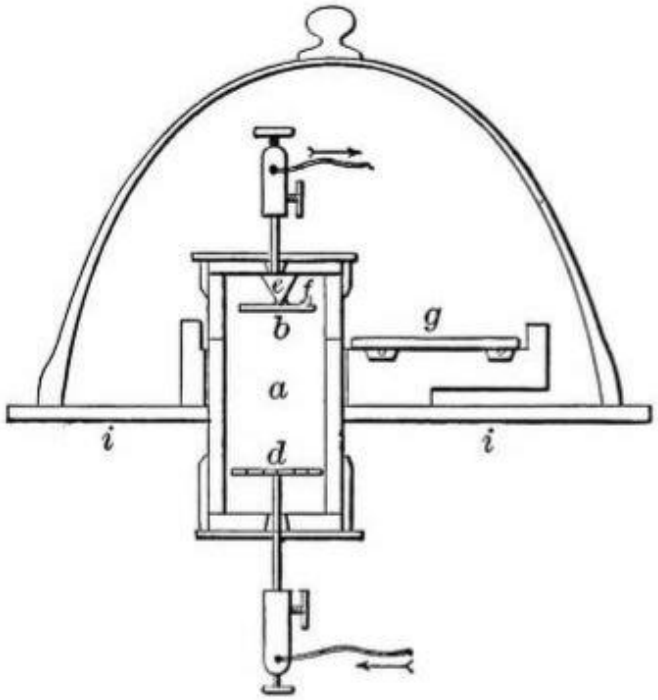
are supposed to be capable of changing places by turning round upon the central point A.



Annexe 10 – Appareil à électrode conique d'Hittorf (1853).

[p.151-152]





Annexe 11 – Générateurs et appareils de mesure électriques.

1- Machine à friction de Ramsden. [p.87]

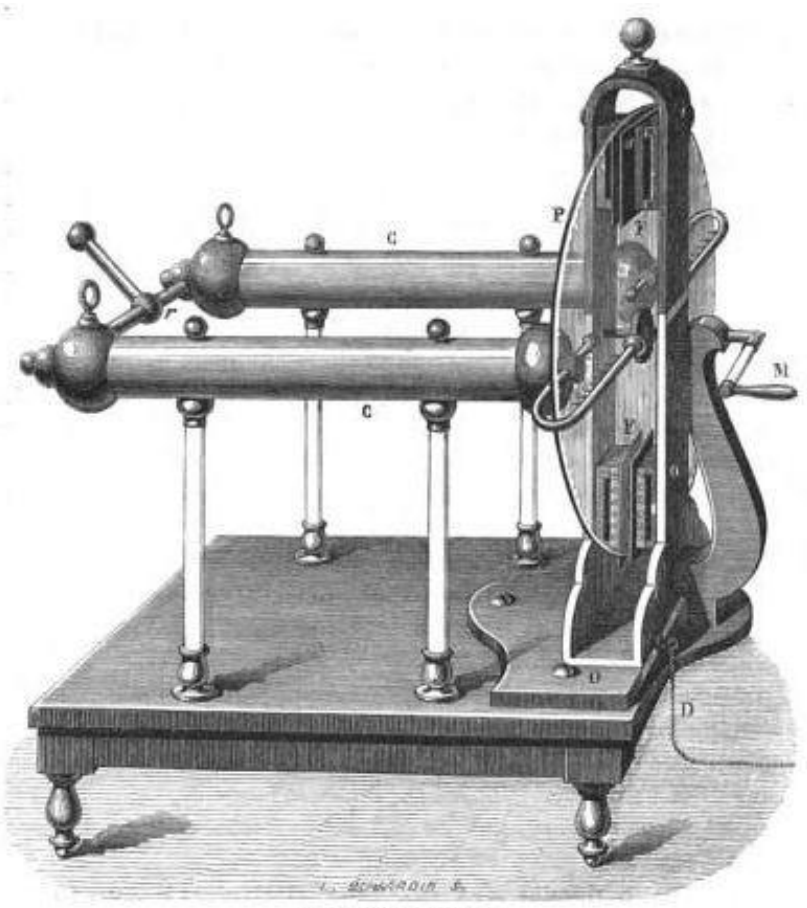
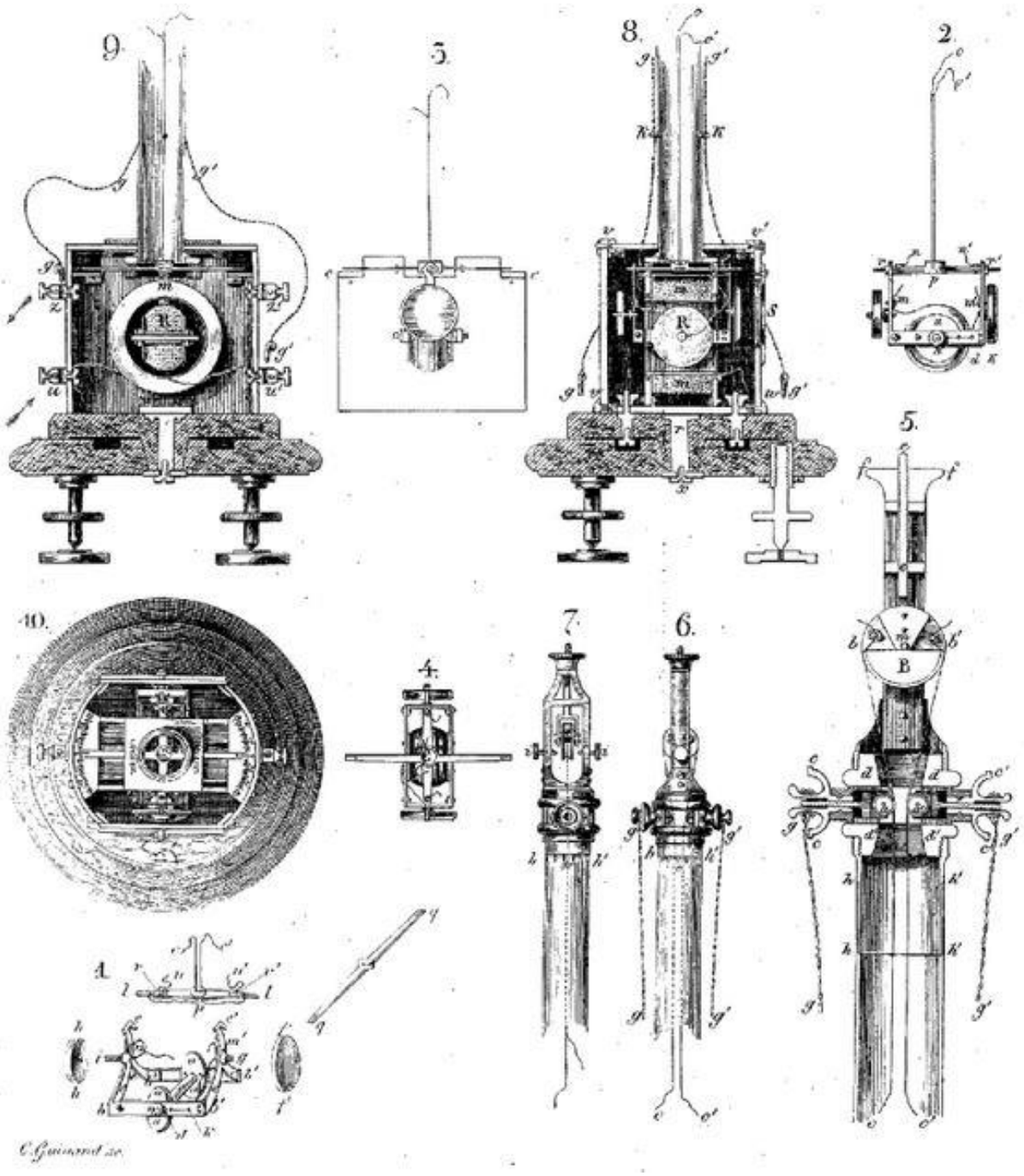


Fig. 397 (h = 1m,70).

2- Electrodynamomètre de Weber. [p.163]



3- Dépolarisateur d'Edlund (c.1880). [p.198]

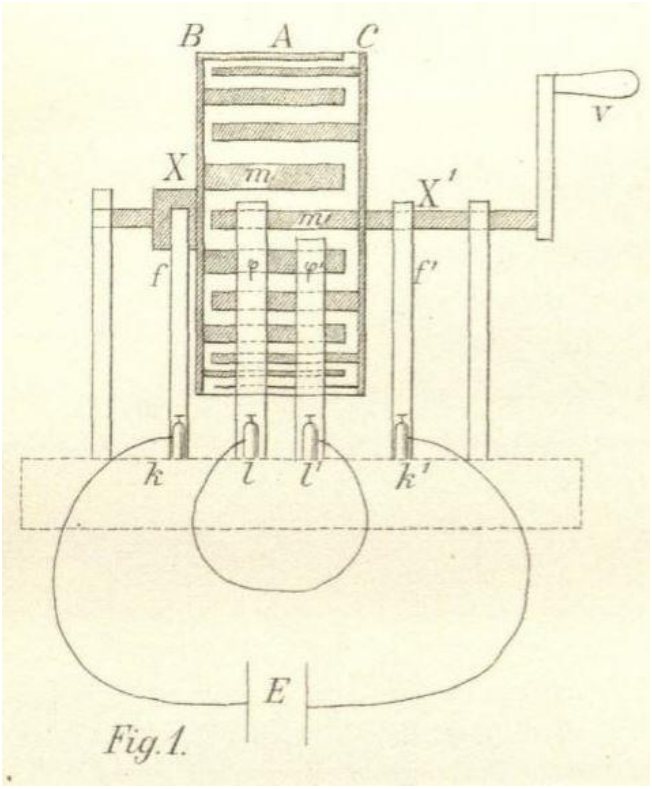
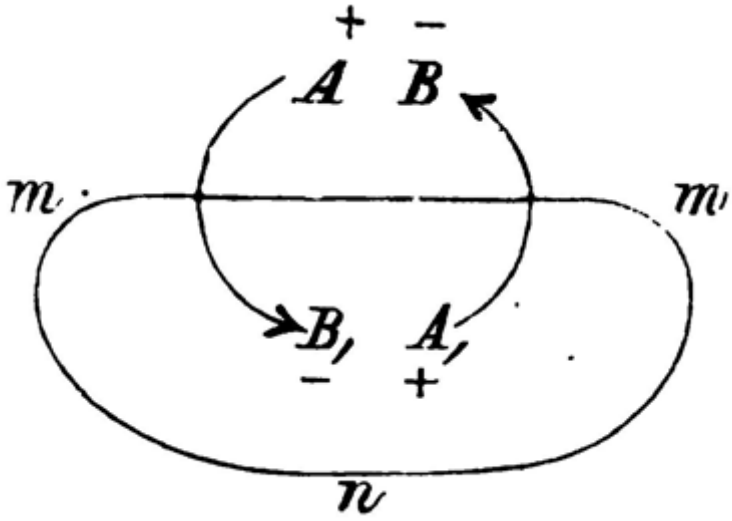


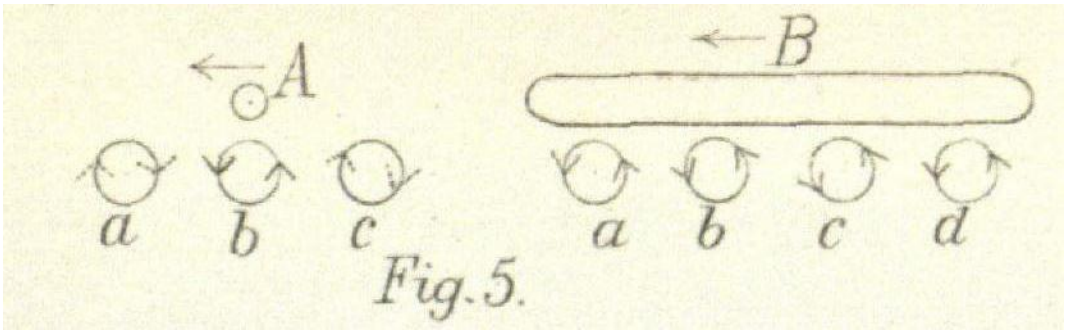
Fig. 1.

Annexe 12 – Schémas divers. Arrhenius (1884 et 1903).

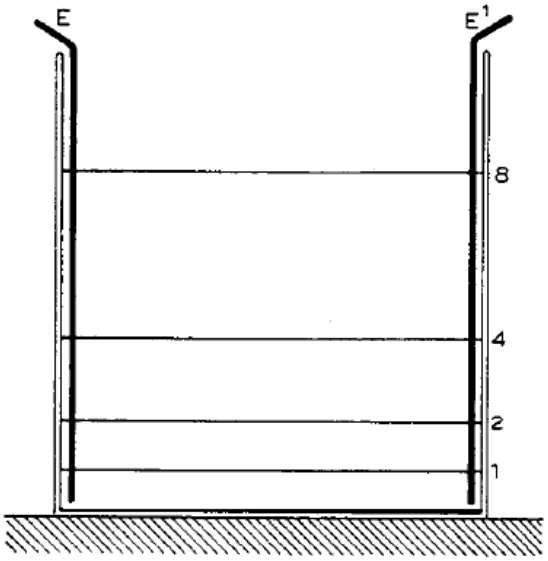
1- Courant circulaire (1884). [p.203-204]



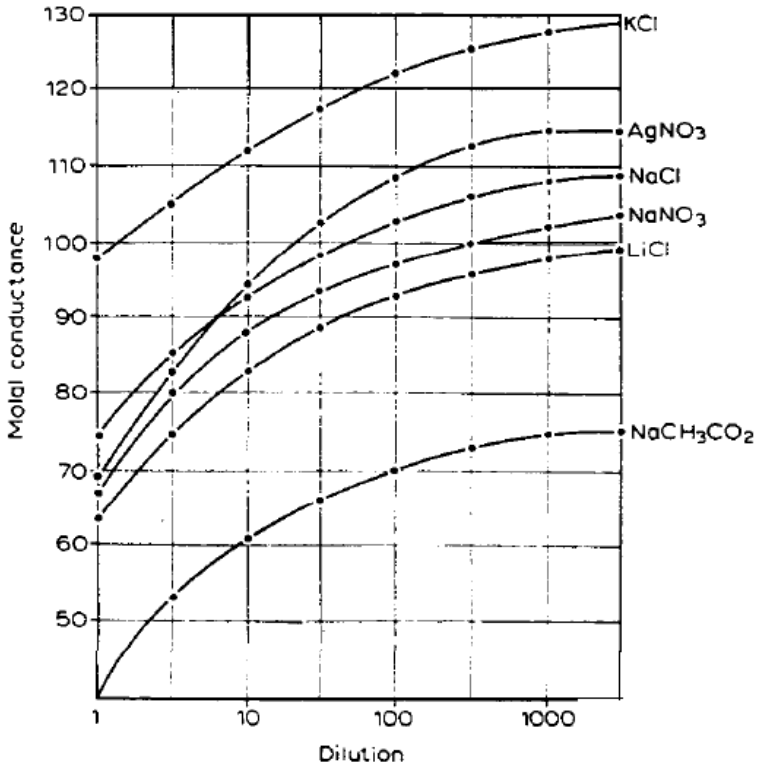
2- Friction moléculaire (1884). [p.201]



3- Schéma de dilution (1903). [p.199]



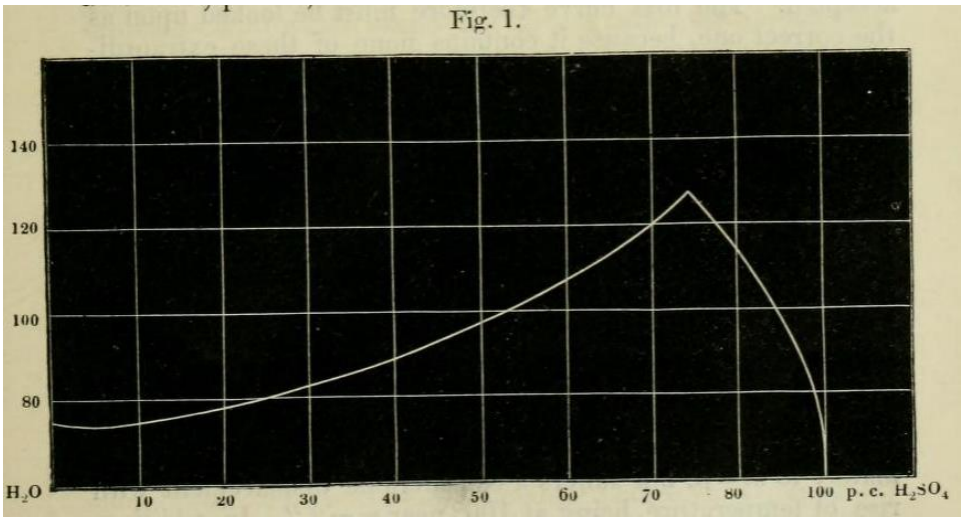
4- Représentation graphique de la conductivité moléculaire (ou conductance molaire) en fonction de la dilution (1903). [p.199]



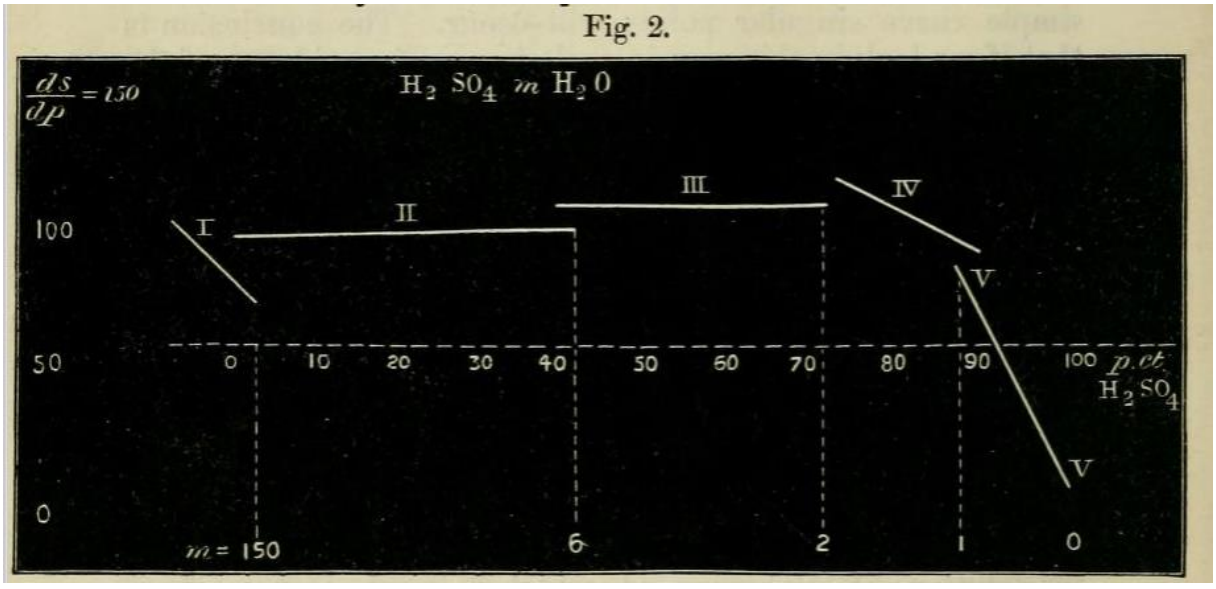
Annexe 13 - Courbes d'hydratation de Mendeleïev (1886).

[p.242]

1- Densité d'une solution d'acide sulfurique en fonction de sa concentration.



2- Dérivée de la densité d'une solution d'acide sulfurique en fonction de sa concentration.



Annexe 14 - Membres du comité de rédaction du *Zeitschrift für Physikalische Chemie* (1887).

[p.212-213]

Marcellin Berthelot (Paris)

Julius Wilhelm Brühl (Freiburg)

Thomas Carnelley (Dundee)

Henri Le Chatelier (Paris)

Cato Gulberg (Christiania)

Peter Waage (Christiania)

August Friedrich Horstmann (Heidelberg)

Hans Landoldt (Berlin)

Otto Lehmann (Aachen)

Dmitri Mendelejew (Saint-Pétersbourg)

Nikolaï Menschutkin (Saint-Pétersbourg)

Lothar Meyer (Tübingen)

Victor Meyer (Göttingen)

Lars Fredrik Nilson (Stockholm)

Otto Petterssonn (Stockholm)

Leopold Pfaundler (Innsbruck)

William Ramsay (Bristol)

François-Marie Raoult (Grenoble)

Robert Schiff (Modène)

Walthère Spring (Liège)

Julius Thomsen (Copenhague)

Thomas Edward Thorpe (Londres)

Annexe 15 - Membres du comité sur l'électrolyse (1884-1891).

[p.194]

Oliver Lodge (1851-1940)

Henry Edward Armstrong (1848-1937)

George Francis Fitzgerald (1851-1901)

William Thomson (Lord Kelvin) (1824-1907)

John William Strutt (Lord Rayleigh) (1842-1919)

Joseph-John Thomson (1856-1940)

Arthur Schuster (1851-1934)

John Henry Poynting (1852-1914)

Alexander Crum Brown (1838-1922)

William Ramsay (1852-1916)

Edward Frankland (1825-1899)

William Tilden (1842-1926)

F. W. Hartley

Silvanus Thompson (1851-1916)

Herbert McLeod (1841-1923)

William Chandler Roberts-Austen (1843-1902)

Arthur William Rücker (1848-1915)

Arnold William Reinold (1843-1921)

George Carey Foster (1835-1919)

Harold B. Dixon

John M. Thomson

William de Wiveleslie Abney (1843-1920)

John Hall Gladstone (1827-1902)

John Hopkinson (1849-1898)

John Ambrose Fleming (1849-1945)

William Crookes (1832-1919)

Shelford Bildwell (1848-1909)

William Napier Shaw (1854-1945)

Joseph Larmor (1857-1942)

James Thomson Bottomley (1845-1926)

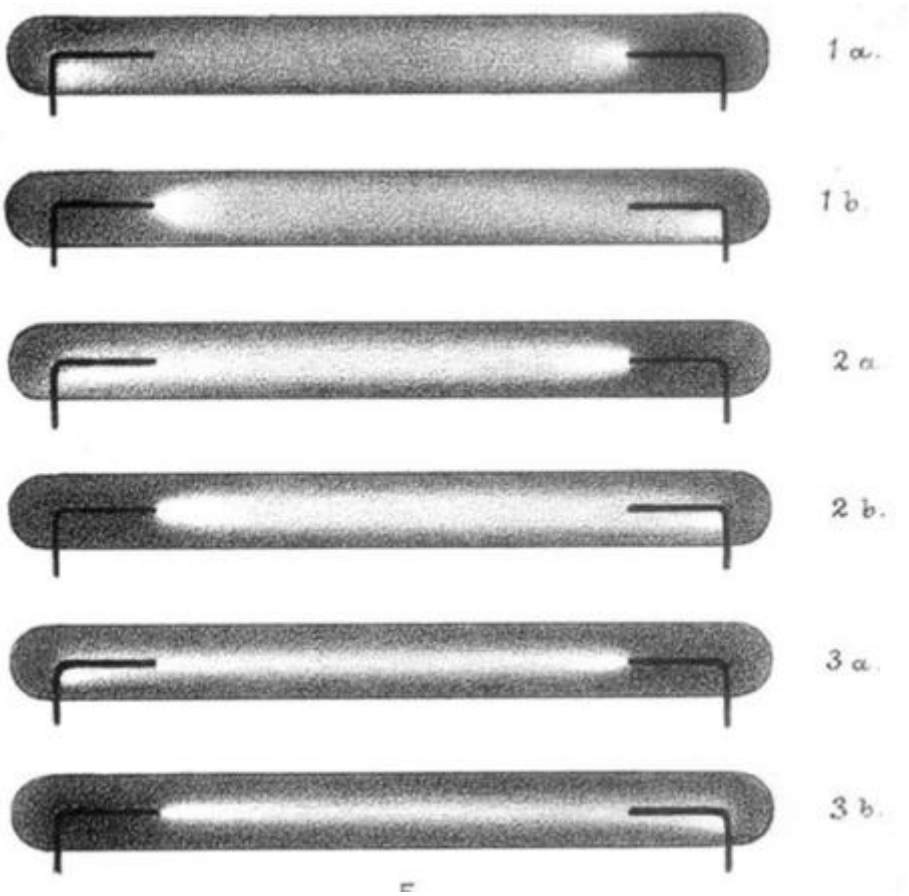
Richard Tetley Glazebrook (1854-1935)

J. Brown

Ernest Frederick John Love (1861-1929)

Annexe 16 – Décharges électriques à travers le mercure par Schuster (1884).

[p.217]



Annexe 17 – « Ions Mine » (1897).

Chant entonné sur l'air de « Clementine » lors des dîners du Cavendish Laboratory à partir de 1897, J. J. Thomson a contribué au quatrième couplet. [p.260]

In the dusty lab'ratory,

'Mid the coils and wax and twine,

There the atoms in their glory,

Ionize and recombine.

Chorus : Oh my darlings! Oh my darlings!

Oh my darling ions mine!

You are lost and gone forever

When just once you recombine!

In a tube quite electrodeless,

They discharge around a line,

And the glow they leave behind them

Is quite corking for a time.

And with quite a small expansion,

1.8 or 1.9,

You can get a cloud delightful,

Which explains both snow and rain.

In the weird magnetic circuit

See how lovingly they twine,

As each ion describes a spiral

Round its own magnetic line.

Ultra-violet radiation

From the arc of glowing lime,

Soon discharges a conductor

If it’s charged with minus sign.

α rays from radium bromide

Cause a zinc-blende screen to shine,

Set it glowing, clearly showing

Scintillations all the time.

Radium bromide emanation,

Rutherford did first divine,

Turns to helium, then Sir William

Got the spectrum every line.

Source : Davis et Falconer (1997), p.134-135.

Bibliographie

Sources primaires

Ampère A. M. (1821), « Réponse de M. Ampère à la lettre de M. Van Beck, sur une nouvelle expérience électro-magnétique », *Journal de Physique*, vol.93, p.447-467.

Ampère A. M. (1822), *Recueil d'observations électrodynamiques*, (Paris : Crochard).

Ampère A. M. (1824), « Note sur une expérience relative à la nature du courant électrique faite par MM. Ampère et Becquerel », *ACP*, vol.27, p.29-31.

Ampère A. M. (1847), « Sur le mode de transmission des courants électriques et la théorie électro-chimique », *Revue scientifique et industrielle*, vol.31, p.171-187.

Ampère A. M. et Becquerel A. C. (1831), « Expériences sur les courants électriques produits par l'influence d'un autre courant », *Annales de chimie et de physique*, 1831, vol.48, p.405-412.

Arrhenius S. (1884a), « Recherches sur la Conductibilité galvanique des Electrolytes. Première Partie », *Bihang till Kungliga Vetenskaps-Akademiens Handlingar*, vol.8, n°13.

Arrhenius S. (1884b), « Recherches sur la Conductibilité galvanique des Electrolytes. Deuxième Partie », *Bihang till Kungliga Vetenskaps-Akademiens Handlingar*, vol.8, n°14.

Arrhenius S. (1887), « Uber die Dissoziation der in Wasser gelösten Stoffe », *ZPC*, vol.1, p.631-648. Traduction anglaise dans Arrhenius S. (1899), « On the dissociation of substances dissolved in water », in Jones H. C. ed. (1899), *The Modern Theory of Solution*, (New York-Londres : Harper and Brothers), p.47-66.

Arrhenius S. (1889), « Electrolytic Dissociation versus Hydration », *PM*, vol.28, p.30-38.

Arrhenius S. (1891a), « Ueber die Leitung von Electricität durch heisse Salzdämpfe », *AP*, vol.42, p.18-76. L'article est résumé en français dans Arrhenius S. (1891b), « La

conductibilité des sels vaporisés dans la flamme d'un bec Bunsen », *La Lumière Électrique*, vol.39, p.501-509.

Arrhenius S. (1891c), « Note on the Electric Conductivity of hot Gases », *PM*, vol.31, p.415-418.

Armstrong H. E. (1886a), « Electrolytic Conduction in relation to Molecular Composition, Valency and the nature of Chemical Change : being an Attempt to apply a Theory of 'Residual Affinity.' », *PRS*, vol.40, p.268-291.

Armstrong H. E. (1886b), « The President delivered the following address », *Report of the BAAS*, 55e meeting tenu en septembre 1885 à Aberdeen, p.945-964.

Armstrong H. E. (1936), « Ionomania in Extremis », *Journal of the Society of Chemical Industry*, vol.55, n°46, p.916-917.

Becquerel A. C. (1823), « Des Effets électriques qui se développent pendant diverses actions chimiques », *ACP*, vol.23, p.244-258.

Becquerel A. C. (1824a), « Développemens relatifs aux Effets électriques observés dans les actions chimiques ; et de la Distribution de l'électricité dans la pile de Volta, en tenant compte des actions électro-motrices des liquides sur les métaux », *ACP*, vol.26, p.176-188.

Becquerel A. C. (1824b), « Des actions électromotrices de l'eau et des liquides en général sur les métaux », *ACP*, vol.27, p5-20.

Becquerel A. C. (1827a), « Des décompositions chimiques, opérées avec des forces électriques à très petites tensions », *ACP*, vol.34, p.152-163.

Becquerel A. C. (1827b), « De l'électricité dégagée dans les actions chimiques et de l'emploi de très faibles courants électriques pour provoquer la combinaison d'un grand nombre de corps », *ACP*, vol.35, p.113-140.

Becquerel A. C. (1831), « Considérations générales sur les changements qui s'opèrent dans l'état électrique des corps, par l'action de la chaleur, du contact, du frottement et de diverses actions chimiques, et sur les modifications qui en résultent quelquefois dans l'arrangement de leurs parties constituantes », *ACP*, vol.46, p.265.

Becquerel A. C. (1833), « Considérations générales sur les décompositions électrochimiques et la réduction de l'oxyde de fer, de la zircone et de la magnésie, à l'aide de forces électriques peu considérables », *Mémoires de l'Académie des sciences*, vol.12, p.583-597.

Becquerel A. C. (1840), « Communication de M. Becquerel », *CRAS*, vol.11, p.760.

Becquerel A. C. (1834-1840), *Traité expérimental de l'électricité et du magnétisme*, 7 volumes, (Paris : Firmin Didot Frères).

Becquerel A. C. et Becquerel E. (1858), *Résumé de l'histoire de l'électricité et du magnétisme*, (Paris : Firmin Didot frères).

Becquerel H. (1896a), «Sur les radiations émises par phosphorescence», *CRAS*, vol.122, p.420-421.

Becquerel H. (1896b), « Sur les radiations invisibles émises par les corps phosphorescents », *CRAS*, vol. 122, p.501-503.

Becquerel H. (1903), « Recherches sur une propriété nouvelle de la matière », *Mémoires de l'académie des sciences*, vol.46, p.93-100.

Berthelot M. (1857), « Recherches sur le soufre », *ACP*, vol.49, p.430-475.

Berthelot M. (1879), *Essai de mécanique chimique*, vol.2, (Paris : Dunod).

Berzelius J. J. (1811a) « Suite des expériences sur les proportions déterminées, d'après lesquelles les élemens de la nature inorganique s'unissent », *ACP*, vol.79, p.233-264.

Berzelius J. J. (1811b), « Essai sur la nomenclature chimique », *Journal de physique de chimie et d'histoire naturelle*, vol.73, p.253-286.

Berzelius J. J. (1819), *Essai sur la théorie des proportions chimiques et sur l'influence chimique de l'électricité*, (Paris : Méquignon-Marvis)

Berzelius J. J. (1831), *Traité de Chimie*, vol.4, (Paris : Firmin Didot Frères).

Berzelius J. J. (1833), *Lehrbuch der Chemie*, vol.1, (Dresde et Leipzig : Arnoldischen Buchhandlung).

Berzelius J. J. (1836), *Jahres-Bericht über die Fortschritte der physischen Wissenschaften*, vol.15, (Tübingen: Heinrich Laupp).

Berzelius J. J. (1842), *Rapport annuel sur les progrès de la chimie*, vol.2, (Paris : Fortin, Masson et C^{ie}).

Biot J. B. (1801), « Rapport sur les expériences du citoyen Volta », *Mémoires de l'Institut National des Sciences*, pp.195-222.

Bird G. (1837), « Experimental Researches on the Nature and Properties of Albumen, &c. », *PM*, vol.10, p.84-93.

Bloch E. (1904), « L'ionisation par le phosphore et par les actions chimiques », *Le Radium*, vol.2, p.33-39.

Bordet J. (1909), *Studies in Immunity*, (New York : John Wiley & Sons).

Boscovich R. J. (1922), *A Theory of Natural Philosophy*, (Chicago et Londres : Open Court Publishing Company). L'original est Boscovich R. J. (1763), *Theoria philosophiae naturalis redacta ad unicam legem virium in natura existentium*, (Venise : Ex Typographia Remondiniana).

Bouty E. (1884), « Sur la conductibilité des solutions très étendues », *ACP*, vol.3, p.433-500.

Carey Foster G. et Lodge O. (1875), « On the Flow of electricity in a uniform plane Conducting Surface », *PM*, vol.49, p.385-400 et p.453-471 et vol.1, p.475-489.

Carlisle A. (1819), *An essay on the disorder of old age and on the means for prolonging human life*, (Philadelphie : Edward Earle).

Carnot S. (1824), *Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à développer cette puissance*, (Paris : Bachelier).

Chenevix R. (1804), « Remarques sur un ouvrage intitulé Materialien zu einer chemie des neunzehnten iahrhunderts, etc. », *Annales de chimie*, vol.50, p.173-199.

Chevreul M. E. (1816), « Attraction moléculaire », in Cuvier G. ed. (1816), *Dictionnaire des sciences naturelles*, supplément au vol.3, (Strasbourg : F. G. Levrault), p.85-122.

Clausius R. (1851), « On the Moving Force of Heat, and the Laws regarding the Nature of Heat itself which are deducible therefrom », *PM*, vol.2, p.1-21 et p.102-119.

Clausius R. (1857a), « On the Nature of the Motion which we Call Heat », *PM*, vol.14, p.111-127.

Clausius R. (1858), « On the Conduction of Electricity in Electrolytes », *PM*, vol.15, p.94-109. Le mémoire original est Clausius (1857b), « Ueber die Elekticitätsleitung in Elektrolyten », *AP*, vol.101, p.338-360.

Crompton H. (1888), « An extension of Mendeléeff's theory of solution to the discussion of the electrical conductivity of aqueous solutions », *Journal of the Chemical Society*, vol.53, p.116-125.

Cruickshank W. (1801a), « Some Experiments and Observations on Galvanic Electricity », *JNPCA*, vol.4, p.187-191.

Cruickshank W. (1801b), « Additional Remarks on Galvanic Electricity », *JNPCA*, vol.4, p.254-264.

Curie M. (1904), *Recherches sur les substances radioactives*, (Paris : Gauthier-Villars).

Curie M. (1910), *Traité de Radioactivité*, vol.1, (Paris : Gauthier-Villars).

Curie P. (1902), « Conductibilité des diélectriques liquides sous l'influence des rayons du radium et des rayons de Röntgen », *CRAS*, vol.134, p.420-423.

Daniell J. F. (1836), « On voltaic Combinations », *PTRS*, vol.126, p.107-124.

Daniell J. F. (1837), « Further Observations on Voltaic Combinations », *PTRS*, vol.127, p.141-160.

Daniell J. F. (1839a), « On the Electrolysis of Secondary Compounds », *PTRS*, vol.129, p.97-112. Traduction en français dans Daniell J. F. (1841), « De l'électrolysation, soit décomposition électrochimique, des composés secondaires », *Archives de l'électricité*, vol.1, p.594-618.

Daniell J. F. (1839b), *An Introduction to the Study of Chemical Philosophy*, (Londres : John W. Parker)

Daniell J. F. (1840), « Second Letter on the Electrolysis of Secondary Compounds », *PTRS*, vol.130, p.209-224.

Daniell J. F. et Miller W. A. (1844), « Additional Researches on the Electrolysis of Secondary Compounds », *PTRS*, vol.134, p.1-19.

Davy H. (1801a), « An Account of some Experiments made with the Galvanic Apparatus of Signor Volta », *JNPCA*, vol.4, p.275-281.

Davy H. (1801b), « Notice of some Observations on the Causes of the Galvanic Phenomena, and on certain Modes of increasing the Powers of the Galvanic Pile of Volta », *JNPCA*, vol.4, p.337-342.

Davy H. (1807), « The Bakerian Lecture, on some chemical Agencies of Electricity », *PTRS*, vol.97, p.1-56.

Davy H. (1808a), « The Bakerian Lecture, on Some New Phenomena of chemical Changes produced by Electricity, articularly the Decomposition of the fixed Alkalies, and the Exhibition of the new substances which constitute their bases; and on the general Nature of alkaline Bodies », *PTRS*, vol.98, p.1-44.

Davy H. (1808b), « Electro-Chemical Researches, in the Decomposition of the Earths ; with Observations on the Metals obtained from the alkaline Earths, and on the Amalgam procured from Ammonia », *PTRS*, vol.98, p.333-370.

Davy H. (1811), « The Bakerian Lecture. On some of the Combinations of Oxymuriatic Gas and Oxygene, and on the chemical Relations of these Principles, to inflammable Bodies », *PTRS*, vol.101, p.1-35.

Davy H. (1812), *Elements of Chemical Philosophy*, (Philadelphie : Bradford and Inskeep).

Davy (1814), « Some Experiments and Observations on a new Substance which becomes a violet coloured Gas by Heat », *PTRS*, vol.104, p.74-93.

Davy H. (1830), *Consolations in travel or the last Days of a Philosopher*, (Londres : John Murray).

Demonferrand J. F. (1823), *Manuel d'Électricité Dynamique*, (Paris : Bachelier).

Edlund E. (1873), « Sur la nature de l'électricité », *ACP*, vol.28, p.201-252.

Faraday M. (1821), « On some new Electro-Magnetical Motions, and on the Theory of Magnetism », *Quarterly Journal of Science*, vol.12, p.74-96.

Faraday M. (1830), *Chemical Manipulation, Being Instructions to Students in Chemistry*, (Londres : John Murray).

Faraday M. (1833a), « ERE, third series », *PTRS*, vol.123, p.23-54.

Faraday M. (1833b), « ERE, fifth series », *PTRS*, vol.123, p.675-710.

Faraday M. (1834a), « ERE, seventh series », *PTRS*, vol.124, p.77-122.

Faraday M. (1834b), « ERE, eighth series », *PTRS*, vol.124, p.425-470.

Faraday M. (1836), « On a peculiar Voltaic Condition of Iron », *PM*, vol.9, p.57-65.

Faraday M. (1840a), « ERE, sixteenth series », *PTRS*, vol.130, p.61-91.

Faraday M. (1840b), « ERE, seventeenth series », *PTRS*, vol.130, p.93-127.

Faraday M. (1841), « De l'origine du pouvoir de la pile voltaïque, seizième série des recherches expérimentales sur l'électricité », *Archives de l'électricité*, vol.1, p.93-136.

Faraday M. (1843), « On Dr. Hare's Second letter, and on the Chemical and Contact Theories of the Voltaic Battery », *PM*, vol.22, p.268-269.

Fechner G. T. (1838), « Justification of the Contact Theory of Galvanism », *PM*, vol.13, p.205-217 et p.367-379. L'original est Fechner G. T. (1837), « Rechtfertigung der Contact-Theorie des Galvanismus », *AP*, vol.42, p.481-516.

Fitzgerald G. F. et Trouton F. T. (1887), « On the Accuracy of Ohm's Law in Electrolytes », *Report of the BAAS*, 56^{e} meeting tenue en septembre 1886 à Birmingham, p.312-314.

Fitzgerald G. F. (1891), « Electrolytic Theories », *Report of the BAAS*, 60^{e} meeting tenu en septembre 1890 à Leeds, p.142-144.

Gay-Lussac L. J. (1814), *Mémoire sur l'iode*, (Paris : Imprimerie Perronneau).

Gay-Lussac L. J. et Arago F. (1840), *Table des annales de chimie et de physique. Tomes XXXI à LX*, (Paris : Crochard).

Gay-Lussac L. J. et Thénard L. J. (1811), *Recherches physico-chimiques*, 2 volumes, (Paris : Deterville).

Gladstone J. H. et Tribe A. (1875), « On the Replacement of Electro-positive by Electro-negative Metals in a Voltaic Cell », *PRS*, vol.24, p.47-51.

Grotthuss T. (1806), « Sur la décomposition de l'eau et des corps qu'elle tient en dissolution à l'aide de l'électricité galvanique », *Annales de chimie*, vol.58, p.54-74. Traduction en allemand dans Grotthuss T. (1906), *Abhandlungen über Elektrizität und Licht*, (Leipzig : Engelman).

Grove W. R. (1839a), « Pile voltaïque d'une grande énergie électro-chimique », *CRAS*, vol.8, p.567-570.

Grove W. R. (1839b), « On a small voltaic battery of great energy ; some observations on voltaic combination and forms of arrangement ; and on the inactivity of copper positive electrode in nitro-sulphuric acid », *PM*, vol.15, p.287-293.

Grove W. R. (1840), « On a small Voltaic Battery of extraordinary energy », *Report of the BAAS (Notices and abstracts)*, 9^{e} meeting tenu en août 1839 à Birmingham, p.36-38.

Grove W. R. (1842), « On a voltaic process for etching Daguerreotype plates », *PM*, vol.20, p.18-24.

Guillaume C.-E. et Poincaré L. (1900), *Rapports présentés au Congrès international de physique*, vol.1, (Paris : Gauthier-Villars).

Von Helmholtz H. (1869), *Mémoire sur la conservation de la force*, (Paris : Victor Masson et fils). L'original de ce mémoire est von Helmholtz H. (1847), *Über die Erhaltung der Kraft, eine physikalische Abhandlung*, (Berlin : G. Reimer).

Von Helmholtz H. (1873), « Ueber galvanische Polarisation in gasfreien Flüssigkeiten », *AP*, vol.226, p.483-495.

Von Helmholtz H. (1876), « Bericht über Versuche des Hrn. Dr. E. Root aus Boston, die Durchdringung des Platins mit elektrolytischen Gasen betreffend », *AP*, vol.235, p.416-420.

Von Helmholtz H. (1878), « Ueber galvanische Ströme, verursacht durch Concentrationsunterschiede; Folgerungen aus der mechanischen Wärmetheorie », *AP*, vol.239, p.201-216.

Von Helmholtz H. (1879), « Studien über electrische Grenzschichten », *AP*, vol.7, p.337-382. Traduction partielle dans Ostwald (1980), p.1004-1009 (la retranscription d'Ostwald n'est pas parfaitement fidèle au mémoire original).

Von Helmholtz H. (1881), « On the modern development of Faraday's Conception of Electricity », in Nye M. J. ed. (1984), *The Question of the Atom : From the Karlsruhe Congress to the first Solvay Conference, 1860-1911*, (Los Angeles : Thomas Publishers), p.253-282.

Henry W. (1801), « Account of a Serie of Experiments, undertaken with the View of decomposing the Muriatic Acid », *JNPCA*, vol.4, p.209-214 et 245-249.

Hisinger W. et Berzelius J. J. (1804), « Expériences galvaniques », *Annales de Chimie*, vol.51, p.167-174. L'original est Hisinger W. et Berzelius J. J. (1803), « Versuche betreffend die Wirkung der elektrischen Säule auf Salze und auf einige von ihren Basen », *Neues allgemeines Journal der Chemie*, vol.1, p.115-149.

Hittorf J. W. (1847), « Ueber die Bildung einer blauen Oxydationsstufe des Platins, so wie einiger anderen Oxyde der edlen Metalle auf galvanischem Wege », *AP*, vol.72, p.481-485.

Hittorf J. W. (1851), « Ueber das elektrische Leitungsvermögen des Schwefelsilbers und Halbschwefelkupfers », *AP*, vol.84, p.1-28.

Hittorf J. W. (1853), « Ueber die Wanderungen der Ionen während der Elektrolyse », *AP*, vol.89, p.177-211. Traduction dans Hittorf J. W. (1899), « On the Migration of Ions during Electrolysis », in Goodwin H. M. ed. (1899), *The fondamental Laws of electrolytic Conduction*, (New York et Londres : Harper & Brothers Publishers), p.47-80.

Hittorf J. W. (1859), « Ueber die Wanderungen der Ionen während der Elektrolyse », *AP*, vol.106, p.513-586.

Horstmann A. F. (1871a), « Zur Theorie der Dissociation », *Berichte der deutschen chemische Gesellschaft*, vol.4, p.635-639. Résumé dans Horstmann A. F. (1871b), « On the Theory of Dissociation », *Journal of the Chemical Society*, vol.9, p.880-881.

Horstmann A. F. (1890), « Ueber das Wesen des osmotischen Druckes, von Lothar Meyer », *Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft*, vol.23, p.137.

Jamin J. (1870), *Petit Traité de Physique*, (Paris : Gauthier-Villars).

Jones H. C. (1906), *The Electrical Nature of Matter and Radioactivity*, (New York : D. van Nostrand Company).

Joule J. P. (1841), « On the Heat evolved by Metallic Conductors of Electricity, and in the Cells of a Battery during Electrolysis », *PM*, vol.19, p.260-277.

Kohlrausch F. (1870), *Leitfaden der praktischen Physik, zunachst fur das physikalische Prakticum in Göttingen*, (Leipzig : Teubner). Traduction en anglais dans Kohlrausch F. (1874), *An Introduction to Physical Measurements*, (New York : D. Appleton and Company).

Kohlrausch F. (1876), « Über das Leitungsvermögen der in Wasser gelösten Elektrolyte im Zusammenhang mit der Wanderung ihrer Bestandteile », *Nachrichten der Königliche Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen*, Jahre 1876, p.213-224. Traduction dans Kohlrausch F. (1899), « On the Conducticity of Electrolytes dissolved in water in relation to the migration of their components », in Goodwin ed. (1899), p.85-92.

Kohlrausch F. (1879), « Das electrische Leitungsvermögen der wässerigen Lösungen von den Hydraten und Salzen der leichten Metalle, sowie von Kupfervitriol, Zinkvitriol und Silbersalpeter », *AP*, vol.6, p.1-51 et p.145-210.

Kohlrausch F. (1885), « Ueber das Leitungsvermögen einiger Electrolyte in äusserst verdünnter wässeriger Lösung », *AP*, vol.26, p.161-226.

Kohlrausch F. (1887), « Professor Kohlrausch has favoured the Committee with the following letter », *Report of the BAAS*, 56e meeting tenu à Birmingham en septembre 1886, p.341-344.

Kohlrausch F. et Grotrian O. (1875), « The electrical conducticity of alkali chlorides, alkali earth chlorides and nitric acids in aqueous solutions », *PM*, vol.49, p.417-425.

Kohlrausch F. et Nippoldt W. A. (1869), « Ueber die Gültigkeit der Ohm'schen Gesetze für Electrolyte une eine numerische Bestimmung des Leitungswiderstandes der verdünnten Schwefelsäure durch alternirende Ströme », *AP*, vol.138, p.280-298 et p.370-399. Résumé en anglais dans : Kohlrausch F. et Nippoldt W. A. (1870), « On the Extension of Ohm's Laws to Electrolytes, and on the Numerical Determination of the Resistance of dilute Sulphuric Acid by means of Alternate Currents », *PM*, vol.40, p.227-229.

Langevin P. (1902), *Recherches sur les gaz ionisés*, (Thèse de doctorat : Université de Paris).

De La Rive A. (1825), « Mémoire sur quelques-uns des phénomènes que présente l'électricité voltaïque dans son passage à travers les conducteurs liquides », *ACP*, vol.28, p.190-221.

De La Rive A. (1828), « Recherches sur la cause de l'électricité voltaïque », *Mémoires de la société de physique et d'histoire naturelle de Genève*, vol.4, p.285-334.

De La Rive A. (1833), « Recherches sur la cause de l'électricité voltaïque », *Mémoires de la société de physique et d'histoire naturelle de Genève*, vol.6, p.149-208.

De La Rive A. (1841a), « Coup d'œil sur l'état actuel de nos connaissances en électricité », *Archives de l'électricité*, vol.1, p.5-30.

De La Rive A. (1841b), « Observations sur l'article de M. Wartmann, relatif aux travaux et aux opinions des allemands sur la pile voltaïque », *Archives de l'électricité*, vol.1, p.67-73.

Lavoisier A. (1778), « Considérations générales sur la nature des acides et sur les principes dont ils sont composés », *Mémoires de l'Académie des sciences*, p.248-260.

Leduc S. (1908), *Electric ions and their use in medicine*, (London : Rebman).

Lewis G. N. (1909), « The use and abuse of the ionic theory », *Science*, vol.30, n°757, p.1-6.

Lewis G. N. (1913), « Valence and Tautomerism », *Journal of the American Chemical Society*, vol.35, p.1448-1455.

Lodge O. (1885), « On the Seat of the Electromotive Forces in the Voltaic Cell », *Report of the BAAS*, 54e meeting tenu en septembre 1884 à Montréal, p.464-528.

Lodge O. (1886), « On Electrolysis », *Report of the BAAS*, 55e meeting tenu en septembre 1885 à Aberdeen, p.723-772.

Lodge O. (1887a), « Report of the committee », *Report of the BAAS*, 56e meeting tenu en septembre 1886 à Birmingham, p.308.

Lodge O. (1887b), « Translation of Letters received from Dr. Arrhenius », *Report of the BAAS*, 56e meeting tenu en septembre 1886 à Birmingham, p.310-312.

Lodge O. (1887c), « PART I.— On the Conductivity of Extremly Dilute Aqueous Solutions, determined by means of the Depolariser. Critical Analysis », *Report of the BAAS*, 56e meeting tenu à Birmingham en septembre 1886, p.357-362.

Lodge O. (1887d), « PART II.—Théorie Chimique des Électrolytes », *Report of the BAAS*, 56e meeting tenu à Birmingham en septembre 1886, p.362-384.

Lodge O. (1888a), « Second Report of the Committee », *Report of the BAAS*, 57e meeting tenu en septembre 1887 à Manchester, p.336-341.

Lodge O. (1888b), « Comparison between the Views of Dr. Arrhenius and Professor Armstrong, on Electrolysis », Report of the BAAS, 57e meeting tenu en août et septembre 1887 à Manchester, p.351–353.

Loeb J. (1911), *La fécondation chimique*, (Paris : Mercure de France).

Magnus H. G. (1858), « Ueber directe und indirecte Zersetzung durch den galvanischen Strom », *AP*, vol.104, p.553-580.

Marianini S. (1830), « Sur la théorie chimique des électromoteurs voltaïques simples et composés », *ACP*, vol.45, p.114.

Marianini S. (1841), « Examination of a fourth experiment adduced by Professor Faraday in support of M. de la Rive's Theory », *PM*, vol.18, p.193-202. L'original du mémoire est Marianini S. (1837), « Sulla teoria degli elettromotori », *Memorie di matematica e di fisica della Società italiana delle Scienze*, vol.21, p.205-245.

Maurain C. (1901), « Propriétés des dépots électrolytiques de fer obtenus dans un champ magnétique », *Journal de physique*, vol.10, p.123-135.

Maxwell J. C. (1860), « On the Dynamical Theory of Gases », *Report of the BAAS (Miscellaneous communications to the Sections)*, 29e meeting tenu en septembre 1859 à Aberdeen, p.9

Maxwell J. C. (1873), *A Treatise on Electricity and Magnetism*, vol.1, (Oxford : the Clarendon Press).

Maxwell J. C. et al. (1877), « Report of the Committee consisting of Professor Clerk Maxwell, Professor J. D. Everett, and Dr. A. Schuster, for testing experimentally Ohm's Law », *Report of the BAAS*, 46e meeting tenu en septembre 1876 à Glasgow, p.36-63.

Mendeléeff D. (1890), « Dissociation of Substances in Solution », *Journal of the Chemical Society. Abstracts*, vol.58, p.325-326.

Meyer L. (1883), *Modernen theorien der Chemie*, (Breslau : Maruschke & Berendt). Traduction anglaise dans Meyer L. (1888), *Modern Theories of Chemistry*, (Londres : Longmans, Green and Co).

Moreau G. (1902a), « Sur la vitesse des ions d'une flamme salée », *CRAS*, vol.134, p.1575-1577.

Moreau G. (1902b) « Sur l'effet Hall et les mobilités des ions d'une vapeur saline », CRAS, vol.135, p.1326-1328.

Nernst W. (1888), « Zur Kinetik der in Lösung befindlichen Körper », *ZPC*, vol.2, p.613-637.

Nernst W. (1889), « Die elektromotorische Wirksamkeit der Jonen », *ZPC*, vol.4, p.129-188.

Nernst W. (1893), *Theoretische Chemie von Standpunkte der Avogadro'schen Regel und der Thermodynamik,* (Stuttgart : Enke). Traduction en anglais : Nernst W. (1904), *Theoretical Chemistry from the Standpoint of Avogadro's Rule & Thermodynamics*, (Londres : Macmillan and Co).

Newton I. (1730), *Opticks or a Treatise of the Reflections, Refractions, Inflections and Colours of Light*, 4e édition, (Londres : William Innys).

Nicholson W. (1787), *An Introduction to Natural Philosophy*, vol.1, 2e édition, (Londres : J. Johnson).

Nicholson W. (1801), « Account of the new Electrical or Galvanic apparatus of Sig. Alex. Volta, and experiments performed with the same », *JNPCA*, p.179-187.

Nicholson W. (1809), « Physics », *The British Encyclopedia, or, Dictionary of Arts and Science,* vol.5, (n…r), n.p.

Nicholson W., Carlisle A., Cruickshank W., &c. (1800), « Experiments in Galvanic Electricity », *PM*, vol.7, p.337-347.

Noyes A. A. (1890), « Über die gegenseitige Beeinflussung der Löslichkeit von dissociierten Körpern », *ZPC*, vol.6, p.241-267.

Oersted H. C. (1806), « Sur la propagation de l'électricité », *Journal de Physique, de Chimie et d'Histoire Naturelle*, vol.62, p.369-375.

Oersted H. C. (1813), *Recherches sur l'identité des forces chimiques et électriques*, (Paris : J.G. Dentu). L'original est Oersted (1812), *Ansichten des chemischen Naturgesetze*, (Berlin : s.n.).

Oersted H. C. (1820), « Experimenta circa effectum, etc. Expériences sur l'effet du conflit électrique sur l'aiguille aimantée », *ACP*, vol.14, p.417-425.

Ohm G. (1826), « Bestimmung des Gesetzes, nach welchem Metalle die Contaktelektricität leiten, nebst einem Entwurfe zu einer Theorie des Voltaischen Apparates und des Schweiggerschen Multiplicators », *Journal für Chemie und Physik*, vol.46, p.137-166.

Ohm G. (1827), *Die galvanische Kette : mathematisch bearbeitet*, (Berlin : T. H. Rieman). Traduction par Jean-Mothée Gaugain dans Ohm G. (1860), *Théorie mathématique des courants électriques*, (Paris : Hachette-Mallet-Bachelier).

Ostwald W. (1887a), *Lehrbuch der allgemeinen Chemie*, vol.2, (Leipzig : Wilhelm Engelmann).

Ostwald W. (1887b), « On the chemical Combination of Gases », *PM*, vol.23, p.472.

Ostwald W. (1887c), « An die Leser », *ZPC*, vol.1, p.1-2.

Ostwald W. (1888a), « Zür Theorie der Lösungen », *ZPC*, vol.2, p.36-37.

Ostwald W. (1888b), « Über die dissociationtheorie der Elektrolyse », *ZPC*, vol.2, p.270-283.

Ostwald W. (1909), *L'Évolution d'une Science : la chimie*, (Paris : Flammarion).

Ostwald W. (1914), *Auguste Comte. Der Mann und sein Werk*, (Leipzig : Verlag Unesma G. M. B. H.).

Ostwald W. et Nernst W. (1889), « Über freie Jonen », *ZPC*, vol.3, p.120-130.

Pearce R. et Macleod J. J. R. (1915), *Physiology for dental students*, (St Louis : C. V. Mosby).

Pfaff C. H. (1829), « Défense de la théorie de Volta, relative à la production de l'électricité par le simple contact, contre les objections de M. le professeur A. de La Rive », *ACP*, vol.41, p.236-247.

Pfeffer W. (1877), *Osmotische Untersuchungen*, (Leipzig : Wilhelm Engelmann). Traduction partielle dans Pfeffer W. (1899), « Osmotic Investigations », in H. C. Jones ed. (1899), p.6-10.

Pickering S. et al. (1891), « Discussion on the Theory of Solution », *Report of the BAAS*, 60e meeting tenu en septembre 1890 à Leeds, p.311-338.

Raoult F. M. (1883), « Loi de congélation des solutions aqueuses des matières organiques », *ACP*, vol.28, p.133-144.

Raoult F. M. (1884), « Loi générale de congélation des dissolvants », *ACP*, vol.2, p.66-93.

Richards T. W. (1898), « The relation of the taste of acids to their degree of dissociation », *The Chemical News*, vol.77, p.91-93.

Ritter J. W. (an XI, 1803), « Expériences avec la pile électrique », *Journal de physique de chimie, d'histoire naturelle et des arts*, vol.57, p.401-405.

Roscoe H. (1888), « Address », *Report of the BAAS*, 57e meeting tenu en août et septembre 1887 à Manchester, p.3-28.

Sainte-Claire Deville H. (1857), « De la dissociation ou décomposition spontanée des corps sous l'influence de la chaleur », *CRAS*, vol.45, p.857-861.

Schelling F. et Élie M. (2000), *Idées pour une philosophie de la nature, Extraits*, (Paris : Ellipses).

Schoenbein C. F. (1836), « On a peculiar Voltaic Condition of Iron », *PM*, vol.9, p.53-65.

Schoenbein C. F. (1839), « Neue Beobachtungen über die Volta'sche Polarisation fester und flüssiger Leiter », *AP*, vol.47, p.101-123. Traduction partielle dans Ostwald (1980), p.651-655.

Schuster A. (1884), « The Bakerian Lecture, Experiments on the Discharge of Electricity through Gases. Sketch of a Theory », *PRS*, vol.37, p.317-339.

Schuster A. (1885), « On the Influence of Magnetism on the Discharge of Electricity through Gases », *Report of the BAAS*, 54e meeting tenu en septembre 1884 à Montréal, p.633.

Schuster A. (1886), « On Helmholtz's views on Electrolysis, and on the Electrolysis of Gases », *Report of the BAAS*, 55e meeting tenu en septembre 1885 à Aberdeen, p.977-978.

Schuster A. (1890), « Bakerian Lecture.— The Discharge of Electricity through Gases », *PRS*, vol.45, p.526-561.

MM. les secrétaires perpétuels (1881), *Tables générales des travaux contenus dans les mémoires de l'Académie, Table par ordre de matière*, (Paris : Gauthier-Villars).

Sherrington C. S. (1920), *The Integrative Action of the Nervous System*, (New Haven : Yale University Press).

Solly E. (1836), « Further experiments on conducting power for electricity », *PM*, vol8, p.401-402.

Speyers C. L. (1897), *Textbook of physical chemistry*, (New York : D. van Nostrand Company).

Thénard L. J. (1821), *Traité de chimie élémentaire, théorique et pratique*, vol.1, 3e édition, (Paris : Crochard).

Thénard L. J. (1836), *Traité de Chimie*, vol.5, 6e édition, (Paris : Crochard & Cie).

Thomson J. J. (1883), « On a Theory of the Electric Discharge in Gases », *PM*, vol.15, p.427-434.

Thomson J. J. (1884), « On the Chemical Combination of Gases », *PM*, vol.18, p.233-267.

Thomson J. J. (1886), « Report on Electrical Theories », *Report of the BAAS*, 55e meeting tenu en septembre 1885 à Aberdeen, p.97-155.

Thomson J. J. (1887a), « Reply to Prof. Ostwald's criticism on my paper », *PM*, vol.23, p.379-381.

Thomson J. J. (1887b), «Some Applications of Dynamical Principles to Physical Phenomena. Part II », *PTRS*, vol.178, p.471-526.

Thomson J. J. (1887c), « The Bakerian Lecture.— On the Dissociation of some Gases by the Electric Discharge », *PRS*, vol.42, p.343-345.

Thomson J. J. (1887d), « On Ohm's Law in bad Conductors (note) », *Report of the BAAS*, 56e meeting tenu en septembre 1886 à Birmingham, p.308-309.

Thomson J. J. (1888), *Application of Dynamics to Physics and Chemistry*, (London: MacMillan and Co.).

Thomson J. J. (1890a), « On the passage of electricity through hot gases », *PM*, vol.29, p.358-366 puis p.441-449.

Thomson J. J. (1890b), « The discharge of electricity through gases », *Nature*, 1890, vol.42, p.295.

Thomson J. J. (1891), « Conductivity of Hot Gases », *PM*, vol.31, p.135-136.

Thomson J. J. (1893), « The Electrolysis of Steam », *PRS*, vol.53, p.90-110.

Thomson J. J. (1894), « The Connection between Chemical Combination and the Discharge of Electricity through Gases », *Report of the BAAS*, 64e meeting tenu en août 1894 à Oxford, p.482-493.

Thomson J. J. (1895), « On the Electrolysis of Gases », *PRS*, vol.58, p.244-257.

Thomson J. J. (1897), « Cathode rays », *PM*, vol.44, p.293-316.

Thomson J. J. (1898), « On the Charge carried by the Ions produced by Röntgen Rays », *PM*, vol.46, p.528-545.

Thomson J. J. (1899), « On the Masses of the Ions in Gases at Low Pressures », *PM*, vol.48, p.547-567.

Thomson J. J. et Newall H. F. (1887), « On the Rate at which Electricity leaks through Liquids which are Bad Conductors of Electricity », *PRS*, vol.42, p.410-429.

Thomson W. (1851), « On the mechanical theory of electrolysis », *PM*, vol.2, p.429-444.

Thomson W. (1897), « Contact Electricity and Electrolysis according to Father Boscovich », *Nature*, vol.56, p.84-85.

Thomson W. (1902), « Aepinus atomized », *PM*, vol.3, p.257-283.

Van 't Hoff J. H. (1884), *Études de dynamique chimique*, (Amsterdam : F. Muller).

Van 't Hoff J. H. (1886), *Lois de l'équilibre chimique dans l'état dilué, gazeux ou dissous*, (Stockholm : P. A. Norsted & Söner).

Volta A. (1800), « On the Electricity excited by the mere Contact of conducting Substances of different kinds », *PTRS*, vol.90, p.403-431.

Wartmann E. (1841), « Des travaux et des opinions des Allemands sur la pile voltaïque », *Archives de l'électricité*, vol.1, p.31-66.

Weber W. (1846), « Elektrodynamische Maassbestimmungen », *AP*, vol.73, p.193-240. Traduction dans Weber W. (1887), « Mesures électrodynamiques » in Société Française de Physique ed. (1887), *Mémoires relatifs à la physique, tome 3 : Mémoires relatifs à l'électrodynamique, seconde partie*, (Paris : Gauthier-Villars), p.289-402.

Whewell W. (1831), « On the employment of notation in Chemistry », *Journal of the Royal Institution*, vol.1, p.437-453.

Whewell W. (1847), *The Philosophy of the Inductive Sciences, founded upon their History*, vol.2, (London : John W. Parker).

Wiedemann G. (1874), *Die Lehre von Galvanismus und Elektromagnetismus*, vol.1, (Braunschweig : F. Vieweg und sohn).

Wiedemann G. (1885), « Svante Arrhenius. Untersuchungen über die galvanische Leitungsfähigkeit der Electrolyten », *Beiblätter zu den AP*, vol.9, p.437-452.

Williams R. P. (1898), *Elements of Chemistry*, (Boston et Londres : Ginn & Company).

Williamson A. W. (1850), « Theory of Ætherification », *PM*, vol.37, p.350–356.

Williamson A. W. (1852), « On Etherification », *The Quarterly Journal of the Chemical Society of London*, vol.4, p.229–239.

Wollaston W. H. (1814), « A Synoptic Scale of Chemical Equivalents », *PTRS*, vol.104, p.1-22.

Wurtz C. A. (1860), « Recherches sur l'acide lactique », *ACP*, vol.59, p.161-205.

Zamboni G. (1814), « Della pila elettrica e secco. De la pile électrique à sec », *Bibliothèque Britannique*, vol.57, p.225.

Sources secondaires

Barkan D. K. (2011), *Walther Nernst and the Transition to Modern Physical Science*, (Cambridge : Cambridge University Press).

Battail J.-F. (1993), « Relations intellectuelles et savantes à l'âge classique », in Battail J.-F. ed. (1993), *Une amitié millénaire : les relations entre la France et la Suède à travers les âges*, (Paris : Beauchesne), p.147-180.

Baudet J. (2004), *Penser la matière, une histoire des chimistes et de la chimie*, (Paris : Vuibert).

Beaurepaire P.-Y. (2007), *Le mythe de l'Europe française au XVIII^e siècle. Diplomatie, culture et sociabilité au temps des Lumières*, (Paris : Autrement, collection Mémoires/Histoire).

Bence Jones H. (1870), *The life and letters of Faraday*, vol.1, (Londres : Longmans, Green, and Co).

Bence Jones H. (1871), *The Royal Institution, its founders and its first professors*, (Londres : Longmans, Green, and Co).

Bensaude-Vincent B. (2003), « Chemistry », in Cahan D. ed. (2003), *From Natural Philosophy to the Sciences*, (Chicago et Londres : The University of Chicago Press), p.196-220.

Bensaude-Vincent B. et Stengers I. (2001), *Histoire de la Chimie*, (Paris : La Découverte).

Bernardi W. (2001), « La controverse sur l'électricité animale dans l'Italie du XVIII^e siècle : Galvani, Volta et… d'autres », *Revue d'histoire des sciences*, vol.54, n°1, p.53-70.

Bernhard C. G. (1992), « Berzelius as a European Traveler », in Melhado et Frängsmyr eds. (1992), p.222-239.

Blondel C. (1982), *A.-M. Ampère et la création de l'électrodynamique*, (Paris : Bibliothèque Nationale).

Blondel C. (1989), « Vision physique "éthérienne", mathématisation "laplacienne" : l'électrodynamique d'Ampère », *Revue d'histoire des sciences*, vol.42, p.123-137.

Blondel-Mégrelis M. (2000), « Berzelius's Textbook. In Translation and Multiple Editions, as Seen Through His Correspondence », in Lundgren et Bensaude-Vincent eds. (2000), p.233-254.

Bossel U. (2000), *The Birth of the Fuel Cell (1835-1845). Complete Correspondence between Christian Friedrich Schoenbein and William Robert Grove*, (Oberrohrdorf : European fuel cell forum).

Brain R. M. et al. eds. (2007), *Hans Christian Oersted and the Romantic Legacy in Science : Ideas, Disciplines, Practices*, (Dordrecht : Springer).

Brooke J. H. (1992), « Berzelius, the Dualistic Hypothesis, and the Rise of Organic Chemistry », in Melhado et Frängsmyr eds. (1992), p.180-221.

Brown T. M. (1969), « The Electric Current in Early Nineteenth-Century French Physics », *HSPS*, vol.1, p.77-78.

Bruhns K. (1873), *Life of Alexander von Humboldt*, vol.1, (Londres : Longmans, Green, and Co).

Buchwald J. et Fox R. eds. (2013), *The Oxford Handbook of the History of Physics*, (Oxford : Oxford University Press).

Buchwald J. Z. et Hong S. (2003), « Physics », in Cahan ed. (2003), p.163-195.

Buchwald J. Z. et Warwick A. eds. (2001), *Histories of the Electron. The Birth of Microphysics*, (Cambridge, MA : The MIT Press).

Cahan D. (1985), « The Institutional Revolution in German Physics, 1865-1914 », *HSPS*, vol.15, n°2, p.1-65.

Cahan D. (1989), « Kohlrausch and Electrolytic Conductivity : Instruments, Institutes and Scientific Innovation », *Osiris*, vol.5, p.167-185.

Cahan D. (1993), « Introduction : Helmholtz at the Borders of Science », in Cahan D. ed. (1993), *Hermann von Helmholtz and the Foundations of Nineteenth-Century Science*, (Berkeley et Los Angeles : University of Californa Press), p.1-13.

Cahan D. (2003), « Looking at Nineteenth-Century Science : An Introduction », in Cahan ed. (2003), p.3-15.

Cahan D. ed. (2003), *From Natural Philosophy to the Sciences*, (Chicago et Londres : The University of Chicago Press).

Campbell L. et Garnett W. (1882), *The Life of James Clerk Maxwell : With a Selection from His Correspondencence*, (Londres : Macmillan and Co).

Caneva K. L. (1973a), « La Rive, Arthur-Auguste de », *DSB*, vol.8, p.35-37.

Caneva K. L. (1973b), « La Rive, Charles-Gaspard de », *DSB*, vol.8, p.37-39.

Caneva K. L. (2007), « Ørsted's Presentation of Others'—and His Own—Work », Brain et al. eds. (2007), p.273-338.

Charle C. (2004), « Patterns », in Rüegg ed. (2004), p.33-80.

Christensen D. C. (2007), « Ørsted's Concept of Force and Theory of Music », in Brain et al. eds. (2007), p.115-134.

Cole G. (1898), « Solly, Edward », *Dictionnary of National Biography*, vol.53, p.214.

Coutts A. (1959), « William Cruickshank of Woolwich », *Annals of Science*, vol.15, n°2, p.121-133.

Crawford E. (1987), *The Beginnings of the Nobel Institution : The Science Prizes, 1901-1915*, (Paris : Éditions de la Maison des Sciences de l'Homme ; Cambridge : Cambridge University Press).

Crawford E. (1992), *Nationalism and Internationalism in Science, 1880-1939*, (Cambridge : Cambridge University Press).

Crawford E. (1996), *Arrhenius, From Ionic Theory to the Greenhouse Effect*, (Canton, MA : Science History Publications).

Cunningham A. et Jardine N. eds. (1990), *Romanticism and the sciences*, (Cambridge : Cambridge University Press).

Darrigol O. (1994), « The electron theories of Larmor and Lorentz : A comparative study », *HSPS*, vol.24, n°2, p.265-336.

Darrigol O. (1998), « Aux confins de l'électrodynamique maxwellienne : Ions et électrons en 1897 », *Revue d'histoire des sciences*, vol.51, n°1, p.5-34.

Darrigol O. (2000), *Electrodynamics from Ampère to Einstein*, (Oxford : Oxford University Press).

Darrigol O. (2003), « The voltaic origins of Helmholtz's physics of ions », *Nuova Voltania : Studies on Volta and his Times*, vol.5, p.163-176.

Daub E. E. (1971), « Clausius, Rudolf », *DSB*, vol.3, p.303-311.

Davis E. A. et Falconer I. (1997), *J. J. Thomson and the Discovery of the Electron*, (Londres : Taylor and Francis).

Davy J. (1839), *Memoirs of the life of Sir Humphry Davy*, (Londres: Smith Elder and Co).

Delinière J. (2004), *Weimar à l'époque de Goethe*, (Paris : L'Harmattan).

Deltete R. J. (2007a), « Wilhelm Ostwald's Energetics 1: Origins and Motivations », *Foundations of Chemistry*, vol.9, p.3-56.

Deltete R. J. (2007b), « Wilhelm Ostwald's Energetics 2: Energetic Theory, Part I », *Foundations of Chemistry*, vol.9, p.265-316.

Deltete R. J. (2008), « Wilhelm Ostwald's Energetics 3: Energetic Theory, Part II », *Foundations of Chemistry*, vol.10, p.187-221.

Dolby R. G. A. (1976), « Debates over the Theory of Solution : A Study of Dissent of Physical Chemistry in the English-Speaking World in the Late Nineteenth and Early Twentieth Centuries », *HSPS*, vol.7, p.297–404.

Drennan C. J. (1972), « Hittorf, Johann Wilhelm », *DSB*, vol.6, p.438-440.

Falconer I. (1987), « Corpuscules, Electrons and Cathode Rays : J. J. Thomson and the 'Discovery of the electron' », *The British Journal for the History of Science*, vol.20, n°3, p.241-276.

Falconer I. (2001), « Corpuscules to Electrons », Buchwald et Warwick eds. (2001), p.77-100.

Feffer S. M. (1989), « Arthur Shuster, J.J. Thomson, and the discovery of the electron », *HSPS*, vol.20, n°1, p.33-61.

Fisher H. J. (2001), *Faraday's Experimental Researches in Electricity, Guide to a first reading*, (Santa Fe : Green Lion Press).

Fitzpatrick T. C. et al. (1910), *A History of the Cavendish Laboratory. 1871-1910*, (Londres : Longmans, Green, and Co).

Forrester J. (1975), « Chemistry and the conservation of Energy : The work of James Prescott Joule », *Studies in History and Philosophy of Science*, vol.6, n°4, p.273-313.

Friedman M. (2007), « Kant—Naturphilosophie—Electromagnetism », in Brain et al. eds. (2007), p.135-158.

Fruton J. S. (1990), *Contrasts In Scientific Style. Research Groups in the Chemical and Biochemical Sciences*, (Philadelphia : American Philosophical Society).

Frängsmyr T. (1999), *À la recherche des Lumières : Une perspective suédoise*, (Pessac : Presses Universitaires de Bordeaux).

Fullmer J. Z. (2000), *Young Humphry Davy: The Making of an experimental Chemist*, (Philadelphie : American Philosophical Society).

Gold V. (1973), « Samuel Taylor Coleridge and the Appointment of J. F. Daniell, F.R.S., as Professor of Chemistry at King's College London », *Notes and Records of the Royal Society of London*, vol.28, n°1, p.25-29.

Golinski J. (1999), *Science as Public Culture : Chemistry and Enlightenment in Britain, 1760-1820*, (Cambridge : Cambridge University Press).

Gooday G. (2001), « The Questionable Matter of Electricity : The Reception of J. J. Thomson's "Corpuscle" among Electrical Theorists and Technologists », in Buchwald et Warwick eds. (2001), p.101-134.

Grau C. (2000), « L'élection des membres des académies et la circulation du savoir scientifique en Europe au XVIII^{e} siècle : l'exemple de l'académie prussienne des sciences de Berlin. », in Hurel et Laudin eds. (2000), p.213-219.

Guralnick S. M. (1979), « The Contexts of Faraday's Electrochemical Laws », *Isis*, vol.70, n°1, p.60.

Harding M. C. (1920), *Correspondance de H. C. Örsted avec divers savants*, vol.2, (Copenhague : H. Aschehoug & Co).

Harris J. et Brock W. H. (1974), « From Giessen to Gower Street : towards a Biography of Alexander William Williamson (1824–1904) », *Annals of Science*, vol.31, n°2, p.95–130.

Heilbron J. L. (1982), *Elements of early modern physics*, (Berkeley, Los Angeles : University of California Press).

Heilbron J. L. ed. (2003), *The Oxford Companion to the History of Modern Science*, (New York : Oxford University Press).

Hentschel K. (2002), *Mapping the Spectrum*, (Oxford : Oxford University Press).

Hessenbruch A. (2007), « The Making of a Danish Kantian : Science and the new Civil Society », in Brain et al. eds. (2007), p.21-54.

Hiebert E. N. (1995), « Electric Discharge in rarefied gases : The Dominion of Experiments. Faraday, Plücker, Hittorf », in Kox et Siegel eds. (1995), p.95-134.

Hildebrand J. H. (1958), « Gilbert Newton Lewis », *Biographical Memoirs of the National Academy of Sience*, (Washington : National Academy of Science), p.210-235.

Holmes R. (2008), *The Age of Wonder : How the romantic generation discovered the beauty and terror of science*, (Londres : Harperpress).

Hunt B. J. (2005), *The Maxwellians*, (Ithaca : Cornell Univeristy Press).

Hurel O. et Laudin G. eds. (2000), *Académies et sociétés savantes en Europe (1650-1800)*, (Paris : Honoré Champion).

Jackson C. M. (2008), « Visible work : the role of students in the creation of Liebig's Giessen research school », *Notes and Records of the Royal Society*, vol.62, p.31–49.

James F. (1991-2011), *The Correspondence of Michael Faraday*, 6 volumes, (Londres : Institution of Electrical Engineers).

Jaselskis B. et al. (2007), « Theodor von Grotthuss (1785-1822)—A trail blazer », *Bulletin for the history of chemistry*, vol.32, n°2, p.119-128.

Jaynes J. (1971), « Fechner, Gustav Theodor », *DSB*, vol.3, p.556-559.

Jorpes J. E. (1970), *Jac. Berzelius : his Life and Work*, (Uppsala : Almqvist & Wiksell).

Jungnickel C. et McCormmach R. (1986), *Intellectual Mastery of Nature. Theoretical Physics from Ohm to Einstein*, 2 volumes, (Chicago : The University of Chicago Press).

Kahlbaum G. W. A. (1900), *The Letters of Jöns Jakob Berzelius and Christian Friedrich Schönbein, 1836-1847*, (Londres : Williams and Norgate).

Kahlbaum G. W. A. et Darbishire F. V. (1899), *The Letters of Faraday and Schœnbein, 1836-1862*, (Bâle : Benno Schwabe ; Londres : Williams and Norgate).

Kahlbaum G. W. A. et Thon E. (1900), *Justus von Liebig und Christian Friedrich Schönbein. Briefwechsel 1853-1868*, (Leipzig : Johann Ambrosius Barth).

Kelham B. B. (1976), « Stoney, George Johnstone », *DSB*, vol.13, p.82.

Klinge M. (2004), « Teachers », in Rüegg ed. (2004), p.123-161.

Klein U. (2003), *Experiments, Models, Paper Tools : Cultures of Organic Chemistry in the Nineteenth Century*, (Palo Alto : Stanford University Press).

Knight D. (1998), *Davy science and power*, (Cambridge : Cambridge University Press).

Knight D. (2000), « Communicating Chemistry : The Frontier between Popular Books and Textbooks in Britain during the first half of the Nineteenth Century », in Lundgren et Bensaude-Vincent eds. (2000), p.187-205.

Knight D. et Kragh H. eds. (2008), *The Making of the Chemist : The social History of Chemistry in Europe, 1789-1914*, (Cambridge : Cambridge University Press).

Körber H.-G. (1976), « Wiedemann, Gustav Heinrich », *DSB*, vol.14, p.329-331.

Kox A. J. et Siegel D. M. eds. (1995), *No Truth Except in the Details*, (Dordrecht : Kluwer Academic Publishers).

Kragh H. (1993), « Between Physics and Chemistry : Helmholtz's Route to a Theory of Chemical Thermodynamics », in Cahan ed. (1993), p.403-431.

Kragh H. (2000), « Confusion and Controversy: Nineteenth-Century Theories of the Voltaic Pile », *Nuova Voltania : Studies on Volta and his Times*, vol.1, p.133-157.

Kragh H. (2003), « Volta's Apostle: Christoph Heinrich Pfaff, Champion of the Contact Theory », *Nuova Voltania: Studies on Volta and his Times*, vol.5, p.69-82.

Kragh H. et Bak M. M. (2000), « Christoph H. Pfaff and the controversy over voltaic electricity », *Bulletin for the History of Chemistry*, vol.25, n°2, p.83-90.

Kraut (1871), « Nekrolog. Georg Städeler », *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, vol.4, n°1, p.425-428.

Krikštopaitis J. A. (2003), « In the wake of Volta's challenge : the electrolysis theory of Theodor Grotthuss, 1805 », *Nuova Voltania : Studies on Volta and his Times*, vol.5, p.83-90.

Lamont (1855), « Notice sur la vie et les travaux d'Ohm », in Ohm (1860), p.17-23.

De Launay L. (1936-1943), *Correspondance du Grand Ampère*, 3 volumes, (Paris : Gauthier-Villars).

Lawrence C. (1990), « The Power and the Glory : Humprhy Davy and the Romanticism », in Cunningham et Jardine eds. (1990), p.213-227.

Lelong B. (1995), *Vapeurs, foudres et particules : les pratiques expérimentales de l'ionisation des gaz à Paris et à Cambridge, 1895-1914*, (Thèse de doctorat : Université de Paris VII Denis Diderot).

Lerdrup-Bourgois E. (2005), « Napoléon et le Nord. Le Danemark-Norvège et la Suède dans la politique extérieure française, 1799-1814 », in Lentz T. ed. (2005), *Napoléon et l'Europe. Regards sur une politique*, (Paris : Fayard), p.348-358.

Levere T. H. (1993), *Affinity and matter : Elements of chemical Philosophy, 1800-1865*, (New York : Taylor & Francis).

Levere T. H. (2001), *Transforming Matter. A History of Chemistry from Alchemy to the Buckyball*, (Baltimore : The Johns Hopkins University Press).

Lindroth S. (1988), *Les chemins du savoir en Suède. De la fondation de l'université d'Upsal à Jacob Berzelius — Etudes et portraits*, (Dordrecht, Boston, Lancaster : Martinus Nijhoff Publishers).

Locqueneux R. (2008), *Ampère, encyclopédiste et métaphysicien*, (Les Ulis : EDP sciences).

Locqueneux R. (2009), *Une histoire des idées en physique*, (Paris : Vuibert).

Lodge O. (1931), *Advancing Science, being personnal reminiscences of the British Association in the Nineteenth Century*, (Londres : Ernest Benn Limited).

Lundgren A. et Bensaude-Vincent B. eds. (2000), *Communicating Chemistry. Textbooks and Their Audiences, 1789-1939*, (Canton : Science History Publications).

MacLeod R. et Collins P. (1981), *The Parliament of Science. The British Association for the Advacement of Science 1831-1981*, (Northwood : Science Reviews).

Martins R. A. (2007), « Ørsted, Ritter and magnetochemistry », in Brain et al. eds. (2007), p. 339-385.

Melhado E. M. et Frängsmyr T. eds. (1992), *Enlightenment Science in the Romantic Era: The Chemistry of Berzelius and Its Cultural Setting*, (Cambridge : Cambridge University Press)

Mertens J. (1998), « From the lecture room to the Workshop : John Frederic Daniell, the constant battery and electrometallurgy around 1840 », *Annals of science*, vol.55, p.241-261.

Morgan S. R. (1990), « Schelling and the origins of his Naturaphilosophie », in Cunningham et Jardine eds. (1990), p.25-37.

Morrell J. B. (1971), « Individualism and the Structure of British Science in 1830 », *HSPS*, vol.3, p.183-204.

Nielsen K. et Andersen H. (2007), « The Influence of Kant's Philosophy on the Young H. C. Ørsted », in Brain et al. eds. (2007), p.97-114.

Nye M. J. (1972), *Molecular reality. A Perspective on the Scientific Work of Jean Perrin*, (Londres : Mc Donald)

Nye M. J. (2001), « Remodeling a Classic : The Electron in Organic Chemistry », in Buchwald et Warwick eds. (2001), p.339-361.

Nye M. J. ed. (1986), *The Question of the Atom : From the Karlsruhe Congress to the first Solvay Conference*, 1860-1911, (Los Angeles : Thomas Publishers).

Oesper R. E. (1929), « Christian Friedrich Schönbein. Part I. Life and Character », *Journal of Chemical Education*, vol.6, n°3, p.431-440.

Ostwald W. (1912), *L'évolution de l'électrochimie*, (Paris : F. Alcan).

Ostwald W. (1980), *Electrochemistry, History and Theory*, 2 volumes, (New Delhi : Amerind Publishing). L'original est Ostwald W. (1896), *Elektrochemie, Ihre Geschichte und Lehre*, (Leipzig : Veit & Comp).

Owen D. (2001), « The Constant Battery and the Daniell-Becquerel-Grove Controversy », *Ambix*, vol.48, p.25-40.

Palmer W. G. (1965), *A History of the concept of Valency to 1930*, (Cambridge : Cambridge University Press).

Pancaldi G. (2003), *Volta, Science and Culture in the age of the Enlightenment*, (Princeton : Princeton University Press).

Pauly P. J. (1987), *Controlling Life : Jacques Loeb and the Engineering Ideal in Biology*, (Oxford : Oxford University Press).

Pera M. (1992), *The Ambiguous Frog: The Galvani-Volta Controversy on Animal Electricity*, (Princeton : Princeton University Press).

Pourprix B. (2007), « De la reconstitution de la physique allemande du XIX^{e} siècle : Les exemples de Georg Simon Ohm et Hermann Helmholtz », *Revue d'histoire des sciences*, vol.60, n°1, p.185-202.

De Raspide S. (2002), *Les Becquerel ou le devoir de transmettre*, (Paris : l'Harmattan).

Renault E. (2002), *Philosophie chimique. Hegel et la science dynamiste de son temps*, (Pessac : Presses Universitaires de Bordeaux).

Rice R. E. (2004), « Henry Armstrong on the Offensive : Association as an Alternative to Dissociation », *Ambix*, vol.51, n°1, p.5-21.

Robinson G. (1974), « Pfeffer, Wilhelm Friedrich Philipp », *DSB*, vol.10, p.574-578.

Rocke A. J. (2001), *Nationalizing Science*, (Cambridge : MIT Press).

Ronneberg C. E. (1970), « Armstrong, Henry Edward », *DSB*, vol.1, p.288-289.

Root-Bernstein R. S. (1980), *The Ionists : Founding physical chemistry, 1872-1890*, (Thèse de doctorat : Princeton University).

Ross S. (1961), « Faraday consults the Scholars : The Origins of the Terms of Electrochemistry », *Notes and records of the Royal Society of London*, vol.16, n°2, p.187-220.

Rüegg W. ed. (2004), *A History of the University in Europe. Universities in the Nineteenth and Early Twentieth Centuries (1800–1945)*, (Cambridge : Cambridge University Press).

Russell C. A. (1963), « The electrochemical Theory of Berzelius », *Annals of Science*, vol.19, n°2, p.117-145.

Schimank H. (1964), « Johann Wilhelm Hittorf », *Physikalische Blätter*, vol.20, p.571-577.

Schuster A. (1911), *The Progress of Physics during 33 Years (1875-1908)*, (Cambridge : Cambridge University Press).

Scott E. L. (1972), « Grove, William Robert », *DSB*, vol.5, p.559-561.

Servos J. W. (1990), *Physical chemistry from Ostwald to Pauling*, (Princeton : Princeton University Press).

Sharrock R. (1962), « The Chemist and the Poet : Sir Humphry Davy and the Preface to Lyrical Ballads », *Notes and Records of the Royal Society of London*, vol.17, n°1, p.57-76.

Sinclair S. B. (1987), « J. J. Thomson and the Chemical Atom : from Ether Vortex to Chemical Decay », *Ambix*, vol.34, n°2, p.89-116.

Smith G. E. (2001), « J. J. Thomson and the electron, 1897-1899 », in Buchwald et Warwick eds. (2001), p.21-76.

Solov'ev Y. I. (1961), « New Materials for the scientific Biography of J. J. Berzelius—The scientific Relations of Berzelius with Russian Scholars, from unpublished Letters », *Chymia*, vol.7, p.109-125.

Söderbaum H. G. (1912-1932), *Jac. Berzelius Bref*, 14 volumes, (Uppsala : Almqvist & Wiksells).

Steinle F. (2013), « Electromagnetism and Field Physics », in Buchwald J. et Fox R. eds. (2013), p.533-570.

Süsskind C. (1972), « Fleming, John Ambrose », *DSB*, vol.5, p.32-33.

Süsskind C. (1976), « Thompson, Silvanus Phillips », *DSB*, vol.13, p.356-357.

Szabadváry F. (1992), *History of Analytical Chemistry*, (Yverdon, Langhore : Gordon and Breach Science Publishers).

Thompson S. P. (1898), *Michael Faraday, His life and work*, (Londres, Paris, New York et Melbourne : Cassel and Company).

Thomson J. J. (1937), *Recollections and Reflections*, (New York: Macmillan Company).

Tilden W. A. (1916), *Sir William Ramsay, Memorials of his life and work*, (Londres : McMillan and Co.)

Tilliette X. (2007), *Une introduction à Schelling*, (Paris : Honoré Champion).

Trenn T. J. (1975), « Ramsay, William », *DSB*, vol.11, p.277-284.

Turner D. M. (1927), *History of Science Teaching in England*, (Londres : Chapman & Hall).

Tyndall J. (1868), *Faraday as a discoverer*, (Londres : Longmans, Green, and Co).

Unwin P. et R. (2007), « 'A devotion to the experimental sciences and arts': the subscription to the great battery at the Royal Institution 1808-9 », *The British Journal for the History of Science*, vol.40, n°2, p.181-203.

Warwick A. (2003), *Masters of theory, Cambridge and the Rise of Mathematical Physics*, (Chicago : the University of Chicago Press).

Weininger S. J. (2003), « Osmosis », in Heilbron ed. (2003), p.609-610.

Wetzels W. D. (1990), « Johann Wilhelm Ritter : Romantic physics in Germany », in Cunningham et Jardine eds. (1990), p.199-212.

Whittaker E. T. (1910), *A History of the theories of aether and electricity*, (Londres : Longman, Green and Co).

Références épistémologiques

Achinstein P. (2001), « Who really discovered the Electron ? », in Buchwald et Warwick eds. (2001), p.403-424.

Arabatzis T. (1996), « Rethinking the 'Discovery' of the Electron », *Studies in History and Philosophy of Science*, vol.27, n°4, p.405-435.

Arabatzis T. (2001), « Can a Historian of Science be a Scientific Realist ? », *Philosophy of Science*, vol.68, n°3, supplément, p.531-541.

Arabatzis T. (2006), *Representing Electrons. A Biographical Approach to Theoretical Entities*, (Chicago et Londres : The University of Chicago Press).

Becher T. et Trowler P. R. (2001), *Academic Tribes and Territories. Intellectual enquiry and the culture of disciplines*, (Buckingham : Open University Press).

Blanckaert C. (2006), « La discipline en perspective. Le système des sciences à l'heure du spécialisme (XIX^{e}-XX^{e} siècle) », in Boutier J. et al. eds. (2006), *Qu'est-ce qu'une discipline ?*, (Paris : Éditions de l'EHESS), p.117-148.

Daston L. (2000), « The Coming into Being of Scientific Objects », in Daston ed. (2000), p.1-14.

Daston L. ed. (2000), *Biographies of Scientific Objects*, (Chicago, Londres : The University of Chicago Press).

Franklin A. (1996), « There are no anti-realists in the laboratory », *Boston Studies in the Philosophy of Science*, vol.169, p.131-149.

Galison P. (1997), *Image and Logic, a material Culture of Microphysics*, (Chicago : The University of Chicago Press).

Galison P. et Stump D. J. (1996), *The Disunity of Science. Boundaries, Contexts, and Power*, (Stanford : Stanford University Press).

Hacking I. (1983), *Representing and Intervening*, (Cambridge : Cambridge University Press).

Hacking I. (1996), « The Disunities of the Sciences », in Galison et Stump eds. (1996), p.37-74.

Hacking I. (1999), *The social contruction of what ?*, (Cambridge, MA et Londres : Harvard University Press). Traduction française : Hacking I. (2001), *Entre science et réalité. La construction sociale de quoi ?*, (Paris : La Découverte).

Latour B. et Woolgar S. (1988), *La Vie de laboratoire : La production des faits scientifiques*, (Paris : La Découverte).

Lecourt D. (2002), *L'épistémologie historique de Gaston Bachelard*, (Paris : J. Vrin).

Pestre D. (1995), « Pour une histoire sociale et culturelle des sciences. Nouvelles définitions, nouveaux objets, nouvelles pratiques », *Annales. Histoire, Sciences sociales*, vol.3, p.487-522.

Pickering A. (1984), *Constructing Quarks. A Sociological History of Particle Physics*, (Chicago : The University of Chicago Press).

Putnam H. (1975), *Philosophical Papers*, vol.1, (Cambridge : Cambridge University Press).

Shinn T. et Ragouet P. (2005), *Controverses sur la science. Pour une sociologie transversaliste de l'activité scientifique*, (Paris : Raisons d'agir).

Stichweh R. (1994), « La structuration des disciplines dans les universités allemandes au XIX^{e} siècle », *Histoire de l'éducation*, vol.62, p.55-73.

Stump D. J. (1996), « Afterword : New Directions in the Philosophy of Science Studies », in Galison et Stump eds. (1996), p.443-450.

Sylvand B. (2005), *Concept et Changement de concept. Concept, contenu et inférence. Bases pour une approche dynamique du concept*, (Thèse de doctorat : Université Paris-Sorbonne Paris IV), *[En ligne]*, mis en ligne le 15 décembre 2005, consulté le 10 octobre 2013. URL : http://tel.archives-ouvertes.fr/docs/00/05/36/86/PDF/ijn_00000655_00.pdf

Archives Consultées

Les archives suivantes ont été consultées lors d'un séjour d'un mois à Londres et à Cambridge entre septembre et octobre 2012. J'adresse mes remerciements à l'École Doctorale Sociétés, Cultures, Échanges qui l'a financé en grande partie. Je remercie également les bibliothécaires et administrateurs des bibliothèques que j'ai visitées.

1- Fonds Daniell.

Situé au *King's College London Archives*. Deux cartons : 1/ Correspondance, 2/ Notes manuscites, 5/ Biographies. Référence : KCLCA K/PP 62.

-Correspondance avec Babbage (1/1), Berzelius (1/2), James Cumming (1/12), Davy (1/13), Faraday (1/14-16), Gay-Lussac (1/21-22), Joseph Henry Green (1/24-26), Robert Kane (1/48), Mitscherlich (1/51), Gerard Moll (1/52), Ohm (1/53), Schoenbein (1/64-65).
-Livre manuscrit contenant des extraits de conférences tenues entre 1831 et 1845 : « On the objects, advantages and pleasures of science » (2/1), livre manuscrit contenant diverses conférences tenues entre 1835 et 1845 (2/3).

2- Fonds Lodge.

Dépendant de l'*University College London*, temporairement déposé aux *National Archives*, Kew, Richmond. Référence : MS Add 89.

Correspondance avec Armstrong (dossier 89/7), Arrhenius (89/8), S. P. Thompson (89/104 I), Schuster (89/93), W. N. Shaw (89/94), Fitzgerald (89/35 (1)), Glazebrook (89/44), J. A. Fleming (89/36), G. C. Foster (89/38), Frankland (89/40), Ostwald (89/76), Kohlrausch (89/62), Ramsay (89/88), Larmor (89/65 (1)), Poynting (89/85), Roberts-Austen (89/90).

3- Fonds Armstrong.

Situé à l'*Imperial College London*. Deux dossiers : Armstrong Papers (1) et (2).

-Armstrong Papers (1) : Correspondance avec A. W. Williamson (lettre 530), Kelvin (lettre 489), van 't Hoff (lettre 505), Arrhenius (lettres 49-50), Johann Friedrich Baeyer (lettre 56), Fitzgerald (lettre 166), Lodge (lettre 266-267), Pickering (lettre 357a), Schuster (lettre 461), Smithells (lettre 471).
-Armstrong Papers (2) : correspondance avec William Tilden (C563), Larmor (C394a), Ramsay (C496), Lodge (C423-C431), J. W. Clark (C426).

4- Archives de la Royal Society.

Fonds Schuster.

Correspondance avec Henri Becquerel (MS/663/19), Grove (663/88), J. J. Thomson (663/331-357), Kelvin (663/370).

Fonds C. T. R. Wilson.

Cahiers de laboratoire (CW/B/1-3 et CW/B/12).

Correspondances.

Trois lettres de Gladstone à Armstrong (MS/74/1/144 et 162-163) ; douze lettres de Frankland à Armstrong (MM/10/90-102) ; une lettre de van 't Hoff à Thomas Edward Thorpe (MS/373/18) ; une lettre d'Ostwald à Thorpe (MS/373/63) ; une lettre de Lodge à Rayleigh (MM/17/101) ; une lettre de Lodge à Gladstone (MS/743/1/104) ; une lettre de Faraday à Gladstone (MS/743/1/37).

5- Archives de la Royal Institution.

Fonds Faraday.

Livres de note (RI MS F2D, RI MS F2E), Annotations diverses (RI MS F4D, RI MS F3C, RI MS F3D).

Fonds Grove.

Correspondance avec Auguste de La Rive (RI MS GR 1a, 120-122).

6- Cambridge University Library.

Fonds J. J. Thomson.

Deux dossiers : 1/ Correspondance, 2/ Papiers scientifiques. Référence : MS Add 7654.

-Correspondance avec Armstrong (A21-A24), Arrhenius (A25-A30), Crookes (C47-C49), James Dewar (D8-D28), F. G. Donnan (D29), Fitzgerald (F15-F16), Langevin (L14-L16), Larmor (L19-L20), Lodge (L38-L56), McClelland (M4-M5), Erich Marx (M25-M26), Ramsay (R2-R6), O. W. Richardson (R42-R44), Rutherford (R66-R84), Schuster (S16-S32), W. N. Shaw (S37-S43), Stark (S64-S67), Threlfall (T7-T48), C. T. R. Wilson (W36-W38), H. A. Wilson (W41-W44), Zeleny (Z10-Z11).
-Texte manuscrit « On the Theory of the Conduction of Electricity through gases by charged ions », 1891 (PD16) ; texte manuscrit « The genesis of ions in the discharge of electricity through gases », 1900 (PD18) ; extrait manuscrit d'un livre non publié intitulé *Electricity and Magnetism*, chapitre « Electrolysis » rédigé par Poynting, 1914 (UD 1.6) ; texte manuscrit d'une conférence sur la genèse des ions gazeux, c.1900 (UD 10) ; fragment d'un texte manuscrit sur l'application de l'atomisme à la chimie, c.1922 (UD 45) ; manuscrit intitulé « Nature of ions », c.1925 (UD 57).

Fonds Rutherford.

Correspondance. Référence : MS Add 7653.

Correspondance avec Armstrong (A61-A65), Arrhenius (A66), van 't Hoff (H176), Langevin (L12-L15), Ramsay (R2-R15), Schuster (S31-S43), J. J. Thomson (T9-T54), Townsend (T72-T89), C. T. R. Wilson (W41-W45), H. A. Wilson (W46-W50).

Fonds Kelvin

Correspondance. Référence : MS Add 7342.

Correspondance avec Lodge (L74-L80), Fitzgerald (F118), Rayleigh (R34-R43), J. J. Thomson (T532-534), Schuster (S38), Ramsay (R6-R16), Rücker (R121-122), Reinold (R55-R56), J. A. Fleming (F139-145), E. J. Love (L110-111).

7- Fonds Larmor.

Situé à *St John's College Library*, Cambridge. Référence : GBR/0275/Larmor.

Correspondance avec Schuster (lettres 5-6).

Sites Internet cités.

Arrhenius S. (1903), « Nobel Lecture: Development of the Theory of Electrolytic Dissociation », *[En ligne]*, consulté le 8 octobre 2013, p.48-51. URL : http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1903/arrhenius-lecture.html

Blondel C. et Wolff B. (2010), « Michael Faraday (1791-1867) : un savant exemplaire ? », *[En ligne]*, mis en ligne en mai 2010, consulté le 5 octobre 2013. URL : http://www.ampere.cnrs.fr/parcourspedagogique/zoom/faraday/biofaraday/

Blondel C. et Wolff B (2012), « La loi d'Ohm : la délicate genèse d'une loi "simple" », *[En ligne]*, mis en ligne en janvier 2012, consulté le 5 octobre 2013. URL : http://www.ampere.cnrs.fr/parcourspedagogique/zoom/courant/ohm/

Darrigol O. (2005), « Les origines électrodynamiques de la théorie de la relativité », *[En ligne]*, *Conférence à l'Institut Astrophysique de Paris*, consulté le 5 octobre 2013. URL : http://www.canal-u.tv/video/cerimes/les_origines_electrodynamiques_de_la_theorie_de_la_relativite.9369

Von Engelhardt D. (2007), « Die Geschichte der GDNÄ », *[En ligne]*, dernière modification en 2007, consulté le 8 octobre 2013. URL : http://www.gdnae.de/media/pdf/Website_Geschichte.pdf

Institut de France, Académie des Sciences (s.d.), « Liste des membres, correspondants et associés étrangers de l'Académie des sciences depuis sa création en 1666. Lettre F », *[En ligne]*, consulté le 8 octobre 2013. URL : http://www.academie-sciences.fr/academie/membre/memF.pdf

Joly B. (2006), « Les *Affinités électives* de Goethe : entre science et littérature », *Methodos [En ligne]*, 6, mis en ligne le 03 mai 2006, consulté le 8 octobre 2013. URL : http://methodos.revues.org/482

Tulard J. (2004), « Bonaparte membre de l'Institut », *[En ligne]*, consulté le 5 octobre 2013. URL : http://www.archivesdefrance.culture.gouv.fr/action-culturelle/celebrations-nationales/recueil-2004/1804-l-empire/bonaparte-membre-de-l-institut

Axel PETIT

Histoire du concept d'ion au dix-neuvième siècle

RÉSUMÉ

Cette thèse décrit la circulation du concept d'ion au XIX^{e} siècle. Symbole de revendications unificatrices de la science, il est l'enjeu d'appropriations et de transformations variées. La première partie expose la diversité des approches du problème que pose le phénomène d'électrolyse entre 1800 et 1830. Malgré de profondes divergences théoriques et philosophiques, une culture commune de l'électrochimie s'impose en Europe. La seconde partie traite de la formulation et de l'accueil du concept d'ion dans ce paysage à la fois stable et éclaté. Entre 1834 et la fin des années 1870, les principes ioniques sont inventés, acceptés, rejetés ou transformés par des savants issus de traditions savantes différentes. Le concept d'ion se propage et se transforme particulièrement en territoire savant germanique. La troisième partie décrit la forte augmentation de l'intérêt savant pour l'électrolyse et les ions entre 1880 et les années 1910. La confrontation des idées sur la matière et l'électricité ainsi que des méthodes expérimentales provoquent d'importantes modifications du concept d'ion. Il est désormais l'enjeu de problèmes nouveaux, autres qu'électrochimiques. Une méthodologie originale est proposée dans cette thèse : elle vise à imbriquer les processus épistémiques et sociaux qui régissent l'histoire du concept d'ion. L'objectif est d'en offrir une description complète rompant avec l'historiographie disciplinaire.

Mots-clés : Michael Faraday, ion, électrochimie, conductivité, dissociation, ionisation.

History of the concept of ion in the nineteenth century

This dissertation describes the circulation of the concept of ion throughout the 19th century. As a symbol of the claims for the unity of science, it was subject to a diversity of appropriations and transformations. The first part exposes the many approaches of the problem raised by the phenomenon of electrolysis between 1800 and 1830. Despite deep theoretical and philosophical differences, a common culture of electrochemistry emerged in Europe. The second part deals with the coining and reception of the concept of ion in this both stable and heteroclite context. From 1834 to the end of the 1870's, ionic theories were invented, accepted, rejected or transformed by men who were influenced by different scientific traditions. German scientists particularly spread and transformed the concept of ion. The third part describes the spectacular rise of interest the concept of ion and electrolysis benefited between 1880 and the 1910's. Ideas on matter and electricity and experimental methods collided. It was the cause of important transformations of the concept of ion. The aim of this dissertation is to maintain embedded the epistemic and social aspects that affected the history of the concept of ion.

Keywords : Michael Faraday, ion, electrochemistry, conductivity, dissociation, ionisation.