Chimie et électricité au début du XIXe siècle

Myriam Scheidecker-Chevallier* *maître de conférences*

Avant la découverte de l'électricité galvanique et l'invention de la pile de Volta (1800), on ne s'était pas aperçu des liens qui pouvaient exister entre les transformations chimiques et la production d'électricité. Si les appareils électriques du XVIIIe siècle purement électrostatiques étaient le siège de tensions considérables, les quantités d'électricité, en revanche, étaient faibles, et n'auraient pas permis, en admettant qu'on s'en préoccupât, de transformer des quantités de matière décelables.

Selon les historiens des sciences, l'«électrochimie» - le mot ne verra le jour que vers 1860 : «*science qui traite des rapports entre les affinités et les forces électriques*» - a débuté pendant la première décennie du XIXe siècle avec les travaux de Galvani, Volta, Ritter, Davy, Berzelius, Hisinger, Grotthus, Nicholson et Carlishe...

Nous nous proposons de montrer comment l'électricité galvanique produite par la pile de Volta a donné l'occasion à quelques chimistes et physiciens de cette époque d'essayer de relier les deux aspects fondamentaux de la chimie, la constitution de la matière d'une part, et la prévision des réactions d'autre part.

* Histoire des sciences, Laboratoire de chimie organique du fluor, Université de Nice-Sophia-Antipolis, BP n° 71, 06108 Nice Cedex 2.
Tél. : 92.09.93.84. Fax : 93.52.99.19.

Quant on sait le rôle de l'analyse dans les sciences du XVIIIe et du début du XIXe siècles, la pile, instrument capable d'analyser les corps, ne pouvait manquer d'intéresser les chimistes au plus haut point.

H. Davy (1778-1829) et C. Oersted (1777-1851) qui ont une vision dynamiste de la constitution intime de la matière [1] vont envisager l'électricité en privilégiant les forces par rapport à la matière, tandis que J. Berzelius (1779-1848) et A.M. Ampère (1775-1836), qui privilégient l'un et l'autre la substance par rapport aux forces tentent d'expliquer l'électricité et le rôle qu'elle joue en chimie en proposant une vision atomistique plus détaillée de la constitution intime de la matière.

Approche dynamiste de l'électrochimie : H. Davy et C. Oersted

H. Davy (*figure 1*) nommé professeur de chimie à la «Royal Institution» de Londres, en 1801, entreprit sur les actions de la pile galvanique des recherches qui lui valurent sa renommée.

Pour lui, tous les corps chimiques sont vraisemblablement constitués d'une même matière homogène. Les qualités différentes qu'ils présentent proviennent d'états électriques différents, états qui dépendent eux-mêmes d'arrangements différents de leurs particules. Par exemple : «*l'ammonium pourrait être un corps simple qui, combiné avec des quantités différentes d'eau et dans différents états électriques formerait l'azote, l'ammoniac, l'air atmosphérique, l'oxyde nitreux, l'acide nitrique*». Ainsi donc, pour

Figure 1 - **Sir Humphry Davy (1778-1829). Connu pour sa lampe de sûreté dont il a doté les mineurs, ce chimiste anglais est également connu pour ses travaux en électrochimie et, surtout, par sa découverte du potassium, du sodium, du baryum, du strontium, du calcium et du magnésium.**

Davy une même matière peut prendre différentes «formes chimiques» ou différentes «formes électriques», ces deux états étant étroitement corrélés entre eux.

Le point de départ des spéculations de Davy est le fait bien établi de la production de chaleur et de lumière aussi bien dans l'action électrique que dans l'action chimique.

Qui plus est, sa représentation de la constitution intime de la matière lui permet d'envisager des forces électriques pour expliquer l'affinité chimique, d'autant que la tentative de Berthollet, en 1803, de rendre compte du lien chimique à partir des seules forces mécaniques newtoniennes entre particules, se révéla infructueuse.

En 1801, il s'intéresse tout de suite à l'étonnante découverte de Carlishe et Nicholson sur la décomposition électrolytique de l'eau en ses éléments. Ils observent que le fluide électrique est capable de séparer les éléments réunis par l'affinité.

Pour H. Davy, il n'est pas nécessaire de faire l'hypothèse d'un fluide électrique substantiel, l'électricité «*serait la manifestation de pouvoirs attractifs*» qui peuvent détruire les combinaisons chimiques même les plus fortes.

De plus, l'affinité chimique que les corps ont naturellement les uns pour les autres se trouve modifiée lorsqu'on fait agir l'électricité sur eux : «*Ainsi le zinc, un des métaux les plus oxydables, est incapable de se combiner avec l'oxygène quand il est électrifié négativement dans le circuit, même par un faible pouvoir ; l'argent, un des moins oxydables, s'unit facilement à lui quand il est électrifié positivement ; et l'on peut dire la même chose pour les autres métaux.*».

Il constate que les substances qui manifestent une forte affinité l'une pour l'autre ont des états naturels d'électricité opposés. Il est un fait notoire que des corps d'un volume fini, chargés d'électricité contraires, s'attirent violemment et, chargés de même électricité, se repoussent ; l'action électrique s'exerce sur les masses. Si les particules ultimes des corps qui s'attirent électriquement sont mobiles, une action chimique peut avoir lieu, cette fois-ci au niveau moléculaire ; et c'est là un point important, la mobilité entraîne un réarrangement, et pour Davy qui dit réarrangement dit aussi changement dans les qualités sensibles et donc émergence d'une combinaison chimique, selon sa conception unitaire de la constitution intime de la matière. «*Des effets électriques sont produits par les mêmes corps agissants comme masses, qui agissant par leurs particules, produisent des phénomènes chimiques. C'est pourquoi il n'est pas improbable que la cause primaire des deux effets soit la même*».

H. Davy attribue donc aux attractions électriques et chimiques une cause primaire identique qu'il n'est pas en mesure d'interpréter, mais qui lui laisse caresser l'espoir de pouvoir mesurer, grâce à la pile, les affinités chimiques des corps.

En 1812, l'année même où Davy publiait ses «*Éléments de philosophie chimique*» Oersted fit paraître à Berlin un ouvrage, aussitôt traduit en français : «*Recherche sur l'identité des forces chimiques et électriques*». Dans cet ouvrage, Oersted s'inspire explicitement de la philosophie de Schelling et Ritter désignée par «Natürphilosophie» qui se développe en Allemagne. Selon cette philosophie, la matière est le résultat de la tendance en sens opposé de deux forces dont l'une est contractive et l'autre expansive, et dont la première si elle parvenait à subjuguer l'autre totalement réduirait la matière de l'univers à un point mathématique. «*La manière dont ces deux forces sont disposées, et l'état de cohésion et de conductibilité qui en provient, ainsi que le degré de prépondérance d'une des forces sur l'autre, forment les principales différences qui existent entre les corps. La quantité de la force prépondérante est toujours très petite, en comparaison de celles qui sont en équilibre dans les corps*».

Ainsi, pour Oersted, tous les phénomènes issus de l'électricité, du magnétisme, de la chaleur, de la chimie sont dus à «*un trouble de l'équilibre des forces naturelles dans les corps*».

Mais Oersted explique différemment de Davy la différence entre les forces chimiques et électriques ; lorsque les forces sont libres dans leur action, elles produisent les phénomènes électriques et lorsqu'elles sont «latentes» elles induisent les propriétés chimiques des corps. «*C'est dans cet état, où les forces sont trop latentes pour produire des phénomènes électriques, qu'elles constituent les propriétés chimiques des corps... mais ce qui est le point essentiel, c'est que les forces chimiques sont au fond les mêmes que les forces électriques, seulement sous une autre forme d'activité*».

Comme pour Davy, cette façon de voir lui laisse espérer une mathématisation possible pour la chimie : «*toute cette science sera convertie en une théorie des forces, à laquelle les mathématiques s'appliqueront, et y gagneront peut-être un nouvel essor comme cela a eu lieu pour leur application au mouvement*».

Approche atomistique de l'électrochimie : J.-J. Berzelius et A.M. Ampère

Au même moment,le suédois J.-J Berzelius (*figure 2*) étudiait l'action décomposante de la pile ; il exposa ses recherches, faites en collaboration avec Hisinger, dès 1803.

La nature électrique des atomes individuels, autrement dit des «atomes daltoniens», peut rendre compte, croit-il, de leur propriétés individuelles, propriétés qui sont celles de la substance toute entière.

Berzelius se représente les atomes comme des sphères mécaniquement indivisibles d'égal rayon. Ces sphères possèdent une charge électrique nette ou résiduelle qui peut être de l'un ou l'autre signe. Cette unipolarité spécifique n'explique cependant pas tous les phénomènes, il lui faut imaginer, en outre, que chaque pôle est susceptible d'avoir une plus ou moins grande capacité de polarisation.

Il faut souligner que la nature des atomes, et non pas leur position, est le facteur fondamental de tout le système de Berzelius.

D'autre part, Berzelius s'oppose ouvertement à la façon plutôt métaphysique qu'a Oersted d'envisager la combinaison chimique, il trouve qu'elle s'apparente un peu trop avec la vision de Winterl, chimiste hongrois, par trop empreint de «Natürphilosophie» : «*Winterl fit entrer l'électricité dans ses fictions de théorie chimique. Quelques unes de ses idées sur cette matière se sont confirmées par la suite ; mais il laisse toujours le lecteur dans l'incertitude si ce qu'il expose de vrai n'est pas aussi fantastique que le grand nombre d'absurdités que l'on trouve dans ses écrits*».

Berzelius, tout comme Davy, met en parallèle «*le phénomène du feu produit par la décharge électrique*» et fait remarquer que «*ce feu électrique est cependant le même que celui produit par des combinaisons chimiques*», or, nous dit-il, «*nous avons toujours sujet d'attribuer des phénomènes semblables aux mêmes causes ; et toutes les autres manières d'expliquer la cause du feu n'étant pas justes, il nous reste à examiner si l'union des électricités opposées*

Figure 2 - **Jön Jacob Berzelius (1779-1848). Chimiste suèdois, un des créateurs de la chimie moderne. Il a inventé la notation de chimie moderne et isolé de nombreux éléments (baryum, calcium, cérium, sélénium, strontium, thorium, etc.). Il est également connu pour ses travaux en électrochimie.**

ne pourrait pas être la cause de l'ignition dans la combinaison chimique aussi bien que dans la décharge électrique».

La décomposition des combinaisons par la pile voltaïque sont une confirmation éclatante de l'exactitude de ses hypothèses ; nous comprenons pourquoi ajoute-t'il, «*la neutralisation électrochimique, une fois opérée, ne peut plus être détruite que par des forces électriques qui rendent aux parties leur première polarité, de la même manière que la décharge de la pile électrique*».

Ainsi, pour Berzelius, contrairement à Davy, la combinaison chimique implique la neutralisation des charges et, qui plus est, la pile au cours de l'électrolyse a le pouvoir de redonner aux constituants leur charge respective initiale. De plus, il n'y a pas de différence pour lui, entre l'action de masse, résultat des actions électriques entre corps d'un volume fini et l'action particule à particule, résultat de l'action chimique. Il ne comprend pas la distinction qu'en fait Davy : «*Quelle est la différence entre l'action des particules et l'action des masses ? Quand une force agit sur chaque particule d'un corps, est-ce qu'en même temps elle n'agit pas sur la masse du corps tout entier ?*».

La polarité des atomes va être la clef de l'explication de la réactivité chimique : «*nous pouvons nous représenter que chacun de ces atomes possède une polarité électrique d'où dépendent les phénomènes électrochimiques dans leur réunion, et dont l'inégale intensité est la cause de la différence de force avec laquelle s'exercent leurs affinités*».

Mais, pour expliquer les faits de la série électrochimique, il faut concevoir, de plus, dans les molécules de chaque corps, une unipolarité particulière qui le fait être globalement soit électropositif, soit électronégatif : «*figurons nous que dans les molécules d'un corps, l'électricité de l'un des pôles est, ou prédominante, ou plus concentrée dans un certain point que l'électricité de l'autre pôle, à peu près de la même manière que l'un des pôles d'un aimant peut être beaucoup plus fort que l'autre*». Cette hypothèse explique tout naturellement la combinaison chimique entre corps d'unipolarité contraire ; quant à l'union de corps tous deux électronégatifs, comme l'oxygène et le soufre par exemple, qui se combinent plus intimement que le plomb et l'oxygène d'unipolarités contraires, il faut faire intervenir un autre facteur «*l'intensité de leur polarité en général*». Ainsi, l'intensité du pôle positif du soufre est plus grande que l'intensité du pôle positif du plomb ; il s'en suit que : «*le pôle positif du soufre neutralise une plus grande quantité d'électricité négative dans le pôle dominant de l'oxygène, que le pôle positif du plomb ne peut en neutraliser*».

Nous voyons que Berzelius en imaginant une bipolarité des atomes eux-mêmes et, qui plus est, une unipolarité dominante pour chacun d'eux, trouve une explication non seulement à la production de lumière et de chaleur lors de la «*saturation des affinités chimiques*», mais aussi à l'union intime de ces atomes, une fois la combinaison - donc la neutralisation électrique - réalisée.

A.M. Ampère, lui aussi, bien que mathématicien et physicien, s'intéressait beaucoup à la chimie théorique.

Dès 1814, il envisage que, dans les trois états de la matière, les «particules» des corps simples usuels ont des formes géométriques régulières qui ne sont pas différentes des formes primitives de la cristallographie d'Hauy [2]. En 1824, sans contredire son précédent modèle, il ajoute des considérations électriques. Les «molécules» ou «particules» ultimes des corps simples sont porteuses d'une certaine quantité d'électricité propre ou «inhérente«, positive ou négative. Si, à l'état naturel, les molécules d'un corps simple tel l'oxygène ou l'hydrogène apparaissent neutres, c'est qu'elles se trouvent entourées d'une atmosphère d'électricité de signe opposé et de quantité égale à leur charge «inhérente». Cette atmosphère s'est constituée grâce à l'éther qui enveloppe tous les corps. L'éther neutre peut se séparer en parties positives et négatives ; ce sont d'ailleurs les décompositions et recompositions oscillantes de ce fluide universel neutre qui provoquent le phénomène de propagation de la lumière et, dans certains cas, celui de la chaleur.

Ampère se sert de la série électrochimique des corps, établie par Berzelius, pour transporter aux particules de ces corps, elles-mêmes, une électricité permanente, absolument invariable pour toutes les particules d'un corps donné. Pour Berzelius, au contraire, seul l'oxygène possède une électronégativité absolue, tous les autres corps ont une électricité qui peut changer de signe selon le corps antagoniste avec lequel il s'unit ; de plus, la charge électrique de chaque atome ou «polarité spécifique» n'est pas constante.

Ampère, en se fondant sur les lois de «l'électrodynamique» qu'il a lui même établies, en 1820 [3], va tenter quelques hypothèses supplémentaires sur la constitution intime de la matière afin de trouver des explications électrochimiques à l'affinité chimique.

La «molécule» d'Ampère s'apparente à une petite «bouteille de Leyde» c'est-à-dire à un petit condensateur dont l'armature intérieure est chargée d'électricité opposée à l'armature extérieure ; la combinaison chimique trouve alors une explication «naturelle» : si les particules qui se combinent A et B sont d'électricités inhérentes contraires, il ne se passe rien tant que les molécules sont éloignées «*mais si par un moyen quelconque on force les molécules A et B à s'approcher davantage, alors une petite partie de l'atmosphère +a de A se réunira avec une égale partie de l'atmosphère - b de B pour faire du fluide neutre ; les électricités propres - a de A et + b de B ne seront plus complètement dissimulées ; elles agiront l'une sur l'autre et détermineront un plus grand rapprochement des molécules. Les atmosphères + a et - b se neutraliseront de*

plus en plus, et les particules A et B continueront de se rapprocher jusqu'à ce que la combinaison soit devenue aussi intime qu'elle peut l'être. Alors on aura une molécule composée que je représente par AB».

Une fois la combinaison réalisée, la molécule composée AB conservera une électricité propre (-a +b) ; si les électricités propres -a de A et +b de B ne se neutralisent pas exactement, il en sera de même de leurs atmosphères, donc l'électricité (+a -b) dissimulera toujours l'électricité propre de la molécule composée.

Ampère ne semble pas avoir de difficulté pour expliquer la combinaison de deux corps doués d'une même électricité propre : soit deux corps A et B d'électricité +a et +b. Le composé AB aura l'électricité inhérente +(a+b) dissimulée par son atmosphère -(a+b) ; toutefois, à cause de la répulsion qui a lieu entre les atmosphères de charges semblables au départ, l'atmosphère résultante sera dissymétrique et polarisée du côté de la molécule B , la moins chargée *«c'est une raison pour que l'électricité tende à favoriser la combinaison des molécules douées de la même électricité, parce que la répulsion mutuelle des molécules de l'atmosphère la plus intense se trouve mieux satisfaite par l'extension de cette atmosphère».*

Conclusion

H. Davy et C. Oersted, inspirés par la «Natürphilosophie» et dans une vision unitaire des forces de la nature, posaient les bases de l'électrochimie. J.-J Berzelius, se défendant d'être métaphysicien n'en reprenait pas moins les intuitions de Davy et généralisait en une théorie «dualistique» les lois de la combinaison chimique». Il résulte de là que tout corps composé, quel que soit le nombre de ses constituants, peut être séparé en deux parties dont l'une est électriquement positive et l'autre négative».

Ce dualisme électrochimique que Berzelius imposa pendant plusieurs années à la chimie minérale ne put tenir contre les découvertes, en chimie organique, de Liebig et de Dumas d'abord, de Laurent et de Gerharht ensuite.

Quant à la théorie électrochimique d'Ampère, simple prolongement de sa théorie du courant électrique, laquelle s'était avérée si performante en électrodynamique, elle n'apportait rien de nouveau sur le plan de la pratique dans les laboratoires de chimie.

Ce fut Faraday le jeune assistant de Davy, qui, en 1830, reprenant tous les travaux de son maître, établit l'identité de nature entre l'électricité de frottement et l'électricité galvanique. Il formula la première expression quantitative d'un phénomène électrochimique, à savoir : *«les poids des éléments libérés dans un temps donné de leur combinaison sont proportionnels aux «équivalents chimiques» de ces éléments».* Il inventa le vocabulaire approprié : électrolyte, électrodes, anions, cations...

Tout au long du XIXe siècle, des chercheurs tels que Hittorf, Kohlraush, W. Thomson, Helmoltz, Gibbs, Van'T Hoff, Arrhenius, Ostwald... travaillant dans le cadre de l'atomisme ou, au contraire avec des présupposés anti-atomistes, apportèrent leur contribution à la construction de l'édifice [4].

En se mathématisant, l'électrochimie n'en resta pas moins, comme à ses débuts, étroitement liée aux théories de la constitution intime de la matière. Ainsi, les résultats de l'électrochimie purent s'interpréter dans le cadre de la théorie cinétique des gaz, de la thermodynamique statistique, de la chimie quantique [5, 6].

Science embrassée par les chimistes à sa naissance, l'électrochimie passa assez rapidement du côté des physiciens ; la définition donnée par le *«dictionnaire encyclopédique»* de 1884 l'atteste *«branche de la science électrique qui traite des rapports de l'électricité avec la chimie».*

Références

[1] Scheidecker-Chevallier M., Les débuts de l'atomisme chimique, *L'Actualité Chimique*, mai-juin **1993**, p. 39-45.

[2] Scheidecker M., A.M. Ampère cristallographe, *Pour la Science*, sept. **1992**.

[3] Scheidecker-Chevallier M., Locqueneux R., Liens entre philosophie et sciences physiques dans l'œuvre d'A.M. Ampère, *Archives Internationales d'Histoire des Sciences*, **1992**, vol. 42 , p. 227-268.

[4] Caron M, Le concept d'électrochimie, *Bull. d'histoire de l'électricité*, **1984**, p. 15 à 33.

[5] On peut consulter à ce sujet l'ouvrage d'Ostwald, *L'évolution de l'électrochimie*, traduit de l'allemand par E. Philippi, Ed. Felix-Alcan, Paris **1912**.

[6] Cœuret F., L'électrolyse au XIXe siècle, *L'Actualité Chimique*, juillet-août-septembre **1993**, p. 33-39.

La chimie et ses instruments

Reconnaissant l'importance de l'instrumentation au développement des connaissances scientifiques, le Club d'histoire de la chimie a décidé d'inaugurer, dans le cadre de ses activités, une dynamique de réflexion sur le thème «la chimie et ses instruments».

Il propose l'organisation d'un groupe de travail qui aurait pour mission de :

- faire connaître la diversité des appareils qui ont équipé les laboratoires de chimie depuis sa naissance,
- étudier leur évolution et leur rôle dans le développement des connaissances chimiques,
- réunir des informations sur les collections d'instruments de chimie conservés dans différents musées ou entassés dans les caves d'anciennes écoles et laboratoires.

Avec la participation des spécialistes des instruments scientifiques et la contribution des utilisateurs des instruments des chimie, c'est-à-dire les chimistes eux-mêmes, il s'agit d'ouvrir un dialogue sur un terrain encore peu exploré par les historiens de la chimie.

Renseignements : Catherine Kounelis, 9, chemin de la Forge, 91200, Athis-Mons. Tél : (1) 60.48.49.49.