

N° d'ordre : 781

50376
1989
189

50376
1989
189

T H È S E

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE FLANDRES ARTOIS

U.F.R. DE PHYSIQUE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Bernard POURPRIX

**CONTRIBUTION A L'HISTOIRE DE LA
PHYSIQUE DE LA MATIERE ET DES FORCES
AU 19EME SIECLE
LA MATHEMATISATION DES PHENOMENES
DE DIFFUSION
(matière pondérable, chaleur, électricité)**



Soutenue le 30 Novembre 1989 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury :

Président :	M. CORTOIS	Professeur à l'Université de Lille I
Rapporteurs :	M. DHOMBRES	Directeur de Recherches au C.N.R.S., Paris
	M. LOCQUENEUX	Professeur à l'Université de Lille I
	M. PATY	Directeur de Recherches au C.N.R.S., Paris
Examineurs :	M. BKOUCHE	Professeur à l'Université de Lille I
	M. CONSTANT	Professeur à l'Université de Lille I
	M. KLEINERT	Professeur à l'Université de Hambourg
	M. SIMON	Professeur à l'Université de Lille III
	M. TILLIEU	Professeur émérite, Université de Lille I



1092

S'étonner de ce qui va de soi. Et alors,
à la place qu'occupait le gros ce-qui-va-de-soi,
apparaît un étrange petit objet d' "époque",
rare, biscornu, jamais encore vu.
Il n'y a pas, à travers le temps, évolution ou modification
d'un même objet qui pousserait toujours à la même place.
Kaléidoscope et non pas pépinière.

Paul Veyne.

Le travail présenté dans cette thèse a été effectué sous la direction de Monsieur le Professeur R. Locqueneux. Celui-ci, grâce à sa vaste culture, a su éveiller ma curiosité et stimuler mon ardeur au travail. Critique vigilant, il a étudié mes ébauches et revu mes manuscrits. Je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude.

Je suis très sensible à l'honneur que me font Monsieur J. Dhombres et Monsieur M. Paty, Directeurs de recherche au C.N.R.S., en acceptant d'être rapporteurs de ce travail.

Je remercie Monsieur le Professeur J. Cortois de me faire l'honneur de présider ce jury.

Je remercie également Monsieur R. Bkouche, Professeur à l'Université de Lille I, Monsieur A. Kleinert, Professeur à l'Université de Hambourg et Monsieur G. Simon, Professeur à l'Université de Lille III, d'avoir accepté de juger ce travail.

Monsieur le Professeur J. Tillieu m'a prodigué ses conseils avec constance et gentillesse. Qu'il trouve ici le témoignage d'une profonde estime.

Ce travail s'enracine dans l'expérience acquise au cours de mes recherches antérieures sur la diffusion liquide, effectuées au sein du laboratoire de Monsieur le Professeur E. Constant. Je me sens très honoré de sa présence dans le jury.

Mes remerciements vont aussi à tous les membres du Groupe d'Histoire des Sciences, et à ceux du laboratoire de Physique Théorique de l'U.F.R. de Physique.

Enfin, je tiens à remercier tous ceux qui ont rendu possible la réalisation matérielle de ce travail, et tout particulièrement Madame Françoise Cornaille, à qui je dois ce texte dactylographié.

TABLE DES MATIERES

CHAPITRE I . - PROLOGUE . OBJET DE CETTE ETUDE .

1 . Introduction	1
2 . L' émergence de la diffusion comme objet d'étude spécifique	4
3 . L' histoire de la diffusion est liée à celles de l' atomisme et de la philosophie mécanique	7
4 . Une histoire des pratiques scientifiques	13
Notes	15
Références bibliographiques	18

CHAPITRE II . - THOMAS GRAHAM (1805 - 1869) ET LA
DIFFUSION , GAZEUSE ET LIQUIDE .

1 . Introduction	21
2 . La loi de la diffusion gazeuse (1833)	
2.1 Graham et la théorie de Dalton des mélanges de gaz	23
2.1.1 Le succès de la théorie de Dalton des mélanges de gaz	25
2.1.2 Graham critique la théorie de Dalton des mélanges de gaz	26
2.2 L'atomisme empirique de Graham	27
2.3 La représentation de la diffusion gazeuse chez Graham	31
2.3.1 La diffusion conçue comme un échange de particules entre deux gaz	31
2.3.2 La diffusion conçue sur le mode d'un processus chimique	33
3 . L'analogie entre la diffusion liquide et la diffusion gazeuse (1850)	
3.1 Le problème de Graham	34
3.2 Le concept de " force diffusive "	36
3.3 Le concept de " molécule "	39
3.4 La " vérification par l'expérience "	41
3.5 Les types de représentations chez Graham	43

3.5.1 La représentation de la diffusion dans les cadres conventionnels de la Chimie et de la Mécanique	43
3.5.2 La représentation " cinétique "	44
3.6 Conclusion : des instruments conceptuels en étroite corrélation avec des pratiques expérimentales	46
Références bibliographiques	48

CHAPITRE III . - JOSEPH FOURIER (1768 - 1830) ET LA
MATHÉMATISATION DU MOUVEMENT DE LA CHALEUR .

1 . Le modèle dominant : la physique laplacienne	51
2 . La nouveauté du point de vue de Fourier	54
2.1 La prééminence de l'analyse mathématique	54
2.2 La description mathématique des effets sans considération des causes physiques	55
2.3 La base conceptuelle de la théorie de Fourier	56
3 . Le rôle du schéma moléculaire dans la formalisation mathématique de la théorie de Fourier	
3.1 L'action de contact et le principe de communication de la chaleur	59
3.2 L'expression du flux et l'équation du mouvement de la chaleur	60
3.3 La corrélation entre l'action de contact et l'expression du flux	61
4 . L'introduction du point de vue physico-géométrique dans la Physique mathématique française	
4.1 La méthode de Fourier opposée à celle de Laplace	64
4.2 L'exemple de Cauchy	65
5 . L'accueil des idées de Fourier en Grande-Bretagne : l'exemple de W . Thomson	
5.1 L'analogie mathématique entre l'action électrostatique et la propagation de la chaleur	67
5.2 Le cadre conceptuel de la théorie de Thomson	69
Notes	72
Références bibliographiques	81

CHAPITRE IV . - GEORG - SIMON OHM (1789 - 1854) ET LA
PROPAGATION DE L' ELECTRICITE GALVANIQUE .

1 .	Introduction	85
2 .	Tradition spéculative et tradition empiriste dans la physique germanique de 1800 à 1830	86
2.1	La Naturphilosophie	86
2.2	La tradition empiriste	87
3 .	Les conceptions des galvanistes avant Ohm	88
4 .	La genèse de la loi relative à la "force du courant"	91
5 .	La jonction avec l'Electrostatique	93
6 .	La base conceptuelle de la "théorie mathématique du circuit galvanique"	95
6.1	Définition et statut de la "force électroscopique"	95
6.2	Une rupture conceptuelle : le principe du mouvement propre de l'électricité	97
6.3	L'ouverture d'une voie nouvelle	98
7 .	La mathématisation du mouvement de l'électricité	100
7.1	Le principe de transmission de la force électroscopique	101
7.2	Le concept de quantité d'électricité	102
7.3	La loi fondamentale du mouvement de l'électricité	103
7.4	Le concept de pouvoir de conduction	104
7.5	La phase déductive	104
7.6	Les analogies avec la Mécanique kantienne	105
8 .	Conclusion	106

CHAPITRE V . - ADOLF FICK (1829 - 1901) ET LA DIFFUSION
LIQUIDE .

1 .	Introduction	115
2 .	Origine et nature du programme de recherche de Fick sur la diffusion	118
3 .	Le raisonnement par analogie et la vérification expérimentale d'une conjecture	121
4 .	Le modèle moléculaire explicite et ses rapports avec l'atomisme et le dynamisme	124

4.1 Les origines du modèle moléculaire de Fick . . .	124
4.2 Le statut épistémologique du modèle moléculaire de Fick	126
5 . La représentation moléculaire sous-jacente à la loi de Fick	130
6 . Une pratique scientifique fécondée par la tradition kantienne	133
7 . Conclusion	137
Références bibliographiques	138

CHAPITRE VI . - JOSEF STEFAN (1835 - 1893) ET LES
PHENOMENES DE TRANSPORT DANS LES FLUIDES .

1 . Introduction	144
2 . Mise en perspective historique des premiers travaux de Stefan sur les phénomènes de transport dans les fluides	
2.1 La théorie dynamique de la chaleur	145
2.2 La structure intime des gaz : du modèle statique au modèle dynamique	146
2.3 Les débuts de la théorie cinétique des gaz . . .	147
2.4 La définition du programme de recherche de Stefan.	148
3 . La jonction de l'Hydrodynamique et de la théorie dynamique des gaz	
3.1 La viscosité des fluides	149
3.1.1 Une représentation imagée du principe de Newton	150
3.1.2 Le rôle de l'analogie dans la formulation analytique du principe de Newton	151
3.2 La propagation thermique dans les gaz	
3.2.1 Une nouvelle interprétation moléculaire du principe d'égalisation des températures.	152
3.2.2 Une expression analytique du principe d'égalisation des températures, calquée sur le modèle hydrodynamique	153
3.3 La diffusion gazeuse	
3.3.1 Une formulation nouvelle du principe de Dalton	155

3.3.2	Le mouvement des mélanges de gaz et la diffusion : le principe de la résistance.	156
3.3.3	Une approche empiriste de la diffusion . . .	158
3.3.4	Des principes empiriques aux principes fondamentaux	
	a . Stefan, un physicien "théoricien"	159
	b . Un point de vue unitaire déduit des phénomènes. . .	160
4 .	L'originalité du modèle de la diffusion chez Stefan à partir des années 1870	
4.1	Le contexte historique : le problème de l'irréversibilité	161
4.2	Un instrument heuristique fécond : la loi de Fourier	163
4.3	La base conceptuelle de la théorie de Stefan	
4.3.1	La diffusion comme effet des mouvements moléculaires propres	164
4.3.2	Le problème des forces intermoléculaires .	165
4.3.3	Comment Stefan esquive le problème des forces intermoléculaires	167
4.4	La théorie de Stefan confrontée à la théorie des solutions	
4.4.1	La diffusion, du point de vue de la théorie des solutions	168
4.4.2	La réponse de Stefan à la théorie des solutions	170
4.4.3	Le nouveau statut de l'atomisme	171
	Références bibliographiques	173

CHAPITRE VII . — EPILOGUE . UNE ETAPE DECISIVE :

LA THEORIE DU MOUVEMENT BROWNIEN

1 .	Introduction	177
2 .	De la théorie cinétique à la mécanique statistique .	177
3 .	La théorie d'Einstein	179
4 .	Esquisse des développements ultérieurs à la manière des "historiques" développés dans les articles scientifiques de notre temps	182

Notes	184
Références bibliographiques	186
CONCLUSION	188
INDEX	194
REPERES CHRONOLOGIQUES	196

CHAPITRE I

PROLOGUE

OBJET DE CETTE ETUDE

1. INTRODUCTION

1.1 La publication, en 1687, des *Principia* de Newton (1) marque l'ouverture d'une ère nouvelle dans l'histoire de la Physique. Face au système cartésien dominant, Newton oppose une philosophie de la nature séparée d'une philosophie de l'esprit. N'admettant pas d'autre cause que celle qui peut être déduite des phénomènes eux-mêmes, la *philosophie expérimentale* de Newton contraste nettement avec le rationalisme idéaliste de Descartes, qui prétend rendre raison de tous les phénomènes à partir d'hypothèses mécanistes *a priori* (2).

Proclamant l'identité des mondes planétaire et terrestre, Newton entreprend l'édification d'un nouveau système du monde sur une base purement expérimentale et mathématique. Mais la *philosophie expérimentale*, par sa nature même, laisse une marge très vaste à l'inexplicable. Quoi d'étonnant dès lors que la description mathématique des phénomènes, dans un cadre conceptuel qui n'admet ni hypothèse, ni explication métaphysique, soit accompagnée d'une représentation moins abstraite, plus intuitive et imagée. Cette dimension spéculative est si bien présente dans l'oeuvre de Newton qu'elle constitue l'essentiel des *Questions* de son *Traité d'Optique* (3).

Car la "*vision astronomique*" des phénomènes naturels s'étend aussi à l'échelle microscopique. Au *mécanisme cartésien*, qui voit dans l'étendue l'essence de la matière, et dans l'*action de contact* la seule action possible entre ses parties, Newton substitue une *philosophie corpusculaire*: la matière est composée de particules - substances étendues indivisibles séparées par du vide- entre lesquelles peuvent s'exercer des *actions à distance*. Pour Newton, l'action à distance n'est pas une propriété irréductible de la matière. Mais la question d'un milieu éthéré, c'est-à-dire d'un agent par lequel sont propagées les forces variées qui agissent sur la matière, sort du cadre de la *philosophie expérimentale*. Le *Traité d'Optique* (3) permet de découvrir les deux aspects de l'atomisme newtonien, à la fois empirique et spéculatif.

1.2. Le système du monde newtonien étend son hégémonie, d'abord en Grande-Bretagne, puis sur le Continent après 1730. Jusqu'à ce que la "*Physique de l'énergie*" supplante la "*Physique de la matière et des forces*", dans la seconde moitié du 19^{ème} siècle, physiciens et chimistes travaillent dans un cadre conceptuel essentiellement newtonien. Cependant, en raison des particularismes nationaux, le newtonianisme peut revêtir les formes les plus diverses (4).

Il arrive même que les successeurs de Newton s'écartent considérablement de la pensée du maître. C'est le cas notamment à la fin du 18^{ème} siècle, comme en témoigne l'importance démesurée des substances impondérables, fluides électriques et magnétiques, calorique et autres milieux éthérés. La recherche des causes devient alors un objectif prioritaire : la Physique doit non seulement décrire, mais expliquer. On estime qu'il ne faut pas abandonner à la métaphysique ou à la théologie naturelle le soin de découvrir les causes efficientes des phénomènes, c'est-à-dire les agents qui produisent les effets variés. Ce point de vue culmine, au début du 19^{ème} siècle, dans deux philosophies corpusculaires antagonistes : d'une part la physique laplacienne, apogée de la "*vision astronomique*" des phénomènes naturels ; d'autre part le nouvel atomisme daltonien, à l'origine d'une révolution profonde dans la théorie chimique.

Dans le monde germanique, la philosophie kantienne contribue grandement au triomphe newtonien. Kant soutient que, lorsque nous considérons un phénomène comme objet d'expérience, nous lui supposons, *a priori*, un comportement régi par certaines lois. Tout phénomène, perçu comme objet de connaissance possible, est en fait le produit de l'activité synthétique *a priori* de notre esprit. Dès lors la tâche de la science consiste dans la recherche du langage *unique* de la nature, c'est-à-dire du monde phénoménal que nous avons créé. Il s'agit de découvrir l'ensemble unique de présupposés qui conditionnent la Physique et s'identifient avec les catégories de l'entendement lui-même. Cela revient à nier la diversité des points de vue scientifiques sur la nature: l'objet scientifique est purement et simplement identifié à l'objet newtonien. Ainsi la philosophie kantienne assure-t-elle les bases de sa légitimité à une science qui, tout au long du 18^{ème} siècle, a fourni maintes preuves de sa fécondité¹.

Cependant la représentation kantienne du monde se distingue nettement du système newtonien (5)². Peut-être l'histoire de la diffusion est-elle, à cet égard, exemplaire: il y a loin des conceptions germaniques de la matière et des forces, aux philosophies corpusculaires britanniques ou françaises. C'est là sans doute le signe de l'influence culturelle durable et profonde de la philosophie leibnizienne (6).

1.3. Ce qui marque le 18^{ème} siècle finissant, c'est l'absence de théories mathématiques dans la plupart des sciences "baconiennes". La mécanique, l'astronomie et l'optique sont les seules disciplines qui se prêtent bien à une application directe des techniques mathématiques. Des phénomènes comme la chaleur, le son, la lumière, l'électricité, le magnétisme, la capillarité, la dissolution, etc ... sont encore l'objet d'interprétations essentiellement qualitatives. Mais, dans la première moitié du 19^{ème} siècle, tous ces phénomènes sont concernés par le développement de la Physique mathématique.

En général, la mathématisation est sous-tendue par l'idée que tous les phénomènes naturels sont réductibles à un point de vue unitaire, bien souvent une théorie mécanique. Ainsi, par exemple, la philosophie naturelle britannique est une "philosophie mécanique", fondée sur la "dynamique abstraite", c'est-à-dire la science des forces en général, sans considération de leur origine ou de leur nature physique particulière (7)(8).

Deux grands courants participent à l'édification de la Physique mathématique: l'un tend à réduire les problèmes physiques à des sujets de mathématique; l'autre tend à ramener les problèmes physiques au calcul des forces agissant sur les "parties" de la matière. La physique théorique française -Lagrange et Fourier d'une part, Laplace, Ampère et Poisson d'autre part- est éminemment représentative de ces deux tendances (9)(10). Il n'est pas rare qu'un scientifique adopte tour à tour les deux points de vue.

Une retombée majeure de ce processus de mathématisation est la mise en place d'une description des phénomènes de propagation (lumière, son, chaleur, etc.) en termes d'équations différentielles, dites "équations de propagation". La présente étude porte plus spécialement

sur la mathématisation d'une classe particulière de phénomènes de propagation, les phénomènes de *diffusion*, en particulier la diffusion de la matière pondérable, à l'état gazeux ou liquide, et la diffusion des "*matières impondérables*" (chaleur, électricité).

2. L'ÉMERGENCE DE LA DIFFUSION COMME OBJET D'ÉTUDE SPÉCIFIQUE

L'histoire de la diffusion est tributaire de deux événements majeurs du début du siècle: d'une part, la distinction opérée entre la combinaison chimique et le mélange physique; d'autre part, les travaux de Joseph Fourier sur la propagation de la chaleur.

2.1. Jusqu'à la fin du 18^{ème} siècle, la propagation de la matière est englobée dans l'ensemble des phénomènes de dissolution et ne constitue pas un objet d'étude en soi. Qui plus est, le mélange physique (par exemple la dissolution d'un sel dans l'eau) n'est pas distingué de la combinaison chimique. Les doctrines chimiques successives se présentent comme des théories générales comprenant toutes les phases de la dissolution, depuis le premier acte de division ou désagrégation du sel, jusqu'à l'état final caractérisé par une parfaite homogénéité de la solution en passant par la dispersion des parties du sel dans l'eau (11).

La loi des proportions fixes de Proust (1799) introduit une révolution profonde dans la notion de dissolution. «*Désormais, écrit Duhem, on distinguera deux catégories de mixtes, irréductibles l'une à l'autre : la combinaison chimique et le mélange physique; la loi des proportions définies, inapplicable aux mélanges physiques, tandis qu'elle s'applique rigoureusement aux combinaisons chimiques, sera le criterium qui permettra de les discerner*» (12). Le 19^{ème} siècle débute avec la mémorable controverse entre Proust et Berthollet (13)(14). Proust adhère à la doctrine chimique traditionnelle de l'affinité élective. Berthollet lui oppose la "*vision astronomique*" de la physique laplacienne, alors en plein essor; sa théorie des proportions indéfinies repose sur son intime conviction que l'affinité ne doit pas être différente, dans sa nature, de l'attraction universelle (15). Ce n'est pas l'expérience qui peut mettre fin à la controverse, ni une modification des conventions de définition, mais un changement radical de

cadre conceptuel. Le pas décisif est fait par le chimiste anglais John Dalton(16)³. La théorie atomique qu'il propose constitue en fait une totale reconceptualisation de la Chimie. Elle entraîne une nouvelle et nette délimitation de son domaine et, par voie de conséquence, l'émergence d'un champ nouveau, celui des mélanges physiques⁴.

Par la suite, certains chimistes continuent pourtant d'utiliser les modèles et les méthodes de leur discipline pour l'investigation des mélanges physiques. Il est justement remarquable que ce soit un chimiste, l'Ecossois Thomas Graham, qui établisse, en 1833, la première loi quantitative décrivant la diffusion mutuelle de deux gaz à travers une paroi poreuse : les "*volumes équivalents de diffusion*" des différents gaz sont inversement proportionnels à leurs densités. Souvent présentée comme une généralisation établie empiriquement, cette loi ne se réduit pourtant pas à un simple compte rendu des résultats bruts de l'expérience. Certes Graham affirme que sa loi est indépendante de toute hypothèse. Pourtant les données rassemblées dans la loi n'ont de signification que par rapport à une certaine représentation préalable du phénomène en termes d'entités et de processus sous-jacents. Dans le *Second Chapitre* de ce mémoire, nous tentons de comprendre la motivation des recherches de Graham et le cheminement de sa pensée, à la lumière de sa pratique de chimiste.

2.2 Mais c'est incontestablement le travail de Joseph Fourier sur la chaleur qui met en lumière le caractère spécifique des phénomènes de diffusion et donne une impulsion décisive à leur mathématisation. Depuis longtemps, on tentait d'élucider ce phénomène d'établissement progressif d'un équilibre thermique dans un corps isolé, dont la température initiale est inhomogène. L'uniformisation progressive de la distribution de la température est l'effet de la propagation de la chaleur. Ce phénomène est *irréversible*: la chaleur a tendance à se répandre, la température à s'égaliser, mais on n'observe jamais le phénomène inverse de création spontanée de différences de température. Par son caractère d'irréversibilité, la propagation de la chaleur semble donc échapper aux lois mécaniques du mouvement. Au début du 19ème siècle, Fourier franchit le pas: il affirme que la propagation de la chaleur est un phénomène spécifique, qui a son caractère et ses lois propres, et ne doit pas être plié à une théorie mécanique⁵.

Dans le *Troisième Chapitre* de ce mémoire, nous rappelons ce qui fait l'originalité de Fourier par rapport au modèle dominant de la physique laplacienne. Fourier retire l'étude de la propagation de la chaleur du vaste domaine de la "*philosophie naturelle*" pour en faire une branche autonome, bien délimitée, de la Physique mathématique. Sa *Théorie analytique de la chaleur* (1822) est une théorie autonome, en ce sens qu'elle n'est pas intégrée à une doctrine générale de la matière et des forces. L'innovation conceptuelle majeure de Fourier est de traiter le mouvement de la chaleur indépendamment de son interaction avec la matière. Par là, il manifeste son opposition au réductionnisme mécaniste laplacien. Mais les principes méthodologiques de la *philosophie expérimentale* de Newton ne sont pas pour autant oubliés, bien au contraire: dans la mesure même où elle affirme la légitimité d'une mathématisation directe des *effets*, sans considération des *causes* physiques, l'attitude de Fourier à l'égard du problème de la chaleur rappelle celle de Newton à l'égard du problème de la gravitation.

La loi de Fourier relative à la propagation de la chaleur dans un solide énonce que le flux de chaleur qui s'écoule d'une couche élémentaire à la suivante est proportionnel au quotient différentiel (dT/dx) de la température entre les deux couches. Pour son auteur, cette loi indépendante d'hypothèses sur la constitution de la matière est tout aussi importante que la loi fondamentale de la dynamique newtonienne, $F = ma$. Il est de fait que la manière dont Fourier élude les causes physiques et met en oeuvre la nouvelle analyse mathématique ouvre la voie à la mathématisation d'une classe très étendue de phénomènes. Désormais la propagation de la chaleur dans un solide sera considérée comme l'archétype des phénomènes de diffusion. On admet que la diffusion de la *substance* (électricité, sel en solution, etc.), et son interaction avec le milieu dans lequel elle diffuse, sont deux problèmes séparés, et on cherche à établir une équation "*fondamentale*" par analogie avec l'équation de propagation de la chaleur. Parmi les oeuvres les plus représentatives de cette manière de procéder, nous avons choisi de présenter: au *Quatrième Chapitre*, la théorie de la propagation de l'électricité galvanique (1825-1827) du physicien allemand Georg-Simon

Ohm; au *Cinquième Chapitre*, la loi de la diffusion liquide (1855) du biophysicien allemand Adolf Fick; au *Sixième Chapitre*, les travaux du physicien viennois Josef Stefan, de 1860 à 1890, sur les phénomènes de transport dans les fluides (propagation thermique, diffusion de matière, viscosité ou frottement interne).

Mais c'est s'exprimer en termes trop vagues que de parler seulement de raisonnement par analogie. L'analogie avec la propagation de la chaleur ne se réduit pas à un simple isomorphisme mathématique, ou à une représentation abstraite d'un flux d'électricité, ou de corps dissous, analogue à un flux de chaleur, quoi qu'aient pu prétendre certains commentateurs. Seule une analyse serrée du cadre conceptuel propre à chacune de ces théories peut préserver du piège des lectures rétrospectives.

3. L'HISTOIRE DE LA DIFFUSION EST LIEE A CELLES DE L'ATOMISME ET DE LA PHILOSOPHIE MECANIQUE

A en juger par les protestations antiréductionnistes de Graham ou de Fourier, on peut être porté à croire que la mathématisation des phénomènes de diffusion a porté un coup sévère au mécanisme. Mais il faut se garder des généralisations hâtives. Parce qu'ils suggèrent inévitablement l'idée de mouvement, les phénomènes de diffusion restent l'objet d'interprétations mécaniques ou, tout au moins, calquées sur un modèle mécanique. Dans la plupart de ces interprétations, la "*substance*" diffuse librement, elle n'est pas liée au matériau dans lequel elle diffuse. Certes, les différentes lois ou théories mathématiques de la diffusion ont en commun d'être formellement indépendantes d'hypothèses spéciales sur la constitution intime de la matière. Mais la question si obsédante et si controversée des entités fondamentales n'est pas pour autant oubliée. Les chercheurs qui travaillent sur la diffusion apportent en effet une contribution majeure, en général sous-estimée, à la connaissance de la structure de la matière. En fait, l'histoire de la diffusion est étroitement liée à celles de l'*atomisme* et de la *philosophie mécanique*.

3.1 En Grande-Bretagne, la théorie de Dalton des mélanges de gaz, élaborée à partir de 1801, cristallise les enjeux de l'atomisme et du mécanisme pendant plusieurs décennies. C'est en réaction contre cette

"*philosophie corpusculaire*" que Graham avance sa propre interprétation de la diffusion en 1833. Son atomisme chimique, empirique, s'oppose à l'atomisme physique, hautement hypothétique, de Dalton.

Mais, dans les écrits successifs de Graham, les images et les modes de raisonnement empruntés à la Chimie s'estompent progressivement, et une représentation purement mécanique se fait jour. Si l'influence des traditions écossaises sur son oeuvre a déjà été relevée (17), on a peut-être moins souligné l'apparente modification, au cours du temps, du contenu de ses instruments conceptuels. C'est l'un des buts de la présente étude d'en dégager la signification. Est-elle le signe d'un atomisme physique sous-jacent en évolution, ou la conséquence d'une étroite corrélation d'un atomisme opératoire avec des situations et des pratiques expérimentales diversifiées? Pour tenter de répondre à cette question, il nous faudra prendre une mesure précise de la méthodologie pragmatique de Graham, qui forge ses propres concepts, les mieux adaptés aux problèmes à résoudre.

3.2. En France, le point de vue mécanico-moléculaire laplacien occupe une position dominante dans les deux premières décennies du siècle. Laplace a formé le dessein d'établir que les phénomènes de la nature se réduisent en dernière analyse à une action à distance de molécule à molécule, et que la considération de ces actions doit servir de base à la théorie mathématique de ces phénomènes. La *Théorie analytique de la chaleur* de Fourier se présente comme une approche antagoniste, libre de préjugés réductionnistes. Malgré son autonomie affirmée à l'égard d'une quelconque théorie mécanique, cette mathématisation directe du mouvement de la chaleur, dans la mesure où elle prétend éluder les causes physiques, semble pourtant s'inscrire dans la tradition de la *Mécanique analytique* de Lagrange (1788).

La théorie de Fourier a donné lieu à une abondante littérature. On a souvent mis l'accent sur ses aspects mathématiques (18), plus rarement sur sa base conceptuelle et physique (19). C'est pourquoi nous insisterons tout particulièrement sur la représentation microscopique de la transmission de la chaleur chez Fourier, généralement négligée. Des questions restent en effet posées: on peut se demander pourquoi l'idée de Fourier d'une action de contact n'est pas

une hypothèse, au même titre que l'action à distance de Laplace; quel est le statut épistémologique du schéma moléculaire qui sous-tend l'idée d'une action de contact et assure son articulation avec la notion de flux; et si l'action de contact de Fourier est absolument exclusive de l'action à distance de Laplace. Ce sera le moyen de redécouvrir la distinction opérée par Fourier entre la description mathématique des phénomènes et la représentation de la réalité physique.

3.3. L'oeuvre d'Ohm offre d'intéressantes perspectives sur la manière dont la théorie de Fourier a été transmise en Allemagne. On a souvent dit que Ohm concevait la propagation de l'électricité suivant le modèle de Fourier, c'est-à-dire la transmission d'une action de contact, et que sa *Théorie mathématique du circuit galvanique* (1827) est organisée de manière analogue à la *Théorie analytique de la chaleur* (1822). Mais cette appréciation porte beaucoup plus sur la théorie achevée que sur la théorie en cours d'élaboration (20). En fait, notre analyse des diverses phases du processus de mathématisation montrera que la théorie d'Ohm se distingue essentiellement de la théorie de Fourier par son contenu conceptuel, profondément ancré dans la culture germanique.

Pour saisir correctement le sens des théorisations du mouvement en Allemagne, il convient de rappeler tout d'abord la situation privilégiée accordée, dans ce pays, au concept de *force*. Il est considéré comme plus fondamental que le concept de matière (*dynamisme* au sens strict), ou aussi fondamental que lui, la nature constituant alors une dualité de matière et de force (variante du dynamisme). Corrélativement, la métaphysique kantienne, celle des *Premiers principes métaphysiques de la science de la nature* (1786), joue encore à cette époque un rôle important, soit de manière explicite, soit seulement en tant qu'influence culturelle sous-jacente.

La théorie d'Ohm reflète, à sa manière, le conflit entre l'atomisme et le dynamisme. Ohm privilégie l'hypothèse du dynamisme (par opposition au réductionnisme mécaniste laplacien): l'électricité est essentiellement une force, qui a le statut ontologique d'une entité substantielle. Rien d'étonnant, dès lors, que sa *Théorie mathématique du circuit galvanique* soit construite suivant un modèle "mécanique", qui

présente des analogies avec la *Mécanique* kantienne.

3.4. L'oeuvre de Fick, comme l'oeuvre d'Ohm, s'inscrit nettement dans la tradition germanique. Tout en établissant la loi de l'hydrodiffusion (1855), formellement indépendante d'hypothèses spéciales sur la constitution de la matière, Fick se forge une représentation originale des actions moléculaires qui, alliant l'hypothèse des forces à l'hypothèse des atomes, apparaît comme une sorte de syncrétisme entre les deux doctrines concurrentes de l'atomisme et du dynamisme.

Au surplus, l'oeuvre de Fick présente, à partir des années 1870, une dimension proprement philosophique. Sa recherche des concepts *a priori* passe par une critique serrée des notions de cause et d'effet, d'où découle une nouvelle définition de la matière et de la force. Cette représentation du monde n'a plus que de lointains rapports avec la vision newtonienne. C'est en 1882, dans sa *Mécanique fondée sur une nouvelle base métaphysique*, que Fick nous présente la forme la plus achevée de sa *philosophie mécanique idéaliste*. Par sa manière d'élaborer son principe explicatif général et unique de tous les phénomènes -principe qui peut être considéré comme le prolongement obligé, le fondement métaphysique nécessaire de sa loi de la diffusion-, Fick révèle que le système kantien constitue le cadre représentatif et méthodologique privilégié à partir duquel sa pensée s'élabore.

D'ailleurs la recherche de Fick, au tout début, n'est pas sans évoquer celle d'Helmholtz "*sur la conservation de la force*", influencée elle aussi par la métaphysique kantienne (21). Publié en 1847, le mémoire d'Helmholtz n'a pas aussitôt dissipé une ambiguïté majeure: le même mot *Kraft* peut avoir plusieurs significations, notamment *force* et *énergie*, au sens que nous donnons aujourd'hui à ces deux termes. Dans ce contexte l'équation de diffusion de Fick, dont nous découvrirons l'interprétation sous-jacente en termes de "*force*", revêt une importance particulière. Elle est le reflet des recherches menées par les physiciens de cette époque dans le but de clarifier la notion d'énergie. Elle donne la mesure de la distance qui sépare la conception germanique de l'énergie, de celle qui est au centre de la théorie mécanique de la chaleur, en cours d'édification sur la base des travaux que le physicien

anglais Joule publie à partir de 1843.

3.5. Le retour de Fick à la source kantienne, manifeste dans le dernier quart du siècle, peut être interprété comme une solution à la crise que traverse alors l'atomisme matérialiste. Mais, dans les années 1850, au moment où Fick élabore sa loi de l'hydrodiffusion, l'idéalisme fait figure, auprès de la majorité des scientifiques, de doctrine démodée. C'est en effet l'époque où l'ambition panexplicative du mécanisme atomistique, considérablement réduite à partir des années 1810 et du déclin de la physique laplacienne, retrouve une nouvelle vigueur.

Cette ambition se manifeste maintenant sous une forme radicalement différente, car le concept d'énergie fournit à la Physique un cadre nouveau et unificateur (22)(23). Exceptés quelques scientifiques, qui refusent d'admettre qu'une forme particulière d'énergie puisse être plus fondamentale qu'une autre, nombreux sont ceux qui arrivent à la conclusion que toutes les formes d'énergie peuvent être considérées comme de l'énergie mécanique. Ainsi, par exemple, la chaleur ne serait rien d'autre que l'énergie cinétique des mouvements moléculaires. De ce nouveau point de vue, tous les phénomènes physiques sont perçus comme des formes de mouvement, au même titre que les phénomènes purement mécaniques. Ce n'est pas un hasard si, à partir de 1860 environ, les phénomènes de diffusion occupent le devant de la scène: ils paraissent éminemment aptes à renforcer cette nouvelle version de la conception mécanique du monde.

C'est à cette époque que Clausius et Maxwell jettent les bases de la future *théorie cinétique* des gaz. La théorie de Clausius (1858) consacre l'abandon du calorique et marque le passage d'une représentation *statique* des gaz à une représentation *dynamique*.

L'idée de molécule en repos, soumise continuellement à la force répulsive des particules de calorique, est remplacée par celle de molécule en mouvement incessant: le mouvement moléculaire thermique. Dès 1860, Maxwell peut donner une formulation mathématique à son intuition première que toutes les propriétés internes des gaz relèvent d'une même conceptualisation, celle d'un processus général de *transport* moléculaire: la diffusion conçue comme transport de masse, la viscosité comme transport de quantité de mouvement, la conduction thermique comme

transport de force vive⁶.

Les recherches du physicien viennois J.Stefan, commencées à la même époque, s'inscrivent dans la voie tracée par Maxwell. L'ambition de Stefan est de rassembler sous un point de vue unitaire toutes les propriétés internes des fluides. Sa vie durant, il s'applique à rapprocher les points de vue de la "*théorie dynamique des gaz*" - Stefan adopte l'expression de Maxwell- et de l'Hydrodynamique continuiste. En fait, Stefan vise un double objectif : d'une part, créer une nouvelle branche de l'Hydrodynamique, qui puisse décrire l'ensemble des phénomènes de transport, y compris la propagation thermique; d'autre part, obtenir des éclaircissements sur la constitution intime de la matière, et valider la nouvelle "*théorie dynamique*" des gaz.

Durant plus de trente ans, Stefan procède à une large investigation de la diffusion dans ses diverses manifestations: conduction de la chaleur; diffusion d'un gaz dans un autre gaz ou dans un liquide; diffusion d'un sel dans un liquide, d'un acide dans une base; relation entre vaporisation et capillarité, entre vaporisation et dissolution; formation de la glace; etc. Il est guidé par l'idée maîtresse que l'analyse mathématique de Fourier exprime parfaitement la statistique du processus de diffusion dans chaque cas. En fait, il s'agit d'autre chose qu'un simple raisonnement par analogie: Stefan est convaincu que tous les phénomènes de diffusion sont réductibles à la "*théorie dynamique des gaz*". Mais il refuse le principe d'une Physique édiflée sur la base d'un atomisme *a priori*; il soutient, au contraire, que la connaissance du monde atomique doit être déduite de principes empiriques. C'est d'ailleurs une singularité de ce théoricien que de trouver une voie moyenne entre le réductionnisme et l'antiréductionnisme, et d'aborder la mathématisation à un niveau intermédiaire entre l'atomisme et le continuisme. Notre tâche consistera donc essentiellement à dégager les traits caractéristiques de son approche pour pouvoir la situer par rapport à la "*théorie dynamique*" britannique (8).

Il nous faudra aussi juger du sens et de la portée de cette démarche. En fait, l'oeuvre de Stefan permet de cerner les enjeux de l'atomisme dans le dernier quart du siècle: non seulement la réalité de

l'atome comme objet physique, mais aussi la pertinence de la mécanique newtonienne à l'échelle atomique, et notamment son aptitude à rendre compte de l'*irréversibilité* des phénomènes naturels. Mais, vers 1890, dans un contexte de défiance accrue à l'égard du mécanisme atomistique, la voie moyenne indiquée par Stefan apparaît-elle vraiment prometteuse? Cela revient à se demander si cette voie peut constituer un succédané pertinent pour l'approche *atomique-cinétique*, au même titre que l'approche *thermodynamique*, prônée par les énergétistes et autres phénoménalistes.

3.6. Les travaux d'Einstein sur le *mouvement brownien* dans les liquides, esquissés au *Septième Chapitre*, forment l'épilogue de cette histoire de la diffusion. Au début des années 1900, Einstein fournit une interprétation du mouvement brownien dans le cadre de sa *théorie mécanique statistique*. Une étape décisive est franchie : c'est la première fois qu'est mis en évidence un écart par rapport aux règles de la Thermodynamique classique, et affirmées sans équivoque la pertinence des concepts atomiques et la réalité des atomes. Une conséquence, d'importance majeure pour ce qui est de notre propos, retiendra spécialement notre attention: l'application des concepts du mouvement brownien à l'interprétation de la diffusion.

4. UNE HISTOIRE DES PRATIQUES SCIENTIFIQUES

L'histoire que nous allons conter est d'abord celle des interprétations variées des phénomènes de diffusion durant un siècle, depuis la "*diffusion-propulsion dans un vide*" de Dalton (1801) jusqu'à la "*diffusion-mouvement brownien*" d'Einstein (1905). Mais, au 19ème siècle, l'interprétation physique s'accompagne d'une mathématisation du phénomène. Aussi cette histoire est-elle une occasion privilégiée pour évaluer, dans chaque cas, la distance qui sépare la théorie mathématique du système physique qu'elle est censée représenter.

En tentant d'associer à la connaissance de l'histoire une réflexion épistémologique, nous sommes conduits à mettre l'accent sur les aspects conceptuels, physiques et métaphysiques d'une théorie en cours d'élaboration, plutôt que sur les aspects mathématiques de la théorie achevée. En fait, ce qui est objet de mathématisation, c'est le phénomène physique vu à travers le filtre d'une grille interprétative.

Notre tâche consiste donc essentiellement à dégager le cadre conceptuel propre à chaque auteur, et saisir les rapports entre sa méthodologie et sa vision du monde.

On peut être tenté de rattacher une oeuvre à une tradition méthodologique ou à un courant philosophique plus ou moins constitué. Il y a en effet des rapprochements possibles entre la philosophie expérimentale de Graham et l'empirisme descriptif de Thomas Reid et de l'Ecole écossaise du Sens Commun; entre la méthodologie positive de Fourier et l'empirisme génétique de Condillac⁷; entre la philosophie idéaliste de Fick et le rationalisme kantien; entre le point de vue de Stefan et celui de l'Ecole atomiste-réaliste de Vienne. Cependant nos auteurs - à l'exception de Fick - n'ont pas livré explicitement leurs réflexions philosophiques. Aussi nous gardons-nous de fonder entièrement nos analyses sur des influences supposées.

Cette étude permet de comprendre que des mots comme *conceptualisation*, *formalisation* mathématique, *expérimentation* ne désignent pas des notions naturelles ou éternelles, au contenu unique et stable, mais des notions définies en termes de rapports mutuels au sein d'une pratique qui, en fait, les constitue. Ce que nous tentons de qualifier ici, c'est la pratique propre à chaque auteur. La pluralité des pratiques apparaît dès lors qu'on renonce aux grilles d'analyse standard et qu'on s'applique à pénétrer à l'intérieur d'une oeuvre pour en revivre la problématique. Si nous acceptons cette règle, alors nous pouvons goûter l'espèce de plaisir que procure la promenade à travers d'«étranges objets d'époque».

NOTES

- 1- «Les conditions de possibilités de l'expérience d'un objet sont aussi les conditions de possibilités de son existence; cette phrase fameuse résume la "révolution copernicienne" accomplie par l'interrogation transcendantale: le sujet ne "tourne" plus autour de son objet, essayant de découvrir à quelle loi il est soumis, quel type de langage peut permettre de le déchiffrer; c'est lui qui est au centre, il impose la loi, et le monde, tel qu'il le perçoit, parle son propre langage. Quoi d'étonnant alors que la science newtonienne puisse décrire le monde d'un point de vue extérieur, quasi divin!» (I.Prigogine et I.Stengers, *La Nouvelle Alliance, Métamorphose de la science*, p.99, Gallimard (1979)).
- 2 - Sur la spécificité du mécanisme kantien, voir par exemple l'ouvrage de J.Vuillemin, *Physique et métaphysique kantienne*, PUF, Paris (1955).
- 3 - En réalité, le premier exposé de la théorie de Dalton est fait par Thomas Thomson dans son *System of Chemistry*, 3^{ème} édition, Edinburgh (1807).
- 4 - Dalton suppose que les atomes ne peuvent se combiner qu'un à un, ou selon un autre rapport simple de nombres entiers. «Cette supposition naturelle lui permit de déterminer les tailles et les poids des particules élémentaires, mais elle fit aussi une tautologie de la loi des proportions constantes. Pour Dalton, toute réaction dans laquelle les ingrédients n'entraient pas en proportion fixe n'était pas ipso facto un processus purement chimique. Une loi qu'aucune expérience n'aurait pu établir avant les travaux de Dalton devint, une fois ces travaux acceptés, un principe de base qu'aucun ensemble de mesures chimiques n'aurait pu renverser. En conséquence de ce qui est peut-être notre exemple le plus complet de révolution scientifique, les mêmes manipulations chimiques se trouvèrent, vis-à-vis des généralisations

chimiques, dans un rapport tout à fait différent de celui qu'on leur avait attribué jusque là» (T.S.Kuhn, *La structure des révolutions scientifiques*, 1962, seconde édition augmentée 1970, traduction française Flammarion 1972, p.161).

5 - Au sujet de l'innovation de Fourier, voir aussi le point de vue de I.Prigogine et I.Stengers, in *La Nouvelle Alliance, Métamorphose de la Science*, Gallimard, Paris (1979). Retraçant l'histoire de la thermodynamique et de la science mathématisée du complexe, ces auteurs écrivent : «Il est toujours tentant, et parfois utile, de choisir un événement symbolique, inaugural, la première manifestation effective, influente et repérable de l'ouverture d'un champ nouveau de possibles. En ce qui concerne la science de la complexité, nous n'hésiterons pas à la faire "commencer", en ce sens, dès 1811. En cette année, où les laplaciens triomphent et dominent la science européenne, le baron Jean-Joseph Fourier, préfet de l'Isère, remporte le prix de l'Académie pour son traitement théorique de la propagation de la chaleur dans les solides. Laplace, Lagrange et leurs élèves ont eu beau réunir leurs forces pour critiquer la nouvelle théorie, ils ont dû s'incliner. Le rêve laplacien, à l'heure de sa plus grande gloire, a subi un premier échec : une théorie physique existe désormais, mathématiquement aussi rigoureuse que les lois mécaniques du mouvement, et absolument étrangère au monde newtonien; la physique mathématique et la science newtonienne ont cessé d'être synonymes» (p.118).

6 - A partir des années 1860, époque des premiers travaux de Clausius et Maxwell, les phénomènes de diffusion et de transport sont l'objet de très nombreuses recherches, dans le cadre de la théorie cinétique des gaz, puis dans celui de la mécanique statistique. Il n'est pas dans notre intention de dresser la liste de ces travaux, déjà abondamment traités dans la littérature. Pour avoir une vue d'ensemble de l'histoire de la théorie cinétique, on pourra se référer aux ouvrages de S.G.Brush, et notamment: *The Kind of Motion we call Heat*, 2

Vol., North-Holland Publishing Company (1976); *Kinetic Theory*, Vol. 3, *The Chapman-Enskog solution of the transport equation for moderately dense gases*, Pergamon Press (1972). Signalons également deux ouvrages qui envisagent les phénomènes de diffusion et de transport dans une perspective plus mathématicienne que la nôtre: le traité classique de S.Chapman and T.G.Cowling, *The mathematical theory of non-uniform gases, An account of the kinetic theory of viscosity, thermal conduction and diffusion in gases*, Cambridge University Press (1939), reprinted (1952), (1960); et l'ouvrage de C.Truesdell and R.G.Muncaster, *Fundamentals of Maxwell's kinetic theory of simple monatomic gas, treated as a branch of rational mechanics*, New York, London, Academic Press (1980).

7 - Les succès de la méthode de Newton ont suscité, chez les philosophes du 18ème siècle, une réflexion nouvelle sur l'activité de l'entendement. C'est ainsi que l'empirisme, comme catégorie philosophique, connaît un réel développement. Sur la philosophie du Sens Commun, et sur Thomas Reid (1710-1796) en particulier, voir par exemple : l'ouvrage de R.G.Olson, *Scottish Philosophy and British Physics 1750-1880, A study in the Foundations of the Victorian Scientific Style*, Princeton (1975); la *Revue internationale de philosophie, Sens commun, Common Sense*, n°158, fasc. 3 (1986), et notamment l'article de Daniel Schulthess, "*Antoine Arnauld et Thomas Reid, défenseurs des certitudes perceptives et critiques des entités représentatives*", p. 276-291. Sur l'influence de la théorie de la connaissance de Condillac (1715- 1780) sur la science française, voir par exemple les articles de M.Guillaume, "*Des influences subies et exercées par Condillac en matière de théorie de la connaissance*", p.6-21; M.Malherbe, "*L'empirisme génétique de Condillac*", p. 185-196; J.Dhombres, "*La langue des calculs de Condillac ou comment propager les Lumières*", p.197-230, parus dans *Sciences et Techniques en perspective*, 2, Université de Nantes (année 1982-83).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- (1) Newton I., *Philosophiae naturalis principia mathematica*, London (1687), traduction de l'édition de 1726 par la marquise du Chastellet augmentée des commentaires de Clairaut, Paris (1756), reproduction en fac-similé, A.Blanchard, Paris, 2 Vol. (1966).
- (2) Descartes R., *Principia philosophiae* (1644), traduction française (1647), reproduction in *Oeuvres de Descartes* publiées par C.Adam et P.Tannery, CNRS-VRIN, Paris, VIII-1 (1982), IX-2 (1978).
- (3) Newton I., *Optics*, London (1704); *Traité d'Optique*, reproduction en fac-similé de l'édition française de 1722, Gauthier-Villars, Paris (1955).
- (4) Merz J.T., *A history of european thought in the nineteenth century*, Vol.1, W.Blackwood, Edinburgh and London (1896).
- (5) Kant E., *Premiers principes métaphysiques de la science de la nature* (1786), traduit par J.Gibelin, 3ème édition, Vrin, Paris (1982).
- (6) Leibniz G.W., *La Monadologie* (1714); édition annotée, et précédée d'une *Exposition du Système de Leibniz* par E.Boutroux, réédition, Delagrave, Paris (1983).
- (7) Smith C., "*Mechanical Philosophy*" and the emergence of Physics in Britain: 1800-1850, *Annals of Science*, 33, 3-29 (1976)
- (8) Wise M.N., The Maxwell literature and British dynamical theory, *Historical Studies in the Physical Sciences*, 13, Part I, 175-205 (1982).
- (9) Herivel J.W., Aspects of french theoretical physics in the nineteenth century, *The British Journal for the History of Science*, 3, 109-32 (1966).
- (10) Fox R., The rise and fall of Laplacian physics, *Historical Studies in the Physical Sciences*, 4, 89-136 (1974).

- (11) Metzger H., *Les doctrines chimiques en France du début du 17^e à la fin du 18^e siècle*, A.Blanchard, Paris, (1923), 2^eme édition (1969); *Newton, Stahl, Boerhaave et la doctrine chimique*, A.Blanchard, Paris, (1930), 2^eme édition (1974).
- (12) Duhem P., *Le mixte et la combinaison chimique, Essai sur l'élaboration d'une idée*, Gauthier-Villars, Paris, (1902); Fayard, Paris, 2^eme édition (1985).
- (13) Sadoun-Goupil M., *Le Chimiste Claude-Louis Berthollet, sa vie, son oeuvre*, Paris (1977).
- (14) Fujii K., The Berthollet-Proust controversy and Dalton's atomic theory 1800-1820, *British Journal of History of Science*, 19, 177-200 (1986).
- (15) Berthollet C.L., *Essai de Statique chimique*, Paris (1803).
- (16) Dalton J., *A New System of Chemical Philosophy* (1808, 1810, 1827), réédition Peter Owen ed., London (1965).
- (17) Swords M.D., *The Chemical Philosophy of Thomas Graham*, Thèse, Case Western Reserve University, Cleveland, Ohio (1973); *The Chemical Philosophy of Thomas Graham*, Dissert.Abstr. Internat. A, 34, (1), 227-28 (1973).
- (18) Grattan-Guinness I., Joseph Fourier and the revolution in mathematical physics, *Journal of the Institute of Mathematics and its Applications*, 5, 203-53 (1969); Grattan-Guinness I. Ravetz R.J., *Joseph Fourier 1768-1830*, Cambridge and London (1972); Ravetz R.J. and Grattan-Guinness I., Joseph Fourier, *Dictionary of Scientific Biography*, Scribners.
- (19) Friedman R.M., The creation of a new science : Joseph Fourier's analytical theory of heat, *Historical Studies in the Physical Sciences*, 8, 73-99 (1977).
- (20) Heidelberger M., Towards a logical reconstruction of revolutionary change: the case of Ohm as an example, *Studies in History and Philosophy of Science*, 11, 103-21 (1980).

- (21) Heimann P.M., Helmholtz and Kant: the metaphysical foundations of Ueber die Erhaltung der Kraft, *Studies in History and Philosophy of Science*, 5, 205-238 (1974).
- (22) Smith C., A new chart for british natural philosophy: the development of energy physics in the nineteenth century, *History of Science*, 16, 231-79 (1978).
- (23) Harman P.M., *Energy, force and matter: the conceptual development of nineteenth-century Physics*, Cambridge University Press (1982).

CHAPITRE II

THOMAS GRAHAM

ET LA DIFFUSION, GAZEUSE ET LIQUIDE

Thomas Graham (1805–1869) et la diffusion, gazeuse et liquide: Une contribution au débat sur la structure de la matière

BERNARD POURPRIX* et ROBERT LOCQUENEUX*

Résumé — Le mérite d'avoir établi, pour la première fois, la loi de la diffusion gazeuse (1833) appartient au chimiste écossais Thomas Graham. Guidé par l'intuition d'une analogie entre la diffusion liquide et la diffusion gazeuse, Graham étend le champ d'application de sa loi aux liquides (1850) et suggère qu'elle pourrait fournir les "densités" d'une nouvelle sorte de molécules. Cet article traite des vues atomistiques de Graham sur les phénomènes de diffusion; il retrace l'évolution de ses conceptions sur la structure microscopique de la matière, en corrélation avec sa pratique expérimentale; il analyse la méthodologie pragmatique de Graham, qui construit ses propres concepts, les mieux adaptés aux problèmes à résoudre. En outre ce sujet permet d'étudier la réception et la critique de l'atomisme daltonien dans les années 1830–50, avant l'émergence de la théorie cinétique des gaz.

Abstract — [Thomas Graham and gaseous and liquid diffusion: A contribution to the debate on the structure of matter] The merit of first establishing the law of gaseous diffusion (1833) is due to the Scottish chemist Thomas Graham. After that, Graham proceeds upon the assumed analogy of liquid to gaseous diffusion in the explanation of unequal diffusibilities of substances in a state of solution (1850); liquid diffusion thus should supply the "densities" of a new kind of molecules. This paper deals with Graham's atomic views of diffusive phenomena; it follows the evolution of his conceptions of the microscopic structure of matter, connected with experimental practice; it analyses his pragmatological methodology. In addition, this topic provides a study of the reception and criticism of Daltonian atomism in the years 1830–50, before the emergence of the kinetic theory of gases.

1. INTRODUCTION

L'œuvre du chimiste écossais Thomas Graham (1805–69) est consacrée, pour une large part, à l'étude expérimentale des phénomènes de diffusion de matière et à leur interprétation. En 1833 Graham a établi la première loi quantitative de la diffusion gazeuse, qui relie les diffusibilités des gaz à leurs densités. L'exactitude de cette loi n'a pas été mise en cause par la suite, du moins dans les limites d'un certain domaine de validité qu'il a fallu lui affecter. Mais son interprétation actuelle, dans le cadre de la théorie cinétique des gaz, est radicalement distincte de celle qu'en a donnée son

*Groupe d'Histoire des Sciences, Laboratoire de Physique Théorique, U.E.R. de Physique Fondamentale, Université de Lille I, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France.

auteur. Il nous paraît donc intéressant d'examiner comment des conceptions partiellement ou totalement fallacieuses ont permis néanmoins l'élaboration d'une loi correcte.

Les recherches de Graham s'inscrivent dans une époque marquée par la montée de l'atomisme, depuis la théorie des mélanges de gaz de Dalton (1801) jusqu'à la théorie cinétique des gaz de Clausius (1857) et Maxwell (1860) en passant par l'interprétation des lois des combinaisons chimiques, notamment par Dalton (1807), Avogadro (1811), Berzelius (1813). De notre point de vue Graham n'apparaît cependant, ni comme un partisan décidé du mécanisme daltonien, ni comme un fondateur avéré de la théorie cinétique des gaz. On comprend mieux la motivation de ses recherches et le cheminement de sa pensée quand on les situe dans le prolongement d'une certaine tradition chimique, représentée notamment par Berthollet: nous verrons en effet que la représentation mentale de la diffusion gazeuse chez Graham semble fondée sur l'analogie, ou ressemblance partielle, entre le phénomène physique de la diffusion et le phénomène chimique de la combinaison. Originales bien qu'elles portent l'empreinte de la tradition, fécondes bien qu'elles soient une schématisation non pertinente de la structure intime de la matière, les idées de Graham contribuent, selon nous, à affaiblir le mythe d'une "marche triomphante" de l'atomisme qui mènerait linéairement de Dalton à Clausius et Maxwell.¹

Ni conclusion nécessaire tirée de la seule observation des faits (même si l'assise expérimentale est considérable), ni déduction logique d'une construction théorique appuyée sur des hypothèses *a priori* sur la constitution de la matière, la loi de la diffusion n'est pas non plus le résultat d'une méthode scientifique fondée sur l'alliance harmonieuse d'un strict raisonnement et d'une solide expérimentation. Nous montrerons qu'elle est le fruit d'une méthodologie pragmatique, caractérisée par un ajustement mutuel des hypothèses et des faits expérimentaux.

Le programme de recherches de Graham vise à déterminer les densités des corps et les caractéristiques de leurs particules ultimes, par la mesure de leurs diffusibilités. Dans cette perspective la loi de la diffusion doit jouer, pour Graham, un rôle capital. Elle est, à cet égard, comparable aux lois des combinaisons chimiques, que des auteurs, notamment Avogadro, utilisent pour déterminer les densités de vapeurs. Mais il y a plus: convaincu que la diffusion liquide est analogue à la diffusion gazeuse, que les "molécules" en solution liquide se comportent comme les "particules" d'un gaz, Graham — au prix d'accommodements convenables — étend le champ d'application de

¹Nous serons amenés à préciser la distinction entre l'atomisme chimique et l'atomisme physique; on sait que ce dernier fut longtemps controversé.

sa loi aux liquides (1850). Dès lors, la loi de la diffusion peut servir à déterminer les "densités" et les poids des "molécules" en solution. L'enjeu est d'importance: à cette époque on ne possède aucun autre moyen de connaître les poids moléculaires (nous dirions maintenant les poids molaires) des corps dissous. Ainsi la loi de la diffusion, dans sa phase d'élaboration (1830-50), nous apparaîtra à la fois comme un instrument conceptuel suffisamment souple pour pouvoir s'adapter à la résolution de nouveaux problèmes, tant en phase liquide qu'en phase gazeuse, et comme le produit de conjectures successives, liées à des pratiques expérimentales diversifiées.

Les concepts utiles à Graham peuvent être classés selon les types usuels des spécialistes de la constitution de la matière (particule ultime, molécule, vitesse, force, etc . . .). Ils portent la double empreinte de sa méthodologie pragmatique et de ses représentations atomistiques. Graham construit ses propres concepts, les mieux adaptés aux problèmes spécifiques à résoudre: ils nous apparaîtront avant tout comme des instruments logiques, des êtres de raison, objectivations de pratiques déterminées, et non comme des objets naturels, des choses en soi. Nous verrons aussi que Graham a pu concilier des représentations conformes à la raison et à l'expérience, directement formalisables dans les cadres habituels de la Chimie et de la Mécanique, avec un atomisme de type "cinétique", intuitif, imaginaire, implicite avant d'être nettement affirmé après 1860. Attentifs à la modification, au cours du temps, du contenu des instruments conceptuels de Graham, nous tenterons de percevoir si cette modification, apparente ou réelle, est le signe d'un atomisme physique sous-jacent en évolution.²

2. LA LOI DE LA DIFFUSION GAZEUSE (1833)

2.1. Graham et la théorie de Dalton des mélanges de gaz

Pour nombre d'auteurs s'intéressant aux dissolutions gazeuses ou

²Les recherches de Graham sur la diffusion apparaissent, au premier abord, comme une quantité considérable de résultats expérimentaux traduits en nombres. Le présent article, qui tente de discerner, à travers cette multitude de résultats, le cheminement de la pensée de l'auteur, ne peut offrir qu'une vue partielle sur l'ampleur du travail expérimental réalisé par Graham. Par ailleurs les recherches de Graham sur la diffusion ne constituent qu'une partie de son œuvre. Graham est connu aussi pour ses travaux sur les substances colloïdales (certains n'hésitent pas à l'appeler "le père de la Chimie des colloïdes"). Sa carrière universitaire, commencée à Glasgow et à Edinburgh, se poursuit à l'Université de Londres à partir de 1837. Pour avoir une vue d'ensemble sur la vie et l'œuvre de Graham, on pourra consulter l'article de E. Frame, Thomas Graham; a centenary account, *Phil. Journal*, 7, 2, 116-27 (1970). D'autre part M. D. Swords, dans sa thèse *The Chemical Philosophy of Thomas Graham*, 1973, Case Western Reserve University, se livre à une analyse approfondie de l'œuvre de Graham et s'emploie à montrer la vision atomistique qui la sous-tend.

liquides, l'homogénéité des solutions apparaît comme un phénomène difficilement explicable. Il en est ainsi pour John Dalton (1766–1844), qui se demande pourquoi l'atmosphère, mélange de gaz de densités différentes, présente pourtant une parfaite homogénéité.³ Pour expliquer ce phénomène, pour l'accorder avec les idées courantes sur les fluides élastiques, dérivées de l'œuvre de Newton [1] — les particules d'un corps simple à l'état gazeux se repoussent avec une force inversement proportionnelle à la distance de leurs centres — Dalton émet l'idée que: "les particules d'un gaz ne sont pas élastiques ou répulsives à l'égard des particules d'un autre gaz, mais seulement à l'égard des particules de leur propre espèce" [2, 3].

De la théorie de Dalton des mélanges de gaz, formulée en 1801, les contemporains ne retiendront le plus souvent que l'hypothèse simplifiée "chaque gaz est un vide pour tout autre gaz d'espèce différente", réduisant considérablement la pensée de son auteur.

Préoccupé par le problème de l'homogénéité, Dalton accorde peu d'attention à la rapidité du processus de mélange. Graham est le premier à s'intéresser de près aux vitesses de diffusion des différents gaz, et à mesurer leurs valeurs relatives. Il aborde l'étude de la diffusion, sans s'embarasser de considérations sur l'homogénéité des mélanges. Pour lui, la tâche primordiale du chimiste est de déterminer, d'une part les quantités de gaz que le processus met en jeu, d'autre part la vitesse avec laquelle ce processus se déroule. La publication fondamentale de Graham [4], *On the Law of the Diffusion of Gases* (1833), a pour but d'établir expérimentalement la loi qui régit l'échange des "volumes équivalents de diffusion" des différents gaz:

la diffusion, ou mélange spontané de deux gaz mis en contact, s'effectue par échange des positions occupées par des volumes infiniment petits de ces gaz; ces volumes ne sont pas nécessairement d'égale grandeur, ils sont inversement proportionnels aux racines carrées des densités des deux gaz.

³La difficulté à laquelle se heurte Dalton peut s'exprimer dans les termes employés par Theron Cole Jr: "... cette homogénéité était un problème pour Dalton, qui pensait alors que tous les gaz, dans les mêmes conditions de température et de pression, contenaient le même nombre de particules répulsives ou, ce qui était la même chose pour Dalton, que les particules répulsives de tous les gaz avaient la même taille ("the size of the particle" étant la taille de la sphère de calorique entourant le noyau solide). Il résultait de cette conception, que Debus appelait "Dalton-Avogadro Hypothesis", que la masse et, par suite, la densité d'une particule de gaz, était directement proportionnelle à la densité de ce gaz — et le problème auquel était confronté Dalton était d'expliquer pourquoi les particules d'oxygène, plus denses, ne constituaient pas les couches inférieures de l'atmosphère, les particules d'eau, plus légères, constituant les couches supérieures, et les particules d'azote formant les couches intermédiaires". (Cole T. J., *Dalton, Mixed Gases, and the Origin of the Chemical Atomic Theory, Ambix*, 25, Part II, 117–30, July (1978).

Cette publication se termine par une note, *Supplementary Observations on the Law of the Diffusion of Gases*, où il est dit que "la diffusion ou mélange des gaz légers paraît s'effectuer en toutes circonstances avec une plus grande rapidité que celle des gaz lourds".

Graham trouve "extraordinaire" la loi de la diffusion qu'il vient de découvrir, "elle n'est certainement pas expliquée par la philosophie corpusculaire d'aujourd'hui"; en outre, il qualifie de "curieuse" son observation sur la vitesse du processus de diffusion, qui "a lieu plus rapidement pour certains gaz que pour d'autres, bien que toujours en conformité avec la loi de la diffusion".

Pour comprendre l'étonnement manifesté par Graham, il nous faut maintenant rappeler brièvement les idées généralement admises par ses contemporains et analyser ensuite ses propres conceptions.

2.1.1. Le succès de la théorie de Dalton des mélanges de gaz

"La philosophie corpusculaire d'aujourd'hui", à laquelle Graham fait allusion, est héritée des idées mécanistes et atomistiques qui ont guidé Dalton dans l'élaboration de sa théorie des mélanges de gaz (1801). Dans cette théorie, la diffusibilité d'un "fluide élastique pur" est rapportée immédiatement au "pouvoir répulsif" des "atmosphères de calorique" de ses particules. Les particules d'un gaz pur diffusent parmi les particules d'un autre gaz pur comme elles se répandent dans un vide, c'est-à-dire sous l'action de forces répulsives s'exerçant exclusivement entre les particules de même espèce. Mais une objection s'élève aussitôt: pourquoi les atmosphères de calorique des particules d'espèces différentes ne se repoussent-elles pas? Aussi l'hypothèse qu'un gaz est inélastique envers tout autre gaz est-elle loin d'apparaître comme une idée explicative claire et évidente.

Dalton lui-même était conscient des objections que pouvait soulever sa théorie. Il se rendait bien compte qu'elle ne pouvait intégrer l'idée de résistance qu'un gaz éprouve en pénétrant dans un gaz d'espèce différente. C'est l'une des raisons qui le conduisent à remplacer cette théorie par une autre dès 1805. Mais la nouvelle théorie, fondamentalement différente de la première, utilise une argumentation compliquée, offrant peu de prise au raisonnement mathématique et on continuera d'employer la première théorie de Dalton plutôt que la seconde.⁴

⁴Dans la seconde théorie de Dalton (1805), l'hypothèse d'inélasticité mutuelle des particules d'espèces différentes est abandonnée, ainsi que la notion d'espaces vides, ou interstices, entre les particules. Celles-ci sont en contact par leurs atmosphères de calorique. Les particules d'espèces différentes ont des tailles (sizes) différentes. Dans un fluide élastique pur, les particules globulaires sont régulièrement empilées en couches (qui évoquent, chez nous, les couches d'un réseau cristallin): "... quatre particules forment un carré: dans une couche supérieure, chaque particule repose sur quatre particules de la

Le succès durable de la première théorie de Dalton s'explique en partie parce que cette théorie reste fidèle aux idées newtoniennes sur les fluides élastiques. Mais ce succès semble aussi assuré par la forme simplifiée — "chaque gaz est un vide pour tout autre gaz d'espèce différente" — à laquelle on a souvent réduit l'hypothèse de Dalton.⁵ Ainsi formulée, cette hypothèse présente en effet l'avantage de pouvoir être soumise immédiatement au calcul: elle permet de concevoir le phénomène de diffusion comme un phénomène d'expansion dans un vide, de le faire entrer dans le cadre des phénomènes hydrodynamiques, et d'espérer une démonstration de la loi de la diffusion à partir des lois de la mécanique des milieux fluides continus. Dès 1834 Thomas S. Thomson effectue cette démonstration et peut affirmer que ". . . les faits découverts par Graham, loin d'être incompatibles avec toute théorie mécanique des mélanges de gaz, fournissent une élégante et remarquable confirmation de l'hypothèse de Dalton . . ." [5].

2.1.2. *Graham critique la théorie de Dalton des mélanges de gaz*

La démonstration de Thomson ne réussit pas à convaincre Graham:

je dois reconnaître que le résultat final de la diffusion s'accorde strictement avec la loi de Dalton, mais il y a certaines circonstances qui me font hésiter à l'adopter comme une vraie représentation du phénomène, bien qu'elle permette de l'exprimer de manière commode [6].

L'objection fondamentale que Graham semble adresser à la théorie mécanique de Dalton, c'est de ne pas faire de distinction entre la diffusion et l'expansion dans un vide. Or la diffusion est, pour lui, un phénomène nouveau, irréductible à un passage mécanique forcé par une différence de pression, et dont le concept mécanique de tension (pression partielle) d'un gaz dans un mélange est inapte à prendre en compte les traits distinctifs. La vision d'un nouveau phénomène s'appuie sur des faits expérimentaux. L'expérience du "tube à diffusion", imaginée par Graham, consiste à mettre

couche inférieure, ses points de contact avec les quatre particules sont à 45° du plan horizontal passant par les centres des quatre particules . . . [Mais quand on met en contact deux fluides élastiques différents] nous avons alors une surface de particules globulaires élastiques d'une certaine taille, en contact avec une égale surface de particules d'une autre taille: dans ce cas, les points de contact des particules hétérogènes peuvent avoir toutes les valeurs entre 40° et 90°; un mouvement interne doit se produire à cause de cette inégalité, et les particules d'une espèce doivent pénétrer parmi les particules de l'autre espèce (. . .). Cette dernière représentation permet d'expliquer plus clairement pourquoi un gaz offre une résistance si puissante et durable à la pénétration d'un autre gaz" (Dalton J., *A New System of Chemical Philosophy*, 1808, réédition Peter Owen ed., London, 1965).

⁵On sait que cette hypothèse permet aussi d'interpréter la loi de Dalton des pressions partielles d'un mélange de gaz parfaits en équilibre thermodynamique.

un gaz en communication avec l'air atmosphérique à travers une substance poreuse, et à mesurer les "volumes équivalents de diffusion" des différents gaz. Trois faits démontrent que la diffusion a sa propre identité. Elle a lieu à pression constante. Elle n'est pas un écoulement des gaz en masse; elle met en jeu, non pas des masses sensibles, mais les particules ultimes des gaz. Enfin, la quantité d'air entrant dans le "tube à diffusion", en un temps donné, varie selon la nature du gaz contenu dans le tube; en d'autres termes, la vitesse du processus de diffusion n'est pas uniforme pour tous les gaz.

C'est en termes allusifs que Graham suspecte la vision daltonienne de la diffusion, dans sa publication de 1833. Mais il est parfaitement explicite quand il déclare, dans ses *Elements of Chemistry* (1842):

le processus de diffusion a lieu, dans les différents gaz, avec des degrés de rapidité différents . . . si l'air se précipitait dans un vide dans tous les cas, pourquoi n'entrerait-il pas toujours avec la même vitesse (dans le tube à diffusion)? Pour expliquer tous les phénomènes observés dans la diffusion, il faut donc supposer quelque chose de plus que les gaz sont des vides pour les autres gaz [6].

Mais Graham ne critique pas seulement le mécanisme daltonien de la diffusion, il va jusqu'à refuser d'attribuer, à l'atome de Dalton, un rôle dans ce phénomène.

2.2. L'atomisme empirique de Graham

Dès ses premiers travaux, Graham utilise le concept de particule ultime. Expérimentant sur un mélange de gaz soumis à diffusion dans l'air, il constate que ce n'est pas le mélange qui diffuse, mais chaque gaz individuellement, avec sa propre diffusibilité, et il conclut:

Mes expériences sur la diffusion des mélanges de gaz, publiées dans *Quarterly Journal of Science* (Septembre 1829), fournissent la première démonstration du fait que la diffusion a lieu entre les particules ultimes des gaz (ultimate particles), et non entre des masses sensibles . . . [4].

Mais la particule ultime de Graham n'est pas l'atome de Dalton. La singulière constatation de Doebereiner (1823), selon laquelle l'hydrogène est le seul gaz à pouvoir s'échapper par une fissure extrêmement petite pratiquée dans la paroi d'un vase, a été anéantie par la loi de la diffusion. Dès lors, Graham se sent autorisé à suspecter l'explication donnée par Doebereiner — les "atomes" d'hydrogène sont plus petits que ceux des autres gaz — qui s'était appuyé sur la vision daltonienne de l'atome, noyau solide, ayant une figure géométrique régulière, entouré d'une atmosphère

de chaleur à peu près sphérique.⁶ ". . . nous n'avons aucune raison de supposer que les particules d'hydrogène sont plus petites que celles des autres gaz" [4], affirme Graham en oubliant l'atome solide de Dalton et en définissant la particule par son volume.

La particule ultime de Graham est synonyme de volume infiniment petit. Ainsi l'énoncé de la loi de la diffusion stipule que la diffusion d'un gaz dans un autre gaz s'effectue "par échange des positions occupées par des volumes infiniment petits de ces gaz" [4]. En mesurant "les volumes équivalents de diffusion" des différents gaz, on peut accéder aux volumes relatifs de leurs particules. Un second paramètre est nécessaire à la caractérisation de la particule ultime, sa densité. Graham identifie la densité de la particule à la densité usuelle du gaz.

Découpée dans le volume de gaz, la cellule infiniment petite en est un "modèle réduit": la particule de gaz est le gaz lui-même, avec ses propriétés. Mais Graham ne précise, ni la limite du découpage, ni le contenu matériel du volume élémentaire. Il ne nous fait pas pénétrer à l'intérieur de sa particule pour en examiner les caractéristiques physiques; il ne cherche pas, *a fortiori*, à saisir un atome absolu, dernier stade de division de la matière que l'esprit puisse concevoir, mais seulement la plus petite partie de gaz impliquée dans le phénomène de diffusion.⁷ Distincte de l'atome chimique de Dalton, la particule de Graham s'en rapproche pourtant par l'empirisme qui préside à sa conception. Comme l'atome

⁶Doebereiner écrit: "Il est très probable que ce phénomène est dû à l'action capillaire de la fissure; mais on peut se demander: pourquoi est-ce l'hydrogène seul et aucun autre gaz, qui est soumis à cette action? Pour répondre à cette question, on doit supposer que tous les gaz sont composés d'atomes solides et différents en grandeur, enveloppés d'atmosphères de chaleur également différentes; que l'atome d'hydrogène a le plus petit volume, mais une atmosphère de chaleur beaucoup plus grande que celle des autres gaz, et que l'hydrogène seulement, à cause de l'extrême petitesse de ses atomes, peut être attiré et s'échapper par les fissures" (Doebereiner J. W.; "Sur l'action capillaire des fissures, etc . . .", *Ann. Chimie Physique* **24**, 332-34, 1823).

⁷Par ces caractères l'atomisme de Graham s'apparente à l'atomisme chimique. Rappelons qu'on peut séparer les idées atomistiques en deux ensembles distincts, l'atomisme chimique et l'atomisme physique, comme le fait par exemple A. J. Rocke: "Il y avait deux types d'atomisme au 19^e siècle: la théorie atomique chimique, universellement acceptée, le plus souvent implicitement, qui formait la base conceptuelle pour la détermination des poids relatifs des éléments et des formules moléculaires, et la théorie atomique physique, très controversée, qui faisait connaître la nature mécanique intime des substances. Les deux types de théories étaient étroitement reliées. Dans son *New System of Chemical Philosophy*, Dalton exposait et soutenait les deux théories à la fois. Durant tout le 19^e siècle, l'évidence de leur identité s'accrut graduellement, jusqu'à leur ultime unification dans les premières années de notre siècle. Cependant, malgré l'évidence croissante de leur identité, la première théorie était aussi fermement acceptée pour son utilité chimique que la seconde était rejetée pour son manque de preuve physique décisive. Malheureusement, peu de scientifiques faisaient une distinction entre les deux théories, et par conséquent toute attaque contre l'atomisme physique se répercutait, par association, sur la valeur scientifique de l'atomisme chimique" (Rocke A. J., *Atoms and equivalents: the early development of the chemical atomic theory*, *Hist. Stud. Phys. Sci* **9**, 225-63, 1978).

chimique — la plus petite particule chimiquement indivisible, susceptible d'entrer dans des combinaisons — s'appuie sur la loi des proportions définies, la particule de la diffusion est un objet ancré dans la loi de la diffusion (c'est pourquoi Graham considère sa particule, non comme une hypothèse, mais comme la simple description des apparences). Les vues atomistiques de Graham, qui ressortent de son article de 1833, consistent donc essentiellement dans le morcellement du gaz en de multiples coupures "pleines" (atome solide et vide sont des notions étrangères à Graham) et dans l'inscription de la loi de la diffusion dans les particules mêmes. Considérant la particule comme unité logique au lieu de la considérer comme unité matérielle, Graham évite la voie substantialiste dans laquelle s'est dirigé Dalton, dont "l'atomisme réaliste" l'a conduit à attribuer toutes sortes de propriétés physiques à la substance hypothétique de l'atome.

Pour Graham le volume de la particule est le concept essentiel, non le poids ou la masse, comme le pensait Dalton, dans la tradition newtonienne. Comme les autres chimistes et physiciens de cette époque, Graham est néanmoins confronté au problème de la relation entre données volumétriques et données pondérales. On connaît notamment les difficultés rencontrées par J. J. Berzelius (1779–1848) pour faire partager sa "théorie des volumes" et sa vision unitaire, dont le défaut est de concilier trop superficiellement les notions d' "atome" et de "volume".⁸ Dans le contexte des idées atomistiques encore mal assurées de cette époque, la loi de Graham, qui relie le volume et la densité de la "particule", a pu être considérée comme une solution originale à ce problème.

Dans la représentation de Graham, les particules des différents corps simples ont des volumes différents. L'énoncé même de la loi de la diffusion souligne que les particules "ne sont pas nécessairement d'égale grandeur". Cette affirmation contredit manifestement l'hypothèse émise par Avogadro (1776–1856) en 1811, mais Graham ne s'en soucie pas: on sait en effet que l'hypothèse d'Avogadro reste relativement ignorée pendant la première

⁸Berzelius affirme qu' "il n'y a pas de différence entre la théorie des atomes et celle des volumes, si ce n'est que l'une représente les corps à l'état solide, et l'autre à l'état gazeux. Il est clair que ce qui est appelé un 'atome' dans l'une des théories, est un 'volume' dans l'autre théorie" (Berzelius J. J., *Ann. Philosophy*, 2, 1813). "Plusieurs savants ont élevé des doutes sur l'identité des atomes et des volumes; mais comme les deux théories ne sont que des manières de se représenter les éléments qui se combinent, afin de mieux comprendre les phénomènes, et que l'on n'a pas la prétention d'exposer ce qui se passe réellement dans la nature, elles sont bonnes si elles donnent les plus simples explications" (Berzelius J. J., *Essai sur la théorie des proportions chimiques et sur l'influence chimique de l'électricité*, 1818, trad. Paris, 1819).

⁹Suivant l'hypothèse d'Avogadro, des volumes égaux de différents gaz, pris dans les mêmes conditions de température et de pression, contiennent le même nombre de molécules. Cette hypothèse, émise par

moitié du 19^{ème} siècle.⁹ Il est intéressant de rappeler que, sur ce problème, Dalton a été amené à prendre des positions différentes selon les circonstances. Tous les gaz contiennent le même nombre d'atomes dans le même volume, affirme-t-il en 1801. Pourtant, dès la fin de 1805, il rejette cette hypothèse. Et quand Berzelius, en 1813, prétend que tous les atomes sont sphériques et de même grosseur — hypothèse opérationnellement identique à celle d'Avogadro — Dalton réplique: "les atomes sont de grosseurs inégales, et la grosseur peut être proportionnelle au poids, ou autrement" [7]. Mais Dalton changera encore d'opinion: selon A. J. Rocke, "Dalton n'était nullement dogmatique sur cette question, oscillant à plusieurs reprises entre l'acceptation et le rejet (de son hypothèse première) de 1801 à 1842" [8]. Contrairement à celle de Dalton, la vision de Graham ne peut accepter aucune conciliation avec l'hypothèse d'Avogadro, sans perdre son identité. Car l'idée que les particules ultimes occupent des volumes inégaux touche au fondement même de son atomisme.¹⁰

La particule de Graham n'est pas l'atome de Dalton, et pourtant Graham ne rejette pas en bloc l'atomisme daltonien, il en limite seulement l'application au domaine des combinaisons chimiques pondérales: "Cette théorie est adoptée pour son utilité, et en même temps parce qu'elle est une représentation hautement probable des lois de combinaisons" [6]. Graham ne cherche pas à concilier sa propre particule avec l'"atome" de Dalton ou avec le "volume" de Berzelius, du moment que ces instruments opèrent dans des champs différents. Il est inutile, du moins dans la première phase de la recherche, de tenter de réduire à un terme unique — la Particule Ultime — des concepts qui, dans leur domaine respectif, fonctionnent bien, se montrent féconds. L'article de 1833 ne laisse paraître aucun indice permettant de penser que Graham envisage une telle tentative. D'ailleurs, on ne doit pas sous-estimer le changement important d'attitude intellectuelle que va nécessiter, pour les scientifiques de cette époque, l'assimilation du concept essentiel de l'atomisme, celui de Particule Ultime: il est difficile de concevoir que ce sont les mêmes particules qui sont impliquées dans les combinaisons chimiques des corps gazeux et des corps denses, plus difficile encore d'admettre que ce sont les mêmes particules qui jouent un rôle dans les processus physiques et dans les combinaisons chimiques.

Avogadro dès 1811, ne s'impose pas avant 1860, quand Cannizzaro rappelle les travaux d'Avogadro au Congrès de Karlsruhe. Plusieurs historiens ont cherché à expliquer pourquoi l'hypothèse d'Avogadro est négligée pendant toute la première moitié du 19^{ème} siècle; sur ce sujet, voir par exemple: Fisher N., Avogadro, the chemists and historians of chemistry, *Hist. Sci.* **20**, Part 1, 77-102; Part 2, 212-31 (1982).

¹⁰Tous les écrits de Graham ignorent ou écartent l'idée que les "volumes équivalents de diffusion" des différents gaz puissent être constitués de particules en nombres différents. C'est pourquoi nous pouvons considérer les "volumes" de Graham comme synonymes d'"équivalents de diffusion", à la manière des "atomes" chimiques de Dalton qui, ayant des poids différents pour les différents types de matière, sont synonymes d'"équivalents chimiques".

Quand Graham déclare que la loi de la diffusion "n'est certainement pas expliquée par la philosophie corpusculaire d'aujourd'hui" [4], il sous-entend que l'"atome" de Dalton et le "volume" de Berzelius sont incapables d'expliquer le phénomène physique de la diffusion, que la particule qui joue un rôle dans la diffusion n'est pas la particule des combinaisons chimiques. La particule de Graham n'est pas une simple "hypothèse utile", elle a une existence "phénoménale", prouvée par l'expérience du "tube à diffusion" qui la rend accessible à nos sens. Mais cette particule n'a pas d'existence en soi, "nouménale", indépendante du processus de diffusion, antérieure à lui; la particule de Graham est la particule-de-la-diffusion, la particule impliquée dans le processus de diffusion; le morcellement de la matière continue en particules est inhérent au processus de diffusion lui-même. Ainsi le concept de particule se trouve en parfaite adéquation avec la pratique expérimentale de la diffusion gazeuse, et l'atomisme de Graham n'apparaît pas comme une hypothèse *a priori*: "La loi à laquelle nous sommes arrivés . . . est simplement une description des apparences et n'implique, je crois, aucune hypothèse . . ." [4].

Graham prétend fonder son concept de particule sur une base expérimentale. Mais il semble ignorer que ce concept repose aussi sur une idée préalable implicite, sur l'image mentale de la diffusion considérée comme un processus d'échange, particule par particule, entre deux gaz.

2.3. La représentation de la diffusion gazeuse chez Graham

2.3.1. La diffusion conçue comme un échange de particules entre deux gaz: fécondité d'une idée erronée

Dans le phénomène de diffusion gazeuse, tel que le conçoit Graham, sont impliqués obligatoirement deux gaz. On trahirait sa pensée si l'on disait qu'il étudie la diffusion de l'hydrogène à travers la substance poreuse du "tube à diffusion": la diffusion de Graham est la diffusion (mutuelle) de l'hydrogène et de l'air, conçue comme un échange de leurs particules. L'idée d'échange est, du reste, contenue explicitement dans l'énoncé de la loi de la diffusion. Le mécanisme de diffusion-échange est bien illustré par l'exemple suivant:

. . . si la substance poreuse est saturée d'humidité . . ., l'hydrogène, en traversant les pores, se sert de cette humidité, l'amenant à se vaporiser, et échangeant des particules avec elle au lieu d'en échanger avec l'air. L'hydrogène qui s'échappe de cette manière ne sera pas remplacé par de l'air, la quantité d'air (dans le tube à diffusion) est donc diminuée [4].

La représentation de Graham n'a évidemment aucun rapport avec celle de Dalton, qui attribue la diffusibilité d'un gaz au seul pouvoir répulsif de ses

atomes. Elle ne semble pas annoncer non plus la théorie cinétique des gaz, qui considère la mobilité comme une propriété première, essentielle, de chaque particule.

Par deux fois, le modèle original imaginé par Graham va montrer sa fécondité. Après avoir établi, en 1833, la première loi de la diffusion gazeuse, Graham est le premier à affirmer, en 1846, que la diffusion est un phénomène de nature essentiellement distincte de l' "effusion" — nom qu'il donne au phénomène d'échappement d'un gaz dans un vide par une petite ouverture percée dans une paroi mince — et ce, bien que la diffusion et l'effusion suivent des lois mathématiquement identiques [9]. Pour Graham, la diffusion est un échange de particules à pression constante, alors que l'effusion est un effet de la pression (ou plus précisément, un effet de la différence de pression entre le gaz et le vide). En réalité, les phénomènes de diffusion et d'effusion se révéleront distincts, mais pour d'autres raisons que celles imaginées par Graham. Avec l'essor de la théorie cinétique des gaz, en effet, le modèle de diffusion-échange apparaîtra comme un simple moyen heuristique, et non comme une schématisation pertinente de la structure intime du gaz et du mécanisme de la diffusion.¹¹

Certes, après 1860, lorsqu'il réexamine ses travaux sur la diffusion gazeuse, Graham abandonne l'idée de diffusion-échange et la remplace par l'idée de diffusion-mouvement moléculaire propre, hypothèse fondamentale de la théorie cinétique des gaz que viennent de publier Clausius [10] et Maxwell [11]. Mais, s'il se décide enfin à admettre au rang de phénomène de diffusion celui qu'il nomme désormais "diffusion simple", c'est-à-dire le passage d'un gaz dans un vide à travers une paroi poreuse, qui "semble être la manifestation la plus simple possible du mouvement

¹¹E. A. Mason met bien en relief cette contribution majeure de Graham, la distinction entre les phénomènes de diffusion et d'effusion des gaz (Mason E. A. and Kronstadt B., *Graham's laws diffusion and effusion*, *J. Chem. Ed.* **44**, 740-44, 1967; Mason E. A. and Wright P. G., *Graham's Laws*, *Contemp. Phys.* **12**, 2, 179-86, 1971). Il souligne que les deux lois de Graham — représentées par la même équation algébrique, bien que les mécanismes moléculaires des deux phénomènes soient fondamentalement différents — ont été longtemps, sinon confondues, du moins présentées de manière incomplète ou inexacte dans les manuels. On trouve chez Mason l'interprétation actuelle de ces lois, en termes accessibles aux non-spécialistes de la théorie cinétique des gaz. Cette théorie suppose que chaque molécule a un mouvement propre et qu'elle peut subir des collisions instantanées. Dans l'effusion il n'y a presque pas de collisions mutuelles des molécules durant leur passage à travers le petit orifice percé dans la paroi mince. A l'inverse la loi de la diffusion n'est satisfaite que si les collisions subies par les molécules dans la substance poreuse du "tube à diffusion" sont principalement des collisions mutuelles, et non des collisions contre les parois des pores (pour que cette condition soit réalisée, il faut que les pores soient suffisamment larges). Ainsi la théorie cinétique des gaz a permis de préciser le domaine de validité des lois de Graham (sur ce sujet voir aussi: A. D. Kirk, *The range of validity of Graham's Law*, *J. Chem. Ed.* **44**, 745-50, 1967). Comme exemple d'application actuelle des recherches de Graham, on peut citer la technique dite de "diffusion gazeuse", utilisée pour "enrichir" l'uranium (séparer ses isotopes), et qui obéit, en première approximation, à la loi de la diffusion.

moléculaire ou diffusif des gaz" [12], il éprouve encore le besoin d'ajouter que "le dernier cas (la diffusion simple) peut être assimilé au premier (la diffusion double ou mutuelle) si on suppose que le vide représente un gaz infiniment léger" [12]. Ce commentaire surprenant nous semble révélateur de l'attachement de Graham à l'idée d'échange. La résistance que cette idée tente d'opposer à l'hypothèse cinétique nouvelle est le signe du rôle essentiel qu'elle a joué dans sa représentation.

Le modèle de diffusion-échange nous paraît fondé sur l'analogie, ou ressemblance partielle, de la diffusion avec un processus chimique. Les idées de Graham portent en effet l'empreinte d'une certaine tradition chimique.

2.3.2. La diffusion conçue sur le mode d'un processus chimique

La loi de la diffusion relie les diffusibilités des différents gaz à leurs densités. Mais, dans la vision de Graham, cette loi n'exprime pas une relation de causalité. Contrairement à l'effusion, la diffusion n'est pas produite par la densité, elle n'est pas un effet de la pression. La diffusion est un processus d'échange, particule par particule. Le principe moteur de la diffusion a son siège dans les particules. La nature de ce principe ne nous est pas dévoilée. Mais l'idée d'échange, particule par particule, qui évoque la combinaison chimique, atome par atome, paraît tellement essentielle à Graham que nous pouvons raisonnablement penser qu'il conçoit la diffusion à l'image d'un processus chimique.¹²

Vue sous cet angle, la démarche de Graham s'éclaire d'un jour nouveau. Graham "découvre" la loi de la diffusion en cherchant une loi analogue à la loi chimique des "proportions fixes". Et la loi de la diffusion donne la possibilité de déterminer les volumes des particules de Graham, de la même manière que la loi des combinaisons chimiques pondérales permet de connaître les poids des atomes de Dalton.

¹²Plus généralement, il semble que le chimiste Graham applique les images mentales, les principes et les méthodes de la Chimie, en transfère les modes de raisonnement, à un champ de phénomènes plus large que le champ délimité de nos jours. Au début de sa carrière, Graham ne considérait-il pas l'absorption des gaz par les liquides comme un processus chimique, se présentant comme le défenseur de la théorie de l'affinité chimique de Berthollet face à la théorie mécanique de Dalton: "On peut affirmer en conclusion . . . que, lorsque les gaz paraissent être absorbés par les liquides, ils sont simplement réduits à cette forme liquide inélastique, qu'ils pourraient être forcés de prendre d'autres manières (par le froid ou la pression); que leur détention dans le liquide absorbant est due à cette affinité mutuelle entre liquides, qui est si commune. L'affinité qui est la cause de la miscibilité des liquides, affecte le volume ou la densité du mélange, et affaiblit souvent la volatilité du liquide le plus facilement vaporisable. De cette manière, les phénomènes d'absorption des gaz sont admis dans la même classe que les phénomènes de miscibilité des liquides" (Graham T., *On the absorption of gases by liquids*, *Ann. Philosophy* **12**, 69-74, 1826).

C'est aussi parce que Graham imagine la diffusion sur le mode d'une combinaison chimique qu'il manifeste son étonnement devant l' "observation supplémentaire" qu'il fait sur la diffusion: "il est curieux que le mélange ait lieu plus rapidement pour certains gaz que pour d'autres, bien que toujours en conformité avec la loi de la diffusion" [4]. Cette observation, d'abord secondaire, devient capitale quand Graham réalise que les vitesses de diffusion sont entre elles comme les volumes diffusés, c'est-à-dire inversement proportionnelles aux racines carrées des densités. Notons au passage que la signification première du concept de vitesse de diffusion chez Graham est celle du concept de vitesse chimique — la vitesse de diffusion est l'inverse du temps nécessaire à la diffusion d'une certaine quantité de gaz — et qu'elle est sans rapport avec le concept de vitesse mécanique. Ce nouveau fait heurte les idées préalables de Graham: le chimiste, pour qui l'affinité entre deux corps est spécifique de ces corps, conçoit aisément que le processus de diffusion n'avance pas à vitesse uniforme pour tous les gaz; dans une combinaison chimique, il n'y a pas de rapport entre les quantités de substances entrant en réaction, et les vitesses de réaction; ce qui est donc inconcevable, c'est que les vitesses de diffusion soient entre elles comme les volumes diffusés, et ne dépendent que des densités.¹³

Si la loi de la diffusion "n'est certainement pas expliquée par la philosophie corpusculaire d'aujourd'hui" [4], elle ne l'est donc pas davantage par l'affinité chimique. L'analogie de la diffusion avec un processus chimique s'est avérée féconde au cours de l'élaboration de la loi, mais il ne faut pas en conclure pour autant que la diffusion est un processus chimique. Graham laisse entendre au chimiste que la diffusion gazeuse ne peut s'expliquer qu'au prix d'une révision de ses conceptions. Au nombre des paramètres fondamentaux doit figurer dorénavant la densité. Et le principe moteur de la diffusion doit être conçu selon un modèle différent du modèle newtonien de force d'affinité. L'étude de la diffusion liquide sera l'occasion, pour Graham, d'examiner plus à fond cette question.

3. L'ANALOGIE ENTRE LA DIFFUSION LIQUIDE ET LA DIFFUSION GAZEUSE (1850)

3.1. Le problème de Graham

Dans la première moitié du 19^{ème} siècle, la diffusion liquide n'est pas

¹³Il est significatif que Graham énonce la loi de la diffusion gazeuse, d'abord (1833) en termes de "volumes équivalents de diffusion" de deux gaz G_1 et G_2 , $V_1/V_2 = (d_2/d_1)^{1/2}$, et plus tard (vers 1845-50) en termes de leurs vitesses relatives de diffusion, $v_1/v_2 = (d_2/d_1)^{1/2}$: ses conceptions de chimiste l'obligent à distinguer *a priori* ces deux notions, distinction que ne fait pas la théorie mécanique de T. S. Thomson [5]. Rappelons, pour mémoire, l'énoncé de la loi de l'effusion (1846), $v_{\text{ef.1}}/v_{\text{ef.2}} = (d_2/d_1)^{1/2}$, où la vitesse d'effusion est la quantité de gaz qui s'échappe par unité de temps.

l'objet d'études spécifiques. C. L. Berthollet (1748–1822) a bien jeté les bases d'une explication quantitative de ce phénomène en termes d'affinité chimique, mais ses propositions ne sont pas suivies [13]. A partir de 1825, époque des premiers travaux du physiologiste H. Dutrochet (1776–1847), l'histoire de la diffusion liquide est étroitement liée à celle de l'osmose à travers les membranes et les cloisons poreuses [14]. C'est à Graham qu'appartient le mérite de relancer des recherches spécifiques sur la diffusion liquide et de proposer, pour la première fois en 1850, une loi quantitative décrivant ce phénomène [15].

Graham constate que les différents corps (par exemple les sels) dissous dans un même solvant (par exemple l'eau) ont des vitesses de diffusion différentes. Il prévoit que le chimiste pourra tirer parti de ce phénomène, qui permet la séparation et l'analyse des corps. Il s'emploie donc à dresser un tableau comparatif de leurs diffusibilités, et à condenser ce tableau sous forme d'une loi mathématique. Mais il y a plus: Graham prévoit que sa loi pourra servir à déterminer les caractéristiques "moléculaires" des corps en solution. L'enjeu d'une telle entreprise est d'importance: à cette époque, en effet, on n'a aucun moyen de connaître les poids "moléculaires" des corps dissous.

La très forte présomption d'une analogie entre la diffusion liquide et la diffusion gazeuse conduit Graham à transférer sa loi de la diffusion gazeuse à la diffusion liquide. Il établit ainsi une relation entre les vitesses de diffusion des différents corps dissous et les "densités" de leurs "molécules". Toutefois, ce transfert soulève deux difficultés majeures.

L'une vient de la forme mathématique de la loi de la diffusion, qui exige de s'affranchir du concept de force: c'est aller à l'encontre de l'idée, communément admise, que la force responsable de la diffusion liquide est une force attractive, dont la grandeur varie d'un corps à l'autre. Graham ne rejette pas explicitement cette opinion commune. Mais, à la question liminaire: ". . . on peut se demander s'il n'y a pas une relation entre les degrés d'intensité de l'attraction du solvant et les différences de diffusibilité (des sels), si la rapidité de la diffusion n'est pas une mesure de la force d'attraction" [15], il apportera tacitement une réponse négative. Si l'idée d'une échelle d'intensités de la force attractive va de soi chez un chimiste newtonien, pour qui la force d'affinité est spécifique des corps en présence, elle ne peut, par contre, entrer dans le cadre des idées de Graham sur la diffusion. En effet, soutenir à la fois que les vitesses de diffusion des gaz sont liées seulement à leurs densités (loi de la diffusion gazeuse) et que les vitesses de diffusion des sels mesurent les degrés d'attraction de l'eau sur ces sels, c'est faire nécessairement une distinction entre les processus de diffusion liquide et de diffusion gazeuse. Or la caractéristique essentielle

et la plus évidente des travaux de Graham sur les liquides, c'est d'être sous-tendus par l'idée maîtresse d'une analogie entre les diffusions liquide et gazeuse. Pour pouvoir concilier cette idée avec celle d'une attraction entre le sel et l'eau, Graham est conduit à proposer, à la place d'une échelle d'intensités de la force attractive, une échelle des "densités" des sels en solution, analogue à l'échelle des densités des gaz. Mais alors surgit une autre difficulté: en introduisant le concept de "densité" d'un corps dissous — distinct du concept usuel de densité d'une solution — Graham se heurte au problème très controversé de la constitution moléculaire d'une solution.

Ainsi, pour résoudre les deux difficultés causées par l'extension, aux liquides, du champ d'application de sa loi, Graham doit se forger de nouveaux instruments conceptuels: "force diffusive", "densité", "molécule". L'analyse de sa conceptualisation atomiste de la diffusion liquide va nous renseigner sur sa méthodologie pragmatique et les relations qu'elle entretient avec son système de représentations.

3.2. Le concept de "force diffusive"

Graham s'inspire des idées contemporaines sur la nature de la force responsable de la diffusion gazeuse ou liquide, et les adapte à son programme de recherche. Rappelons brièvement ces idées, avant d'en montrer les ajustements (ou même les distorsions) opérés par Graham.

Vers 1850, deux sortes d'hypothèses, également soutenables, sont invoquées pour expliquer la diffusion gazeuse. Dans l'une, l'hypothèse répulsive de Dalton évoquée plus haut, la diffusibilité d'un gaz est rapportée immédiatement à son élasticité: les particules d'un gaz sont propulsées parmi les particules d'un autre gaz avec le même élan que dans le vide. Dans l'autre, on admet une attraction réciproque entre les particules des deux gaz. Un exemple d'hypothèse attractive est celle de T. S. Thomson [16]. Reconsidérant sa première explication de la diffusion gazeuse [5], Thomson renonce à l'"hypothèse répulsive" de Dalton comme seule valable et propose sa propre "hypothèse attractive".¹⁴

¹⁴T. S. Thomson écrit: "Je suis enclin à attribuer la diffusion à une force attractive d'un caractère particulier; d'un certain point de vue, c'est une force chimique, parce qu'elle existe seulement entre les particules de gaz différents; d'un autre point de vue, c'est une force mécanique, parce qu'elle obéit à une loi mécanique, la loi de la diffusion, établie par Graham. L'atmosphère de chaleur entourant une particule d'oxygène est autant répulsive envers l'atmosphère de chaleur entourant une particule d'hydrogène qu'elle est répulsive envers l'atmosphère de chaleur entourant une autre particule d'oxygène; mais, à côté de cette atmosphère, il y a un commencement d'attraction chimique de l'oxygène pour l'hydrogène, pas suffisamment intense pour déterminer une combinaison directe et la formation d'eau, mais toutefois suffisante pour entraîner la diffusion graduelle des particules d'oxygène parmi les particules d'hydrogène, et vice versa".

Graham fait passer Thomson pour un partisan décidé de "la théorie attractive" de la diffusion gazeuse (et, de plus, donne à penser que cette théorie est unique):

Une nette préférence a été accordée par M. Thomson à la théorie attractive de la diffusion, [par rapport à la théorie répulsive de Dalton selon laquelle] les gaz sont des vides pour tous les autres gaz. (. . .) C'est une attraction résidant à la surface des molécules gazeuses. Elle a la même intensité pour tous les gaz, par conséquent son effet, qui est d'amener les gaz à se mélanger, dépend du poids des molécules de gaz qu'elle a à déplacer; et la relation entre la vitesse de diffusion d'un gaz et sa densité sera la même dans cette hypothèse et dans l'autre (celle de Dalton) [15].

Or Thomson ne paraît pas avoir adopté une position aussi catégorique. Il ne rejette pas l'idée d'affinité chimique dans la diffusion gazeuse, ne tranche pas entre l' "hypothèse répulsive" de Dalton et sa propre "hypothèse attractive" (aucun choix décisif n'est possible, dit-il, puisque les deux hypothèses, en vertu du principe d'égalité de l'action et de la réaction, doivent nécessairement conduire à la même loi mathématique de la diffusion), enfin il ne fait pas mention de l'intensité de la force attractive. Graham nous présente donc une vue déformée (par distorsions, oublis, extrapolations) des idées de Thomson, donnant ainsi l'impression de vouloir avancer sa propre "hypothèse attractive".

Considérons maintenant les hypothèses sur la force responsable de la diffusion liquide. L'idée commune est celle d'une attraction, responsable à la fois de la dissolution du corps et de sa propagation dans le solvant. On rencontre toutefois des points de vue plus nuancés, notamment celui de Gay-Lussac [17], dont l'influence sur Graham nous semble aussi importante que celle de Thomson.

Gay-Lussac (1778–1850) étudie la dissolution des corps solides et liquides. Il ne nie pas l'existence d'une attraction entre le solvant et le sel tenu en solution, attraction qui varie selon la nature du sel dissous. Mais la température a une influence sensible sur la dissolution. Or les effets de l'affinité chimique sont indépendants de la température. Par conséquent cette affinité ne peut expliquer, à elle seule, la dissolution. Se libérant de la tradition newtonienne, et de l'autorité de son maître, Berthollet, qui expliquait tout phénomène en termes de forces d'interaction, Gay-Lussac accorde plus d'importance à la constitution moléculaire des corps (en particulier au nombre de leurs molécules). Il se forge une image de la dissolution saline, calquée sur celle de la vaporisation; l'analogie est fondée sur le fait expérimental que les phénomènes de dissolution et de

vaporisation sont, tous deux, soumis étroitement aux variations de température.¹⁵

Graham reconnaît, à juste titre, que Gay-Lussac a perçu avant lui une analogie entre la diffusion liquide et la diffusion gazeuse, mais il ajoute: "Les phénomènes de solubilité sont . . . considérés par ce fin philosophe comme radicalement différents de ceux de l'affinité chimique, et comme le résultat d'une attraction qui est de nature physique ou mécanique" [15]. Or ces propos ne peuvent être considérés, selon nous, comme une traduction fidèle de la pensée de Gay-Lussac. Graham déforme les vues de ce dernier, comme s'il cherchait à les accorder avec "la théorie attractive" de la diffusion gazeuse.

Pour que l'hypothèse attractive soit compatible avec sa proposition d'une nouvelle échelle des "densités" des corps en solution — remplaçant l'idée commune d'une échelle d'intensités de la force attractive — Graham doit supposer que l'attraction du solvant a la même intensité pour tous les corps. Or la vérité de cette supposition ne s'impose pas d'elle-même, tant s'en faut, et Graham s'emploie à la justifier. Il souligne d'abord que l'attraction est de nature physique, radicalement distincte de l'affinité chimique: "La force qui produit la solution (entre le sel et l'eau) diffère essentiellement de l'affinité chimique, puisqu'elle s'exerce entre des particules analogues, de préférence à des particules très différentes, et ressemble davantage, à cet égard, à l'attraction de cohésion" [6]. C'est une force physique spéciale ayant sa propre identité, différente en tout cas de l'attraction newtonienne entre les masses. La référence de Graham aux idées de Thomson et de Gay-Lussac témoigne aussi de son souci de justification. On comprend maintenant pourquoi les vues de ces deux auteurs apparaissent déformées dans la perspective de Graham: l'analogie qu'il perçoit entre la diffusion liquide et la diffusion gazeuse l'oblige à un ajustement réciproque de leurs idées, dans l'intention d'avancer sa propre hypothèse attractive, de construire son propre concept de "force diffusive".

Mais l'hypothèse d'une force attractive, entièrement responsable de la diffusion, n'est pas la seule option que Graham nous propose. On peut aussi concevoir un partage des rôles entre une force attractive et une force

¹⁵Gay-Lussac estime qu' ". . . il serait difficile de ne pas admettre que dans la dissolution, comme dans la vaporisation, le produit est essentiellement limité, à chaque degré de température, par le nombre de molécules pouvant exister dans une portion donnée du dissolvant . . . leur différence essentielle consiste en ce que les molécules gazeuses n'ont pas besoin d'un dissolvant pour se soutenir dans un espace donné; leur force répulsive suffit à cette fin. Au contraire, dans la dissolution d'un corps solide ou liquide, les molécules ne pourraient se soutenir dans l'espace si elles n'étaient réunies par affinité aux molécules du dissolvant. Cette condition remplie, la dissolution suit sa marche particulière, en obéissant à la température, comme chaque vapeur en a aussi une qui lui est propre".

répulsive: la force attractive produirait la solution et maintiendrait les particules de sel en suspension dans le solvant, la force répulsive entre les particules de même espèce serait seule responsable de la diffusion. Cette représentation — plus proche de celle de Gay-Lussac — paraît être envisagée aussi par Graham.¹⁶

On voit donc que Graham, vers 1850, n'a pas arrêté un choix clair et définitif sur la nature, attractive ou répulsive, de la force responsable de la diffusion liquide. Il ne prend pas parti ouvertement sur cette question, qui ne semble pas être, pour lui, d'une importance capitale. La "force diffusive", instrument nécessaire à sa construction, n'est qu'un intermédiaire provisoire. Il est significatif que Graham n'en fasse plus mention dans la conclusion de son article de 1850, et privilégie les concepts opératoires de "densité" et de "molécule". L'atomisme de Graham ne repose pas sur le concept de "force", l'utilisation de ce dernier ne ruine pas la conception de la "molécule" comme véritable moyen d'explication.

3.3. Le concept de "molécule"

On s'est longtemps imaginé que, dans la diffusion d'un sel dans l'eau, c'est la solution qui se propage, non le sel; ou, en d'autres termes, que la force motrice de la diffusion agit sur la solution en tant que telle, et non sur des molécules d'eau et de sel pouvant se mouvoir séparément. Entre 1840 et 1850, cette opinion commune est sérieusement mise en cause [18]. Dans la nouvelle représentation les molécules constituantes de solvant et de corps dissous conservent leur individualité. Dès lors, les concepts de volume et de densité, qui étaient bien adaptés à la caractérisation des "particules de solution", deviennent inopérants: on les remplace par le poids et la concentration du corps dissous, et on tente de préciser le concept de molécule.¹⁷

¹⁶Il y fait encore allusion dans un article qu'il publie quelques années plus tard: "On parvient aisément à déposer à la surface d'une dissolution saline, placée au fond d'un verre, une couche d'eau pure, et à éviter à peu près entièrement le mélange des deux liquides. Mais, le contact une fois établi, il se développe une force qui tend à faire monter le sel au sein de l'eau, à le disperser et à produire finalement un mélange uniforme. Les molécules de sel, quand elles sont en solution, sont à l'état liquide (have the liquid condition), comme les molécules d'eau, et dans l'expérience précédente, où deux liquides différents sont en contact et diffusent l'un dans l'autre, nous avons les molécules d'un liquide qui se repoussent (the molecules of a liquid being self-repellent), ou sont soumises à une force du même genre, mais d'une intensité moindre, que celle qui donne aux gaz leur élasticité et leur diffusibilité" (Graham T., On osmotic force, *Phil. Trans.* **144**, 177-228, 1854; traduction française par C. Drion, *Ann. Chimie Physique* **45**, 5-90, 1855).

¹⁷On trouve le premier énoncé d'une loi pondérale en 1849, un an seulement avant l'article de Graham, dans le travail de Ph. Jolly sur les mélanges de solutions à travers les membranes perméables (Ph. Jolly, *Experimental Untersuchungen über Endosmose*, (*Pogg.*) *Ann. Physik Chemie* **78**, 261-71, 1849).

Les recherches de Graham sur la diffusion liquide s'inscrivent dans cette nouvelle perspective. Graham profite d'une situation encore incertaine pour risquer sa propre définition de la "densité" et de la "molécule" d'un corps dissous. Sa méthode pragmatique a charge d'assurer le succès de l'entreprise. Elle utilise l'analogie en tant qu'hypothèse heuristique. Graham compare les temps nécessaires à la diffusion de poids égaux de différents sels et trouve que les carrés de ces "temps d'égalité de diffusion" sont entre eux comme des nombres entiers. De là, il conclut à une nouvelle échelle des "densités", les "densités" des corps en solution, analogue à l'échelle des densités des gaz et des vapeurs.¹⁸ Bien plus, la nouvelle échelle des "densités" serait le signe d'une nouvelle classe de "molécules", et la loi de la diffusion serait le moyen d'accéder, pour la première fois, aux poids moléculaires des corps en solution:

La diffusion liquide fournit les densités d'une nouvelle sorte de molécules . . . Dans la diffusion liquide, il semble que nous n'ayons plus affaire aux équivalents chimiques ou aux atomes de Dalton, mais à des agglomérats dont les poids sont même plus simplement reliés les uns aux autres. En utilisant encore les atomes chimiques, on peut supposer qu'ils peuvent se grouper en nombres tels qu'ils forment de nouvelles molécules, plus grosses, de même poids pour différentes substances, ou si ce n'est pas le même poids, de poids qui paraissent être en relation simple entre eux (sont entre eux comme des nombres entiers). C'est cette nouvelle classe de molécules qui semble jouer un rôle dans la solubilité et la diffusion liquide, et non les atomes des combinaisons chimiques [15].

Ces spéculations sur la constitution des "nouvelles molécules" peuvent nous surprendre.¹⁹ Remarquons toutefois qu'elles jouent seulement un rôle mineur dans la construction de Graham. La "molécule" de Graham, en effet, est définie par sa fonction, non par sa nature. C'est un instrument forgé spécialement pour remplir une fonction précise. Comme la "particule" de la diffusion gazeuse, la "molécule" impliquée dans la diffusion liquide n'est pas une entité matérielle ayant une existence en soi, indépendante du phénomène à expliquer.

¹⁸Pour comprendre que cet énoncé est calqué sur celui de la diffusion gazeuse, il faut remarquer que ce dernier a subi un changement notable: aux densités mesurées expérimentalement, celle de l'air étant prise pour unité (énoncé de 1833), Graham substitue des nombres entiers qui coïncident avec les poids des atomes de Dalton (énoncé de 1850), ce qui équivaut à reconnaître, du point de vue pratique, l'identité entre la "particule" de la diffusion gazeuse et l'atome des combinaisons chimiques. Dès lors la loi de la diffusion gazeuse s'énonce: les carrés des vitesses de diffusion (ou des "temps d'égalité de diffusion") des différents gaz sont entre eux comme des nombres entiers.

¹⁹Resituées dans le contexte des idées atomistiques de cette époque, les "nouvelles molécules" de Graham n'ont pas dû paraître étranges, du moins aux yeux des chimistes. On peut penser en effet que l'idée de "nouvelles molécules" est inspirée des travaux de J. B. Dumas (1800-1884) sur la constitution des vapeurs; dans ses *Elements of Chemistry* [6], Graham faisait mention de "l'hypothèse de Dumas, que les atomes chimiques de la même espèce peuvent se grouper, et former des atomes composés plus gros, ou molécules, ou se diviser en molécules plus petites . . . Mais (ajoutait-il) de telles vues sont entièrement

Si la particularité marquante de l'atomisme de Graham est son caractère opératoire, il n'en porte pas moins l'empreinte de certaines représentations du réel. On peut alors se demander si les succès que remporte cet atomisme sur le plan pratique, sont une garantie contre toute déficience du point de vue représentatif. En d'autres termes, la méthode expérimentale de Graham est-elle suffisamment sûre pour que l'on puisse considérer la valeur pratique de son atomisme comme un critère de vérité?

3.4. La "vérification par l'expérience"

A la lecture des articles de Graham on ne peut manquer d'être frappé par les liens étroits qui unissent sa conceptualisation atomiste de la diffusion et son expérimentation. Graham opère dans le seul plan du réel phénoménal, par ajustement réciproque de l'hypothèse et du "fait expérimental".

L'analogie que Graham établit entre la diffusion liquide et la diffusion gazeuse illustre bien l'adéquation parfaite entre ses procédés expérimentaux et ses schématisations. Graham conduit ses travaux avec l'idée (préconçue) que la diffusion liquide et la diffusion gazeuse sont des processus de même nature. Il se crée une représentation imagée de la diffusion gazeuse, et la transfère au processus de diffusion liquide. L'analogie perçue par Graham n'est pas seulement un guide utile, c'est une intime et forte présomption, que l'expérience confirme . . . et ne peut que confirmer. Car un "fait expérimental", comme la loi sur les "temps d'égale diffusion", est une idée autant qu'un fait constaté. Ce que nous propose Graham, c'est une reconstruction intellectuelle d'un fait expérimental à partir de l'idée que la diffusion liquide est analogue à la diffusion gazeuse:

L'analogie de la diffusion liquide avec la diffusion gazeuse et la vaporisation est confirmée pour chaque caractère que nous venons d'examiner. . . . Mais il reste encore à chercher si les diffusibilités des différents sels sont dans des proportions fixes, comme les vitesses de diffusion des gaz obéissent à des relations numériques simples, à partir desquelles on peut déduire leurs densités [15].

spéculatives". Ajoutons que, longtemps encore, les chimistes se demanderont si les corps gazeux et les corps denses sont constitués des mêmes molécules. Ainsi J. Lothar Meyer (1830-1895) écrit: "La grandeur des molécules d'une substance déterminée n'est pas nécessairement la même dans les trois états; il n'est même pas probable qu'il en soit ainsi. Au contraire, de nombreuses observations font supposer que très souvent les corps, à l'état gazeux, sont formés de molécules agrégées autrement qu'à l'état liquide et autrement encore qu'à l'état solide . . . nous ne sommes pas fondés à adopter pour une substance à l'état solide ou liquide le poids moléculaire trouvé pour cette substance à l'état gazeux. Mais, autant qu'on en peut juger par les observations faites jusqu'ici, le poids moléculaire dans les deux premiers cas n'est jamais moindre, mais au contraire généralement plus grand, que dans le dernier" (*Les théories modernes de la Chimie et leur application à la Mécanique chimique*, Vol. 1, traduction de A. Bloch sur la 5ème édition allemande, Paris, 1887).

Par une lecture subjective de ses résultats expérimentaux, Graham force le phénomène à entrer dans le cadre de ses idées, il l'ajuste aux conditions idéales prévues par l'hypothèse. La recherche systématique de la preuve expérimentale peut masquer, à première vue, ce qu'il y a d'illusoire dans la démarche de Graham. Toute supposition est aussitôt prouvée expérimentalement. L'hypothèse n'est pas pure spéculation, mais supposition, conjecture provisoire, directement vérifiable. La distance est courte entre l'expérience et la conjecture, si courte qu'il est parfois difficile de faire la distinction entre la supposition et le fait expérimentalement démontré. Et, de même que la loi de la diffusion gazeuse, conçue pourtant comme une loi régissant un échange de particules ultimes, est "une pure description des apparences, et n'implique, je crois, rien d'hypothétique" [4], la loi sur les "temps d'égal diffusion" tend à suggérer que les "nouvelles molécules" sont des êtres nécessaires, logiquement déduits de constatations objectives.

Mais la méthodologie de Graham n'est pas sans danger. Son incontestable fécondité technique n'est pas un critère de vérité suffisant. Cette méthode peut renforcer des idées préalables, des convictions premières erronées. On l'a bien vu pour la diffusion gazeuse, conçue, à tort, comme un échange de particules entre deux gaz. De même l'idée, pourtant utile en pratique, que l'analogie entre la diffusion liquide et la diffusion gazeuse peut être traduite en termes de "densité", se révélera fallacieuse.^{20,21}

Après avoir montré la tendance de Graham à construire l'expérience, il

²⁰Malgré ses succès incontestables l'atomisme pragmatique de Graham ne peut résister longtemps aux idées atomistiques fondées sur l'hypothèse d'Avogadro, bien acceptée après 1860. Grâce à l'émergence d'un nouvel outil conceptuel, la pression osmotique des corps en solution, Van't Hoff (1852-1911) peut consolider l'analogie entre l'état gazeux et l'état de dissolution, que Gay-Lussac et Graham ont perçue avant lui. La théorie des solutions de Van't Hoff (1885) affirme que la pression osmotique joue un rôle analogue à la pression gazeuse et que l'état moléculaire d'un corps en solution diluée est le même que l'état gazeux. Cette théorie, à caractère essentiellement physique, où les molécules agissent par leur nombre et non par leur nature, sera employée pour la détermination des poids moléculaires des corps dissous. A cet égard la théorie de Van't Hoff peut être considérée comme l'aboutissement du projet de Graham.

²¹Parallèlement aux recherches de Graham, et à celles des chimistes convaincus que la nature chimique des corps doit avoir une influence sur la marche de la diffusion, se développe un programme de recherche fondamentalement distinct, portant sur le seul aspect physique de la diffusion. L'équation de diffusion de Fick (1855) est obtenue dans le cadre de ce programme. A. Fick (1829-1901) procède, lui aussi, par analogie: "(Il) s'imposa à moi . . . une très intime présomption, confirmée par l'expérience . . . La propagation d'un corps dissous dans un solvant, quand elle a lieu spontanément sous l'influence exclusive des forces moléculaires, s'effectue selon la même loi que celle établie par Fourier pour la propagation de la chaleur dans un conducteur . . ." (Über Diffusion, (Pogg.) *Annl. Physik Chemie*, **94**, 59-86, 1855). La loi de Fick est loin d'entraîner l'adhésion de tous les chimistes. Graham, quant à lui, profite de la nouvelle situation pour réexaminer ses travaux sur la diffusion liquide et proposer d'autres méthodes de mesure de la diffusibilité (Liquid Diffusion applied to Analysis, *Phil. Trans.* **151**, 183-224, 1861). La théorie de Van't Hoff fournira l'occasion d'un accommodement entre les points de vue des chimistes et des physiciens.

nous faut examiner de plus près les représentations qu'il assigne au phénomène de diffusion.

3.5. Les types de représentations chez Graham

3.5.1. La représentation de la diffusion dans les cadres conventionnels de la Chimie et de la Mécanique

Nous avons mis en évidence le rôle important joué par l'analogie chimique dans l'élaboration de la loi de la diffusion gazeuse en 1833. Les images et les modes de raisonnement empruntés à la Chimie s'ordonnent, chez Graham, autour d'un schématisme spatial qui adhère fortement au réel et peut éventuellement servir de transition entre les perceptions sensibles et des représentations plus intellectualisées. On a un exemple d'une abstraction de ce genre dans le "phénomène élémentaire" de la diffusion, défini comme un échange de volumes ultimes entre deux gaz, qui est entièrement saisi dans le phénomène d'ensemble et en constitue, en quelque sorte, un "modèle réduit". Dans ces conditions, le premier énoncé mathématique de la loi de la diffusion, en 1833, en termes de volume et de densité, représente le phénomène aussi bien à l'échelle des particules qu'à l'échelle macroscopique et conserve une certaine ressemblance intuitive avec les formes de l'expérience sensible.

C'est à un travail d'abstraction du même ordre que se livre Graham en 1850 dans son interprétation de la diffusion liquide. Mais l'idée d'échange est maintenant oubliée, l'analogie chimique s'estompe et une représentation purement mécanique se fait jour: chaque "molécule", caractérisée par son poids, ou sa "densité", est soumise à une force motrice. Le glissement de sens du concept de vitesse de diffusion reflète bien ce changement d'attitude de Graham. Se présentant comme l'analogue de la vitesse chimique — la vitesse de diffusion est l'inverse du temps nécessaire à la diffusion d'une certaine quantité de sel — le concept de vitesse de diffusion semble fonctionner implicitement à la manière de la vitesse mécanique. Le fait par exemple que la diffusion liquide est un processus lent vis-à-vis de la diffusion gazeuse paraît susciter chez Graham l'interprétation mécanique suivante: comme il va de soi qu'une particule plus lourde se déplace plus lentement, on peut supposer que le poids des "molécules" de la diffusion liquide est bien supérieur au poids des "particules" de la diffusion gazeuse (les "molécules" pourraient être des agglomérats d'atomes chimiques, dit Graham).

Nous venons de constater que les démonstrations de Graham mettent en œuvre des instruments conceptuels provenant de deux registres différents, les uns sont empruntés à la Chimie et les autres à la Mécanique. Devant ces deux modes de raisonnement, souvent mêlés, l'un pouvant dissimuler

l'autre, on mesure la difficulté à saisir le cheminement de la pensée de Graham. Les hypothèses sur la nature de la force responsable de la diffusion en sont un exemple significatif. Nous avons déjà souligné que Graham ne leur accorde pas le rôle principal dans l'explication de la diffusion. Incontestablement, elles sont un guide utile pour parvenir à démontrer que la vitesse de diffusion est en rapport avec la "densité" des particules, et avec elle seule. Mais ces hypothèses disparaissent dès que le résultat est atteint: quand Graham tire ses conclusions sur la diffusion liquide, il ne mentionne même plus le concept de force.

Dès lors l'article de 1850 laisse le champ libre à diverses interrogations. Graham a-t-il voulu présenter ses résultats sous la forme habituelle d'une loi de combinaison chimique, où ne figure pas explicitement la force d'affinité? A-t-il prudemment "oublié" la force, refusé de prendre nettement parti sur sa nature, attractive ou répulsive, afin que son œuvre soit assurée de pouvoir défier le temps? A-t-il eu l'intuition que le principe moteur de la diffusion est le mouvement propre de la particule, que la loi de la diffusion est inscrite dans la particule, que le mouvement est une propriété essentielle de la particule; autrement dit, Graham a-t-il eu l'intuition d'un "modèle cinétique"?²²

3.5.2. *La représentation "cinétique"*

Il est certain que les recherches de Graham se prêtent aisément à une interprétation cinétique. D'ailleurs Graham lui-même fournit une telle interprétation à la fin de sa vie [12, 19], quelques années seulement après que Clausius [10] et Maxwell [11] aient publié leurs premiers travaux sur la théorie cinétique des gaz. Admettant l'unité essentielle de la matière, et le mouvement comme concept premier, Graham considère que la "particule ultime" ou "atome", noyau matériel de la "molécule", solide, sphérique, parfaitement élastique, est en agitation incessante dans toutes les directions, avec des vitesses différentes suivant la nature du gaz (les "particules" des différents gaz se distinguant seulement par leurs "impulsions primitives"). C'est ce "mouvement intérieur des molécules", inaltérable, qui produit le volume, la densité et la mobilité moléculaire, laquelle "peut donc

²²C'est pour faire bref que nous parlons d'interprétation "cinétique", bien que ce qualificatif suggère inévitablement "la théorie cinétique des gaz" ou "la théorie cinétique moléculaire de la chaleur", et puisse entraîner avec lui des associations d'idées inapplicables à Graham. Ce type d'interprétation suppose l'abandon du concept de force en tant que premier outil explicatif, et la reconnaissance du rôle premier du mouvement. L'interprétation "cinétique" suppose un mouvement propre, incessant, de chaque particule solide constitutive du gaz. Elle se distingue donc fondamentalement, d'une part des interprétations de type "statique" rencontrées par exemple chez Dalton (sans la force d'interaction avec son environnement, chaque particule d'un gaz serait au repos), d'autre part des conceptions de type "dynamiste" qui fondent leurs explications sur la considération unique des forces au détriment des parties constitutives des corps (Berthollet par exemple).

être considérée comme identique avec le mouvement de diffusion des gaz” [12]; le concept de force est, lui aussi, dérivé du mouvement.

La vision cinétique de Graham est dépeinte de manière très précise par M. D. Swords [20]. Cet auteur soutient la thèse que les idées cinétiques de Graham, présentées explicitement, pour la première fois, à la fin de sa vie, auraient présidé à l’ensemble de son œuvre. D’autre part, E. A. Mason [21, 22, 23] estime que le travail de Graham, s’il avait été apprécié à sa juste valeur, aurait pu constituer une base expérimentale solide pour la théorie cinétique des gaz, “il aurait évité à cette théorie d’être considérée pendant si longtemps comme une pure spéculation . . . et Graham aurait été honoré comme l’un de ses principaux fondateurs”.

Ces auteurs donnent à penser que Graham avait l’intuition claire d’un modèle cinétique avant que les théoriciens n’en donnent une formulation mathématique. Or la réalité paraît plus complexe et il convient, selon nous, d’adopter une attitude plus nuancée, essentiellement pour deux raisons. La première tient à l’apparition tardive de l’hypothèse cinétique dans l’œuvre de Graham: elle n’est pas exposée clairement avant 1863–64, elle n’apparaît pas explicitement dans les articles fondamentaux sur la diffusion gazeuse (1833) et liquide (1850); force est donc de constater que l’œuvre de Graham ne porte pas l’empreinte nette d’une vision cinétique. Il est un autre facteur qui nous incite à la prudence: l’hypothèse cinétique de Graham diffère notablement de celle de Clausius et Maxwell; en revanche, elle s’accorde parfaitement avec sa conception première de la particule-volume de 1833 (les particules des différents corps simples ont des vitesses d’agitation différentes, elles occupent donc des volumes inégaux). Dans ces conditions, il nous semble illusoire de vouloir trancher l’alternative suivante: l’hypothèse cinétique originale de Graham est-elle émise “après coup”, est-ce un moyen de tenir compte des idées nouvelles tout en sauvegardant ses conceptions premières? ou bien cette hypothèse demeure-t-elle à l’état latent dans l’intuition de Graham tout au long de sa vie, attendant que revivent les idées cinétiques pour pouvoir s’exprimer?²³

²³Il ne semble pas impossible en effet que Graham ait voulu éviter les difficultés, voire le discrédit, rencontrés par les auteurs qui, en marge de la théorie de Dalton, développent d’autres théories atomomécaniques. On connaît notamment les déboires éprouvés par John Herapath (1790–1868). Celui qui devait être considéré plus tard comme un précurseur de la théorie cinétique des gaz dut faire face, pendant presque toute sa vie, à une vive opposition du milieu scientifique (voir S. G. Brush, *The Kind of Motion we call Heat*, Vol. 1, N.H.P.C., 1976, pp. 107–33). Herapath publie des articles dans les *Annals of Philosophy*, en 1816 et 1821, mais la forme la plus élaborée de sa théorie est exposée dans son *Traité Mathematical Physics*, paru en 1847. Herapath n’a pas entretenu de relations avec Graham. On trouve même une violente critique envers Graham dans le chapitre *Mechanical Diffusion of Gases* de *Mathematical Physics*. De son côté Graham ne fait pas référence à Herapath avant 1863, quand il reconnaît que “le mérite d’avoir fait revivre cette hypothèse [du mouvement moléculaire propre] et de l’avoir appliquée le premier à l’explication des phénomènes de diffusion doit être justement attribué à M.

Si l'on se place dans cette dernière perspective, on conçoit qu'un schématisme de type cinétique, constitué d'entités purement imaginaires, fonctionnant à côté de représentations moins abstraites, puisse nourrir l'intuition dans la première phase d'une recherche. Mais, quand vient le moment de publier les résultats, l'"imaginaire" cède la place au "construit", la représentation cinétique s'efface devant les représentations conventionnelles de la Chimie et de la Mécanique qui, présentement, sont seules susceptibles de formalisation mathématique. On peut cependant découvrir, dans la construction de Graham, quelques pièces pouvant être interprétées comme les traces d'une vision cinétique. On a un exemple d'un signe de ce genre dans le concept de "force diffusive". Relégué par Graham dans un rôle secondaire — par volonté délibérée (3.2) — il pourrait assurer la continuité de ses différents niveaux de représentations, la jonction de ses différentes grilles interprétatives.

3.6. Conclusion: des instruments conceptuels en étroite corrélation avec des pratiques expérimentales

A la lecture des articles successifs de Graham, nous avons décelé une apparente modification, au cours du temps, de sa conceptualisation atomiste de la diffusion, du contenu de ses principaux concepts et notamment de sa particule élémentaire. On peut se demander si cette modification est le signe d'une vision atomistique en évolution.

Selon nous, Graham ne peut pas être crédité d'un présupposé unique et cohérent sur la structure de la matière, fonctionnant réellement dans ses principales publications et pouvant, en quelque sorte, en constituer la principale clé. Certes un tel présupposé est clairement affirmé dans le dernier article *Speculative Ideas respecting the Constitution of Matter* que Graham écrit en 1864. Mais cet article est l'exception: il est le seul à exposer des hypothèses *a priori* sur la constitution de la matière, sans corrélation avec une pratique expérimentale. Il ne peut donc nous renseigner valablement sur le vrai visage de l'atomisme de Graham, qui est représentatif, certes, mais surtout opératoire. Or la méthodologie pragmatique brouille l'image: l'atomisme de Graham a, successivement ou simultanément, les traits de l'atomisme chimique, mécanistique, cinétique.

Herapath" [12]. L'attitude de Graham envers Herapath nous semble révélatrice de la suspicion dans laquelle il tint longtemps l'atomisme mécanistique. Par ailleurs, si les derniers articles de Graham portent l'empreinte incontestable d'une vision cinétique, il n'en reste pas moins un point de divergence, essentiel, entre Graham et les auteurs reconnus comme les pères fondateurs de la "théorie cinétique moléculaire de la chaleur". Graham ne fait pas sienne l'idée de Clausius (déjà exprimée par Herapath) que la chaleur consiste dans le mouvement des particules des corps, mais il dit: "Le mouvement moléculaire est accéléré par la chaleur et ralenti par le froid" [12], ce qui est fort différent; du reste, ses considérations sur la chaleur occupent une place tout à fait secondaire dans ses travaux sur la diffusion. A la causalité physique de Herapath et Clausius, pour qui la chaleur est mouvement, s'oppose la causalité "théologique" de Graham: le mouvement inaltérable et inaliénable de la particule ultime est dû à une "impulsion primitive".

Peut-être est-il présomptueux de penser restituer les convictions successives de Graham en 1833 et 1850 à la lecture des articles qu'il écrivit alors. Il est possible que Graham n'ait jamais eu, en la matière, d'opinion tranchée, et qu'il ait choisi, parmi les opinions diverses qui s'offraient à lui, celle qui, dans chaque cas, était la plus propre à éclairer le sujet abordé. Cette attitude, si elle est celle de Graham, aurait été prise par désir d'efficacité, elle l'aurait conduit à utiliser des propositions différentes, voire contradictoires, pourvu qu'elles n'interviennent pas dans une même démonstration. Une telle attitude n'est guère surprenante, dans la mesure où nous pouvons encore la trouver dans les pratiques actuelles de la recherche scientifique.

Les opinions successives de Graham peuvent paraître contradictoires quand on lui suppose une conviction atomistique invariable. Elles ne le sont plus quand on prend en considération le mode de pensée de l'expérimentateur. Dans cette perspective, la loi de la diffusion apparaît alors comme le produit de conjectures successives, liées à des pratiques expérimentales diversifiées. Et l'apparente modification, au cours du temps, du contenu des instruments conceptuels de Graham semble la conséquence de leur étroite corrélation avec des situations et des pratiques expérimentales, plutôt que le signe d'une vision atomistique en évolution. Si l'idée de diffusion-échange, fondamentale dans l'explication de la diffusion gazeuse (1833), n'est plus pertinente dans l'explication de la diffusion liquide (1850), si la particule de la diffusion gazeuse n'est pas celle de la diffusion liquide (ni celle des combinaisons chimiques), n'est-ce pas surtout parce que la grandeur facilement accessible à la mesure est, d'un côté le volume de gaz diffusé, et de l'autre côté le poids de sel diffusé? La particule n'est pas une chose en soi, un objet naturel, c'est un être de raison, objectivation d'une pratique déterminée. Au terme de cette étude il nous apparaît que les conjectures (sinon les convictions) successives de Graham peuvent servir à illustrer, dans ce domaine précis de l'Histoire des Sciences, certaines idées développées par Paul Veyne dans son ouvrage *Comment on écrit l'histoire* [24].²⁴

²⁴P. Veyne écrit, dans *Foucault révolutionne l'histoire*: "La méthode consiste donc, pour Foucault, à comprendre que les choses ne sont que les objectivations de pratiques déterminées, dont il faut mettre au jour les déterminations, puisque la conscience ne les conçoit pas L'instant d'avant, il n'y avait rien, sauf une grosse chose plate qu'on voyait à peine tant elle allait de soi, et qui s'appelait "le" Pouvoir ou "l'Etat; nous autres, nous étions en train d'essayer de faire tenir debout un morceau d'histoire où ce gros noyau translucide jouait les utilités, à côté des noms communs et des conjonctions; mais ça ne marchait pas, quelque chose ne tournait pas rond. . . . Brusquement nous "réalisons" que tout le mal venait du gros noyau, avec son faux naturel; qu'il fallait cesser de croire qu'il allait de soi, mais le réduire à la commune condition, l'historiser. Et alors, à la place qu'occupait le gros ce-qui-va-de-soi, apparaît un étrange petit objet d' "époque", rare, biscornu, jamais encore vu . . . depuis que nous avons historisé notre faux objet naturel, il n'est désormais objet que pour une pratique qui l'objective. . . . Cette fausseté avait été de prendre l'objet de la pratique pour un objet naturel, bien connu, toujours le même, matériel, quasiment: la collectivité, l'Etat, le grain de folie. . . . Nous méconnaissions que chaque pratique, telle que le tout de l'histoire la fait être, engendre l'objet qui lui correspond".

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] I. Newton, *Philosophiae naturalis principia mathematica*, Livre 2, Proposition 23, édition 1686, parution 1687, traduction de la dernière édition de 1726 de la marquise du Chastellet augmentée des commentaires de Clairaut, Paris, 1756, reproduction en fac-similé, A. Blanchard, Paris, 2 vol. (1966).
- [2] J. Dalton, New Theory of the constitution of mixed aeriform fluids, and particularly of the atmosphere, *J. Nat. Phil. Chem. Arts* **5**, 241-44 (1801).
- [3] J. Dalton, Experimental Essays on the Constitution of Mixed Gases and on the Expansion of Gases by Heat, *Manchester Memoirs*, **5**, 535-603 (1802).
- [4] T. Graham, On the law of the diffusion of gases, *Phil. Mag.* **2**, 175-90, 269-76, 351-58 (1833).
- [5] T. S. Thomson, Observations on Mr. Graham's law of the diffusion of gases, *Phil. Mag.* **4**, 321-26 (1834).
- [6] T. Graham, *Elements of Chemistry*, London (1842).
- [7] J. Dalton, Remarks on the essay of Berzelius on the cause of chemical proportions, *Ann. Phil.* **3**, (1814).
- [8] A. J. Rocke, Atoms and equivalents: the early development of the chemical atomic theory, *Hist. Stud. Phys. Sci.* **9**, 225-63 (1978).
- [9] T. Graham, On the motion of gases — Part I, *Phil. Trans.* 573-631 (1846); On the motion of gases — Part II, *Phil. Trans.* 349-91 (1849).
- [10] R. Clausius, Über die Art der Bewegung, welche wir Wärme nennen, (Pogg.) *Ann. Physik Chemie* **100**, 353-80 (1857); Über die mittlere Länge der Wege, welche bei der Molecularbewegung gasförmiger Körper von den einzelnen Molecülen zurückgelegt werden, (Pogg.) *Ann. Physik Chemie* **105**, 239-58 (1858).
- [11] J. C. Maxwell, Illustrations of the dynamical theory of gases, *Phil. Mag.* **19**, 19-32 (1860); **20**, 21-37 (1860); *Scientific Papers*, Vol. 1 Cambridge Univ. Pres, (1890) réédition Dover, New-York (1950); et dans S. G. Brush, *Kinetic Theory*, Vol. 1, Pergamon Press, (1978).
- [12] T. Graham, On the molecular mobility of gases, *Phil. Trans.* 385-405 (1863); traduction française par A. Thomas, *Ann. Chimie Physique* **2**, 107-42 (1864); Sur le mouvement moléculaire des gaz, *Ann. Chimie Physique* **1**, 154-68 (1864).
- [13] C. L. Berthollet, *Essai de Statique Chimique*, Vol. 1, Paris (1803).
- [14] H. Dutrochet, L'agent immédiat du mouvement vital dévoilé dans sa nature et dans son mode d'action chez les végétaux et chez les animaux, J. B. Baillièrre libraire, Paris, (1826).
- [15] T. Graham, On the diffusion of liquids, *Phil. Trans.* 1-46 (1850); *Phil. Mag.* **37**, 181-98, 254-81, 341-49 (1850); traduction française par Saint-Evre, *Ann. Chimie Physique* **29**, 197-229 (1850).
- [16] T. S. Thomson, Observations on the diffusion of gases, *Phil. Mag.* **25**, 51-6, 282-83 (1844).
- [17] L. J. Gay-Lussac, Considérations sur les forces chimiques, *Ann. Chimie Physique* **70**, 407-34 (1839).
- [18] E. Brücke, Beiträge zur Lehre von der Diffusion tropfbarflüssiger Körper durch poröse Scheidewände, Pogg. *Ann. Physik Chemie* **53**, 77-94 (1843).
- [19] T. Graham, Speculative ideas respecting the constitution of matter, *Phil. Mag.* **27**, 81-84 (1864).
- [20] M. D. Swords, The Chemical Philosophy of Thomas Graham, Thèse, Case Western

- Reserve University, Cleveland, Ohio (1973); *The Chemical Philosophy of Thomas Graham*, *Dissert. Abstr. Internat. A*, **34**, (1), 227-28 (1973).
- [21] E. A. Mason and P. G. Wright, Graham's laws, *Contemp. Phys.* **12**, (2), 179-86 (1971).
- [22] E. A. Mason and B. Kronstadt, Graham's laws of diffusion and effusion, *J. Chem. Ed.* **44**, 740-44 (1967).
- [23] E. A. Mason, Thomas Graham and the kinetic theory of gases, *Phil. J.* **7**, 99-115 (1970).
- [24] P. Veyne, *Comment on écrit l'histoire*, Paris, Seuil, Univers historique, (1971); *Comment on écrit l'histoire suivi de Foucault révolutionne l'histoire*, Paris, Seuil, Points, (1978).

La protestation empiriste de Graham contre la «philosophie corpusculaire d'aujourd'hui» -i.e. l'atomisme physique daltonien - a pour origine son refus de tout réductionnisme mécaniste. Sa "philosophie expérimentale" n'est pas pour autant exclusive d'une représentation du monde *a priori* en termes de matière et mouvement. Mais les particules et les processus élémentaires qui jouent véritablement un rôle dans la théorie formalisée sont de simples décalques, taillés à la mesure, des observations à interpréter.^{1,2}

Contre les programmes de réduction de l'ensemble des phénomènes physico-chimiques à d'hypothétiques "atomes" et "forces", Graham en appelle ainsi à ce qui fut sans doute l'une des plus sûres méthodes de la Science, le respect du fameux principe énoncé par Newton dans le Livre 3 des *Principia*: «Jusqu'à présent, je n'ai pas pu découvrir la cause de la gravité à partir des phénomènes, et je ne feinds aucune hypothèse, car les hypothèses, qu'elles soient métaphysiques ou physiques, qualités occultes ou mécaniques, n'ont pas place en philosophie expérimentale. Dans cette philosophie, les propositions particulières sont inférées des phénomènes, puis généralisées par induction».

Alors que les réductionnistes fondent leurs théories sur des conjectures hasardeuses, Graham affirme qu'il est légitime d'édifier une construction théorique sur la base des effets eux-mêmes, sans être tenu de remonter des effets aux causes physiques et de s'appuyer sur elles. Cette idée d'une distinction de niveaux dans la description des phénomènes, réaffirmée par nombre d'auteurs du 19ème siècle, a déjà connu un éclatant succès: c'est elle qui devait permettre, à Fourier, d'élaborer sa théorie mathématique du mouvement de la chaleur.

1 - Nous avons repris l'étude du mode de *raisonnement expérimental* de Graham afin de le confronter avec d'autres manières d'aborder la formalisation des processus expérimentaux, in R.Locqueneux, B.Maitte et B.Pourprix, Formalisation et expérimentation en physique, *Fundamenta Scientiae*, 1, 3/4, 423-438, 1987 (Actes du 3ème Colloque franco-britannique, "Mythes et réalités de l'activité scientifique", Lille, 1985). Nous ne reproduisons pas ici cet article, une part des exemples traités (la cristallographie de Haüy, les modélisations des cavités radiatives de 1896 à 1911) sortant du cadre de ce mémoire.

2 - Dans sa thèse (*The Chemical Philosophy of Thomas Graham*, Case Western Reserve University, Cleveland, Ohio, 1973), M.D. Swords affirme que Graham, par sa manière d'éviter les hypothèses sur les causes des phénomènes naturels, est tout à fait représentatif de ces scientifiques influencés par la doctrine de Thomas Reid et des philosophes écossais du Sens Commun. Sur cette doctrine et son influence sur la Science, voir l'ouvrage de R.Olson, *Scottish Philosophy and British Physics 1750-1830, A Study in the Foundations of the Victorian Scientific Style*, Princeton University Press (1975).

CHAPITRE III

JOSEPH FOURIER

ET LA MATHEMATISATION

DU MOUVEMENT DE LA CHALEUR

L'oeuvre de Joseph Fourier (1768-1830) est d'une importance majeure pour ce qui est de notre propos. C'est en effet largement grâce à Fourier que les phénomènes de propagation-diffusion acquièrent leur spécificité. Fourier retire l'étude de la propagation de la chaleur du vaste domaine de la "*philosophie naturelle*" pour en faire une branche autonome, bien délimitée, de la Physique mathématique. Sa *Théorie analytique de la chaleur* (1822) est la première entreprise de mathématisation d'une action de contact (par opposition à une action à distance). A ce titre, elle va servir de modèle pour la mathématisation d'une classe très étendue de phénomènes de propagation. Il est donc important de cerner par où s'annonce l'originalité de l'approche de Fourier par rapport à celle de Laplace.

1 - LE MODELE DOMINANT : LA PHYSIQUE LAPLACIENNE

La Physique laplacienne est le point culminant des travaux et des idées du 18^{ème} siècle. Elle s'inscrit fortement dans la tradition newtonienne et, pour ce qui concerne plus particulièrement les phénomènes à l'échelle microscopique, elle vise à répondre aux *Questions* de l'*Optique* de Newton (1). On connaît les objectifs du programme laplacien : l'incorporation de tous les phénomènes dans un cadre mécanique qui, contrairement à la *Mécanique analytique* de Lagrange (1788), n'étudie pas les causes physiques ; la réduction de tout système physique à un ensemble de particules disjointes, pondérables et impondérables, qui exercent, les unes sur les autres, des actions instantanées à distance, attractives et répulsives. Le *réductionnisme mécaniste* de Laplace est tout à fait manifeste : «*j'ai voulu établir que les phénomènes de la nature se réduisent en dernière analyse à une action à distance de molécule à molécule, et que la considération de ces actions doit servir de base à la théorie mathématique de ces phénomènes*» (2).

Dans la vision laplacienne, les particules servent de support aux forces ; entre les particules et les forces, la relation est celle d'antécédent à conséquent. Laplace admet comme un dogme que l'action mutuelle des particules pondérables est une attraction newtonienne. Mais,

si cette action existait seule, la matière s'effondrerait sur elle-même. C'est aux particules de fluide *calorique* qu'il revient de l'en empêcher¹. Conçu avant tout comme une cause répulsive qui maintient séparées les particules pondérables, le calorique est aussi la cause des phénomènes de la chaleur, de même que les fluides électriques et magnétiques sont les causes des phénomènes électriques et magnétiques. Les fluides impondérables constituent une pièce essentielle du dispositif laplacien. Comme le souligne R.Fox, c'est en cherchant à raffiner et quantifier une théorie des impondérables, restée vague et qualitative au 18^{ème} siècle, que la physique laplacienne pose ses principaux problèmes et obtient ses résultats les plus remarquables (3).

C'est également par l'affirmation de normes méthodologiques que se distingue l'approche laplacienne. Pendant tout le 18^{ème} siècle deux traditions existaient séparément : d'un côté, les grands "*géomètres*" se réservaient certains domaines de la physique, qu'ils traitaient comme des problèmes de mathématiques appliquées (hydrostatique, hydrodynamique, etc.); de l'autre, "*les philosophes expérimentaux*" s'intéressaient empiriquement aux sciences "*baconiennes*" (lumière, chaleur, électricité, magnétisme). La physique laplacienne établit un pont entre ces deux traditions. Un ouvrage comme le *Traité de Physique expérimentale et mathématique* de Biot (1816) symbolise la jonction entre le travail du mathématicien et celui du physicien (4)(5). La tâche du "*physicien expérimentateur*", suivant Biot, consiste essentiellement dans la quantification d'entités physiques, et l'établissement de relations algébriques entre ces entités, comme première étape vers l'édification de théories exprimées en langage mathématique :

<<Ici, le travail du physicien est terminé, écrit Biot dans l'Introduction de son *Traité*, *mais ce n'est pas encore là que se bornent les services que l'analyse peut lui rendre. La loi du phénomène n'est encore établie que d'une manière expérimentale ; elle ne peut être regardée comme exacte que dans les limites de précision comportées par l'expérience. Pour la rendre tout à fait certaine et rigoureuse, il faut la ramener aux lois générales de la mécanique, c'est-à-dire, la dériver des conditions générales de mouvement et d'équilibre voulues par ces lois. Car, lorsqu'une pareille réduction peut être effectuée complètement, elle met nécessairement en évidence les caractères des*

FORCES par lesquelles les phénomènes sont produits, ce qui est le dernier terme où la science humaine puisse atteindre. C'est ainsi que Newton a déduit des lois de Kepler le principe de la gravitation universelle proportionnelle aux masses et réciproque au carré des distances (...). Mais ce dernier travail de l'analyse, cette dernière et sublime élaboration des produits de l'expérience, n'appartient qu'aux géomètres du premier ordre, et ne saurait s'exiger du physicien expérimentateur. Il faut donc que celui-ci emprunte les résultats de l'analyse, comme il emprunterait des faits, comme un astronome demande un télescope ; qu'il s'en serve pour diriger ses expériences, pour les tourner vers les points que la théorie annonce être les plus importants ou les plus délicats>>(4).

Ainsi Biot recommande-t-il un partage des tâches entre le "géomètre" et l'"expérimentateur". Cependant, ce n'est pas d'une existence séparée qu'il s'agit, comme au 18^{ème} siècle, mais d'une collaboration, avec pénétration réciproque des deux approches. En fait, ce que Biot préconise, c'est le respect de la méthode de Newton^{2,3}.

Mais d'autre part, on peut aussi distinguer, dans l'entreprise laplacienne de mathématisation de la physique, une tendance plus marquée vers la théorisation. Elle se manifeste par le développement de modèles hypothético-déductifs basés sur les forces intermoléculaires. Laplace lui-même donne l'exemple : théorie de l'action Capillaire (6) ; théorie des fluides élastiques, appliquée en particulier à la diffusion gazeuse (7) et à la vitesse du son (8) ; etc ... Poisson est certainement celui qui a poussé le plus loin, et défendu le plus longtemps, les conceptions mécanico-moléculaires laplaciennes. Après avoir considéré les corps comme de simples <<assemblages de points matériels (...) sous le seul rapport qu'ils servent de points d'application aux forces>>(9), il entreprend l'édification d'une *Mécanique physique* qui s'appuie sur un modèle moléculaire extrêmement détaillé et réaliste :

<<Dans les deux Mémoires que j'ai lus à l'Académie, l'un sur l'équilibre et le mouvement des corps élastiques, l'autre sur l'équilibre des fluides, j'ai supposé ces corps formés de molécules disjointes, séparées les unes des autres par des espaces vides de matière pondérable,

ainsi que cela a effectivement lieu dans la nature. Jusque-là, dans ce genre de questions, on s'était contenté de considérer les mobiles comme des masses continues, que l'on décomposait en éléments différentiels, et dont on exprimait les attractions et les répulsions par des intégrales définies. Mais ce n'était qu'une approximation, à laquelle il n'est plus permis de s'arrêter, lorsqu'on veut appliquer l'analyse mathématique aux phénomènes qui dépendent de la constitution des corps, et fonder sur la réalité les lois de leur équilibre et de leur mouvement>>(10).

En fait, Poisson plie la mathématisation à ses conceptions mécanico-moléculaires. Pour parvenir au résultat, à savoir une description des phénomènes sous la forme d'équations différentielles, il doit faire des approximations. Comme le souligne D.H.Arnold, Poisson est hanté toute sa vie par la question des difficultés de l'analyse à rendre compte précisément des actions intermoléculaires (11).

C'est dans une époque très profondément influencée par le réductionnisme mécaniste laplacien que Fourier inscrit sa différence.

2 - LA NOUVEAUTE DU POINT DE VUE DE FOURIER

La *Théorie analytique de la chaleur* paraît en 1822, mais ses grandes lignes étaient fixées dès 1805-1807⁴. C'est une théorie autonome, en ce sens qu'elle n'est pas intégrée à une doctrine générale de la matière et des forces. Plus encore, elle n'a aucun rapport avec les théories mécaniques : *<<Quelle que soit l'étendue des théories mécaniques, elles ne s'appliquent point aux effets de la chaleur. Ils composent un ordre spécial de phénomènes qui ne peuvent s'expliquer par les principes du mouvement et de l'équilibre>>(12)(Discours préliminaire).*

2.1 La prééminence de l'Analyse mathématique

L'Analyse, chez Fourier, n'est pas qu'une technique mathématique utile à la résolution des questions physiques. Elle a un statut bien supérieur. Fourier croit (au sens de croyance métaphysique) en l'existence de structures mathématiques sous-jacentes aux phénomènes. Ces structures mathématiques sont principalement des équations différentielles partielles. Ce sont elles qui constituent la représentation fondamentale de la Physique (et non pas le modèle

mécanico-moléculaire laplacien). La tâche du physicien-géomètre consiste donc à dégager ces structures.

En fait, l'auteur de la *Théorie analytique de la chaleur* vise autant la constitution de la science de l'Analyse que la recherche des lois de la chaleur : *<<L'étude approfondie de la nature est la source la plus féconde des découvertes mathématiques. Non seulement cette étude, en offrant aux recherches un but déterminé, a l'avantage d'exclure les questions vagues et les calculs sans issue : elle est encore un moyen assuré de former l'Analyse elle-même, et d'en découvrir les éléments qu'il nous importe le plus de connaître, et que cette science doit toujours conserver : ces éléments fondamentaux sont ceux qui se reproduisent dans tous les effets naturels>>(12)(Discours préliminaire).*

Considérée sous ce point de vue, l'Analyse mathématique élargit le champ d'application de la Mécanique rationnelle : *<<les équations analytiques, ignorées des anciens géomètres, que Descartes a introduites le premier dans l'étude des courbes et des surfaces, ne sont pas restreintes aux propriétés des figures et à celles qui sont l'objet de la Mécanique rationnelle ; elles s'étendent à tous les phénomènes généraux>>(12)(Discours préliminaire).*

L'Analyse mathématique joue un rôle unificateur : *<<elle rapproche les phénomènes les plus divers et découvre les analogies secrètes qui les unissent>>(12)(Discours préliminaire).* Ces analogies mathématiques sont les *<<éléments principaux>>* sur lesquels doit reposer la science de l'Analyse. *<<L'Analyse mathématique a donc des rapports nécessaires avec les phénomènes sensibles ; son objet n'est point créé par l'intelligence de l'homme ; il est un élément préexistant de l'ordre universel et n'a rien de contingent et de fortuit ; il est empreint dans toute la nature>>(12)(Article 20).*

2.2 La description mathématique des effets sans considération des causes physiques

Les structures mathématiques sous-jacentes aux phénomènes sont censées décrire la marche de ces phénomènes, indépendamment des causes physiques qui les produisent. Fourier est très clair à cet égard : *<<on ne pourrait former que des hypothèses incertaines sur la nature de la*

chaleur ; mais la connaissance des lois mathématiques auxquelles ses effets sont assujettis est indépendante de toute hypothèse>>(12) (art.22). Ainsi Fourier met-il les causes entre parenthèses.

Son *Discours préliminaire* donne le ton : c'est d'une méthodologie "positive" dont il s'agit : <<*les principes de cette théorie sont déduits, comme ceux de la Mécanique rationnelle, d'un très petit nombre de faits primordiaux, dont les géomètres ne considèrent point la cause, mais qu'ils admettent comme résultant des observations communes et confirmées par toutes les expériences*>> (12) (*Discours préliminaire*). Le simple rapprochement des faits relatifs à la transmission et à l'équilibre de la chaleur conduit à un principe propre à les représenter. De là, l'Analyse permet de dériver toutes les lois du mouvement de la chaleur.

G.Bachelard a vu, dans l'oeuvre de Fourier, <<*une entreprise entièrement positive*>>(13). D'autres commentateurs, moins prudents, en ont fait tout bonnement, à la suite de A.Comte et jusqu'à nos jours, le prototype d'une oeuvre positiviste. Récemment, R.M.Friedman (14) a critiqué cette opinion, et montré que la démarche "positive" de Fourier n'est ni isolée, ni nouvelle. Tout comme de nombreux scientifiques français de cette époque (et notamment le physicien Biot²), Fourier travaille suivant une tradition méthodologique à la fois expérimentale et analytique, marquée par l'influence des idées de Condillac⁵.

Toutefois, l'examen attentif des faits expérimentaux ne permet pas, à lui seul, de fonder une théorie. Les faits sont toujours lus à travers une grille interprétative.

2.3 La base conceptuelle de la théorie de Fourier

Malgré son apparence "positive", la théorie de Fourier repose sur un socle de présupposés métaphysiques, formulés en termes plus ou moins explicites.

Parce qu'il est convaincu de l'existence de structures mathématiques communes à différents phénomènes, Fourier fait un rapprochement entre le mouvement de la chaleur et celui de la lumière : <<*De toutes les manières de se représenter l'action de la chaleur,*

celle qui paraît la plus simple et la plus conforme aux observations consiste à comparer cette action à celle de la lumière. Les molécules éloignées les unes des autres se communiquent réciproquement à travers les espaces vides d'air leurs rayons de chaleur, comme les corps éclairés se transmettent leur lumière>>(12)(art.40).

En fait, l'analogie entre le mouvement libre de la chaleur et celui de la lumière, constatée au niveau macroscopique, est purement et simplement transférée à l'échelon microscopique : <<Si l'on plaçait ensemble (dans une enceinte) une multitude de corps éloignés les uns des autres et inégalement échauffés, ils recevraient et se transmettraient leurs rayons de chaleur, en sorte que dans cet échange leurs températures varieraient continuellement et tendraient toutes à devenir égales à la température fixe de l'enceinte. Cet effet est précisément celui qui a lieu lorsque la chaleur se propage dans les corps solides ; car les molécules qui composent les corps sont séparées par des espaces vides d'air et ont la propriété de recevoir, d'accumuler et d'émettre la chaleur. Chacune d'elles envoie ses rayons de toutes parts et en même temps elle reçoit ceux des molécules qui l'entourent>>(12)(art.44).

Comparée au modèle physique détaillé de Laplace ou de Poisson, la représentation moléculaire de Fourier peut passer pour un simple "modèle réduit" du phénomène macroscopique, pour un schéma qui résume les faits. C'est bien ainsi que Fourier l'entend : <<Le mode de transmission est donc connu avec certitude, indépendamment de toute hypothèse sur la nature de la cause, et il ne peut être envisagé sous deux points de vue différents. Il est évident que la communication immédiate s'opère suivant toutes les directions, et qu'elle n'a lieu qu'entre des molécules extrêmement voisines>>(12)(art.429).

Suivant Fourier, la propagation de la chaleur résulte des échanges de calorique par rayonnement entre les molécules contigües. Autrement dit, le mouvement de la chaleur, comme celui de la lumière, peut être envisagé indépendamment de son interaction avec la matière. <<L'état libre de la chaleur est celui de la lumière (...) La chaleur agit de la même manière dans le vide, dans les fluides élastiques et dans les masses liquides ou solides ; elle ne s'y propage que par voie d'irradiation (...)>>(12)(art.52). En affirmant la légitimité d'une

étude du mouvement *libre* de la chaleur, Fourier croit pouvoir éluder les questions concernant, non seulement la nature de la chaleur mais aussi les mécanismes d'émission et d'absorption de la chaleur par la matière⁶. Ainsi Fourier situe-t-il résolument son approche en dehors du cadre conceptuel laplacien, où tous les phénomènes de chaleur sont conçus indistinctement comme l'effet d'une cause répulsive agissant dans la matière. R.M.Friedman qualifie de "*rupture conceptuelle*" ce tournant décisif (14).

Au reste, le présupposé que le mouvement de la chaleur peut être déconnecté de son interaction avec la matière en contient un autre : la chaleur, quelle que soit sa nature, soit qu'on la regarde comme un fluide, soit qu'on la fasse consister dans la seule transmission du mouvement, doit être une entité conservative. G.Bachelard le souligne à sa manière : bien que Fourier vive dans une époque où le "*fluide*" est la pensée commune, <<il est *manifeste qu'il pense "substance" alors même qu'il rejette l'image usuelle du calorique. "Les effets de la chaleur ne peuvent nullement être comparés à ceux d'un fluide élastique dont les molécules sont en repos (...)* L'état libre de la chaleur est celui de la lumière ; l'habitude de cet élément est donc entièrement différente de celle des substances aériformes"(12)(art.52). En lui enlevant l'élasticité, Fourier confère à l'agent l'impénétrabilité à l'égard de lui-même. C'est d'ailleurs cette impénétrabilité qui entraînera, dans les cas théoriquement très importants où il s'agit d'un régime (*permanent*), l'équation fondamentale du problème. Tout ce qui entre doit sortir, la permanence est à cette condition. C'est le fond matérialiste, étonnamment solide, qui supportera tout l'édifice. Il n'y a que cette idée physique dans une si grande oeuvre, elle est le principe qui détermine toutes les équations. Le signe égal n'en est que le résumé>>(13)⁷.

Cette manière nouvelle d'aborder l'étude de la propagation de la chaleur, indépendamment de son interaction avec la matière, présente un intérêt majeur : nous allons voir en effet qu'elle donne facilement prise à l'analyse mathématique.

3 - LE ROLE DU SCHEMA MOLECULAIRE DANS LA FORMALISATION MATHEMATIQUE DE LA THEORIE DE FOURIER

3.1 L'action de contact et le principe de communication de la chaleur

La transmission de la chaleur, suivant Fourier, est une action de contact, c'est-à-dire que <<la chaleur envoyée par un point situé dans l'intérieur d'une masse solide ne peut se porter directement qu'à une distance extrêmement petite ; elle est, pour ainsi dire, interceptée par les particules les plus voisines ; ce sont ces dernières seules qui la reçoivent immédiatement et qui agissent sur les points les plus éloignés>>(12)(art.45).

Le principe de communication de la chaleur de Fourier est l'énoncé quantifié de l'action de contact :

<<Considérons seulement le système de deux molécules égales et extrêmement voisines m et n , et cherchons quelle est la quantité de chaleur (nette) que la première peut recevoir de la seconde pendant la durée d'un instant (...) La quantité de chaleur communiquée par le point n au point m dépend de la durée de l'instant, de la distance extrêmement petite de ces points, de la température actuelle de chacun et de la nature de la substance solide ; c'est-à-dire que si l'un de ces éléments venait à varier, tous les autres demeurant les mêmes, la quantité de chaleur transmise varierait aussi. Or les expériences ont fait connaître à cet égard un résultat général : il consiste en ce que, toutes les autres circonstances étant les mêmes, la quantité de chaleur que l'une des molécules reçoit de l'autre est proportionnelle à la différence de température de ces deux molécules. En désignant par T et T' les températures des deux molécules égales m et n , par p leur distance extrêmement petite et par dt la durée infiniment petite de l'instant, la quantité de chaleur que m reçoit de n , pendant cet instant, sera exprimée par $(T' - T)f(p)dt$. On désigne par $f(p)$ une certaine fonction de la distance p qui, dans les corps solides et dans les liquides, devient nulle lorsque p a une grandeur sensible. Cette fonction est la même pour tous les points d'une même substance donnée, elle varie avec la nature de la substance>>(12)(Art. 58-59).

Il importe maintenant de bien saisir le rôle que joue le

principe de communication de la chaleur dans l'élaboration de la théorie.

3.2 L'expression du flux et l'équation du mouvement de la chaleur

Fourier considère, en premier lieu, le << *mouvement uniforme de la chaleur* >> dans le cas le plus simple, qui est celui d'un solide d'épaisseur e compris entre deux plans parallèles infinis, dont l'un est entretenu à la température a et l'autre à la température b . Cette situation physique est habituellement dénommée "*problème du mur*". Fourier se propose de montrer que, dans l'état stationnaire, pour lequel ne survient aucun changement dans l'état du solide, la température de la section d'abscisse x satisfait à l'équation linéaire :

$$T = a + (b - a) \frac{x}{e}$$

Il suffit de comparer la quantité de chaleur qui traverse une section quelconque P , à celle qui, pendant le même temps, traverse une autre section Q . En appliquant le principe de communication de la chaleur à tous les systèmes de deux molécules extrêmement voisines l'une de l'autre, qui se communiquent de la chaleur à travers la section P ou la section Q , on trouve que la quantité de chaleur est la même pour les deux sections⁸.

Il s'agit maintenant de donner une mesure précise de la quantité de chaleur qui se propage uniformément dans le solide. Fourier introduit la notion de *flux*, c'est-à-dire la quantité de chaleur qui, par unité de temps, traverse l'unité de surface d'une section droite quelconque. A partir de la loi de distribution de la température, et en utilisant de nouveau le principe de communication de chaleur, il établit l'expression suivante du flux :

$$F = k \frac{a - b}{e} \text{ ou } F = -k \frac{dT}{dx}$$

où k désigne la conductibilité du matériau. Ce résultat peut être généralisé au << *mouvement varié de la chaleur* >> dans un solide à trois dimensions : la valeur du flux en chaque endroit d'un corps, dont les températures sont variables, est $-k \frac{dT}{dx}(x,y,z,t)$ dans le sens des x , $-k \frac{dT}{dy}(x,y,z,t)$ dans le sens des y et $-k \frac{dT}{dz}(x,y,z,t)$ dans le sens des z .

Pour former l'équation générale à laquelle la température doit

satisfaisant, Fourier cherche quel est le changement de température qu'une portion parallélépipédique infiniment petite du solide doit éprouver pendant le laps de temps dt , en vertu de l'action des molécules qui en sont extrêmement voisines. Il fait le bilan des flux à travers les faces du parallélépipède élémentaire, et il applique le principe de conservation de la chaleur. Il obtient l'équation de propagation

$$\frac{dT}{dt} = \frac{k}{cd} \left(\frac{d^2T}{dx^2} + \frac{d^2T}{dy^2} + \frac{d^2T}{dz^2} \right)$$

où c désigne la chaleur spécifique du corps et d sa densité. Cette équation de continuité-conservation décrit la propagation de la chaleur dans l'intérieur de tous les corps solides.

3.3 La corrélation entre l'action de contact et l'expression du flux

Pour bien voir le rapport entre le schéma moléculaire et la description mathématique, il convient de ressaisir la théorie en ce moment où elle n'est pas encore figée dans une formalisation définitive. Cela suppose de faire retour aux premiers mémoires de Fourier sur la propagation de la chaleur (1805-1807) et aux objections qu'ils ont suscitées à l'époque. Les pièces livrées par J. Herivel sont, à cet égard, particulièrement éclairantes (15).

Dès 1805, Fourier tente d'établir l'équation gouvernant la distribution de la chaleur dans une barre cylindrique, dont une extrémité est assujettie à une température constante, et qui peut perdre, par sa surface latérale, la chaleur qui lui est transmise. Pour appliquer le principe de conservation de la chaleur, alors qu'il ne possède pas encore la notion de flux, il doit considérer trois tranches consécutives infiniment minces. Mais il va se heurter à une difficulté analytique :

<<Si l'on suppose que trois tranches consécutives ont actuellement des températures désignées respectivement par T , T' , T'' , il est visible 1° que la tranche intermédiaire reçoit de celle qui la précède une quantité de chaleur qui, toutes choses égales d'ailleurs, est proportionnelle à la différence $T' - T$ ou dT ; 2° que cette tranche intermédiaire communique à celle qui la suit une quantité de chaleur proportionnelle à $dT' - T'$ ou dT'' . Ainsi la quantité de chaleur qui reste dans la tranche intermédiaire et qui tend à élever sa température est

proportionnelle à $dT' - dT$ ou d^2T . D'un autre côté, cette même tranche qui est en contact avec l'air, et qui jouit de la propriété commune à tous les corps de dissiper une partie de la chaleur actuelle, perd, pour ces deux causes, une quantité de chaleur qui est, toutes choses égales d'ailleurs, proportionnelle à la différence de la température T' à celle du milieu que l'on suppose égale à zéro. Il faut donc, pour que la tranche conserve la température T' , que la quantité de chaleur qu'elle reçoit à raison de sa place soit égale à celle qui se dissipe dans le milieu. Or on ne voit pas distinctement comment le terme proportionnel à d^2T peut être égalé à celui qui contient T' . Il y a donc quelque autre circonstance à laquelle il faut avoir égard pour établir régulièrement le calcul>>(15).

Pour résoudre la difficulté analytique de l'inhomogénéité, Fourier en appelle aux faits d'expérience et à l'intuition physique⁹. Mais en définitive, c'est le calcul différentiel qui impose sa loi : il faut que la conductibilité d'une tranche à la suivante ait une forme en $(1/dx)$. Grâce à cet artifice, la quantité de chaleur nette accumulée dans la tranche intermédiaire pendant le laps de temps dt a une expression homogène : $k.d^2T.S.(1/dx).dt - h.T.dx.dt$. Ces deux termes correspondent respectivement à la conduction dans la barre de section S et à la dissipation dans le milieu environnant. k et h sont des coefficients numériques. De là vient l'équation de conservation, ou équation de propagation : $dT/dt = K(d^2T/dx^2) - hT$. L'insuffisance fondamentale de ce premier traitement réside dans le fait de mettre en équation des termes qui n'ont pas le même ordre de grandeur, et de rectifier de manière artificielle en introduisant un changement dont on ne donne aucune raison tirée de la question même.

C'est en 1807 que Fourier fait un pas décisif, en proposant d'utiliser la notion de *flux*. Cette grandeur finie, proportionnelle au quotient différentiel dT/dx , comme il est démontré dans le "*problème du mur*", rend homogène les termes mis en équation. Introduite pour répondre aux nécessités du calcul différentiel, la notion de flux de chaleur n'est pas, pour autant, dépourvue de contenu physique. En effet, ce n'est pas s'exprimer correctement que de dire que la quantité de chaleur qui passe d'une tranche à la suivante est proportionnelle à la différentielle dT , sans préciser davantage ce qu'on entend

physiquement par épaisseur d'une tranche :

<<Quant aux notions dont nous avons déduit pour la première fois les équations différentielles, elles sont celles que les physiciens ont toujours admises. Nous ignorons si quelqu'un a pu concevoir le mouvement de la chaleur comme étant produit dans l'intérieur des corps par le seul contact des surfaces qui séparent les différentes parties. Pour nous, une telle proposition nous paraîtrait dépourvue de tout sens intelligible. Une surface de contact ne peut être le sujet d'aucune qualité physique : elle n'est ni échauffée, ni colorée, ni pesante. Il est évident que, lorsqu'une partie d'un corps donne sa chaleur à une autre, il y a une infinité de points matériels de la première qui agissent sur une infinité de points de la seconde. Il faut seulement ajouter que, dans l'intérieur des matières opaques, les points dont la distance n'est pas très petite ne peuvent se communiquer directement leur chaleur ; celle qu'ils s'envoient est interceptée par les molécules intermédiaires. Les tranches en contact sont les seules qui se communiquent immédiatement leur chaleur. Lorsque l'épaisseur de ces tranches égale ou surpasse la distance que la chaleur envoyée par un point parcourt avant d'être entièrement absorbée, il n'y a d'action directe qu'entre les points matériels extrêmement voisins ; et c'est pour cela que l'expression du flux a la forme que nous lui attribuons. Ce flux résulte donc d'une multitude infinie d'actions dont les effets s'ajoutent ; mais ce n'est point pour cette cause que sa valeur pendant l'unité de temps est une grandeur finie et mesurable, quoiqu'il ne soit déterminé que par une différence extrêmement petite entre les températures >> (12)(art.429).

On voit que c'est plus que d'"analyse mathématique" qu'il s'agit: le concept de flux, emprunté à l'Hydrodynamique, se voit recomposé comme l'effet d'un processus moléculaire, fondamental chez Fourier : celui d'une action de contact.

4 - L'INTRODUCTION DU POINT DE VUE PHYSICO-GEOMETRIQUE DANS LA PHYSIQUE MATHÉMATIQUE FRANÇAISE

4.1 La méthode de Fourier opposée à celle de Laplace

Dans la mesure où son schéma moléculaire est un simple "*modèle réduit*" des manifestations macroscopiques de la propagation de la chaleur, Fourier peut éviter, lors du passage inverse "*du microscopique au macroscopique*", les difficultés inhérentes à la méthode de Laplace. Ce dernier, convaincu que les phénomènes de la nature se réduisent en dernière analyse à des actions à distance de molécule à molécule, affirme que la considération de ces actions doit servir de base à la mathématisation. Sa manière de traiter la question du mouvement de la chaleur dans une barre montre bien la distance qui le sépare de Fourier (2). Laplace effectue d'abord une sommation laborieuse sur les actions des molécules individuelles. Il obtient ainsi, sous la forme d'une intégrale, la chaleur nette rayonnée entre une couche donnée de molécules et toutes les autres couches situées à toutes les distances. Puis il fait une approximation : dans le développement en série d'une fonction située sous le signe somme, il admet que les puissances supérieures de la distance sont négligeables devant la première puissance. Poursuivant le calcul dans ces conditions, il retrouve l'équation de propagation obtenue par Fourier d'une manière plus simple.

La différence des styles mathématiques est évidente : le style "*géométrique*" de Fourier contraste très vivement avec le style "*algébrique*" de Laplace¹⁰. Mais d'autre part, les deux méthodes portent la marque de deux visions du monde essentiellement distinctes : l'une donne la prééminence à la recherche de structures mathématiques simples, sous-jacentes aux phénomènes ; l'autre a pour objectif essentiel de constituer un modèle physique unifié de la structure intime de la matière, qui puisse rendre compte de la totalité des phénomènes ¹¹.

Une telle différence dans la manière de concevoir et de décrire la structure du monde se reflète dans les statuts épistémologiques des modèles moléculaires des deux auteurs. Laplace a recours aux *causes* ultimes : ce sont les actions moléculaires à distance qui doivent servir de base à la théorie mathématique. Son modèle est censé représenter toute la réalité physique. Fourier, en revanche, situe son approche au niveau

des *effets* : c'est le principe de communication de la chaleur entre deux molécules proches voisines qui doit constituer la base de la théorie. Son modèle moléculaire est un schéma *ad hoc*, un instrument heuristique, forgé spécialement pour aider à la description mathématique du mouvement de la chaleur. Ce schéma n'est pas nécessairement une reproduction fidèle de la réalité physique, il suffit qu'il soit en accord avec les faits (au niveau microscopique, "*tout se passe comme si ...*"). Ce faisant, Fourier introduit une nette distinction entre la description mathématique d'un phénomène et la représentation de la réalité physique¹².

Aussi bien cette innovation majeure ouvre-t-elle la voie aux analogies mathématiques entre des phénomènes variés, comme en témoignent les travaux de A.Cauchy et W.Thomson.

4.2 L'exemple de Cauchy

C'est en 1823 que Cauchy (1789-1857) publie sa première théorie de l'élasticité (16). Combinant l'approche lagrangienne et la nouvelle analyse mathématique, cette théorie semble accentuer la disjonction entre représentation physique et description mathématique, déjà présente chez Fourier. Cauchy s'inspire du modèle de l'Hydrostatique pour élaborer une description microscopique du phénomène d'élasticité. Mais, à la différence de la pression hydrostatique, la contrainte mécanique sur chaque volume élémentaire du corps élastique n'a pas la même intensité dans toutes les directions. La manière dont Cauchy représente les contraintes et les déformations est déjà comme une préfiguration de la notion mathématique de tenseur. Cela lui permet d'énoncer la proposition suivante, qui est une généralisation de la loi de Hooke : les "*tenseurs*" de contraintes et de déformations sont reliés par une application linéaire. <<*La méthode de Cauchy*, affirme A.Dahan, *peut être qualifiée d'axiomatiquement géométrique dans la mesure où les hypothèses simplificatrices ne sont pas justifiées d'un point de vue physique, mais posées a priori : les concepts de tenseurs de contraintes et de déformations et leurs relations paraissent avoir été davantage introduits pour répondre aux nécessités mathématiques de la généralisation à trois dimensions d'éléments plus restreints de la théorie que pour exprimer des phénomènes physiques. Le modèle utilisé est*

un modèle abstrait, mathématiquement cohérent, mais ne cherchant pas à englober une théorie physique antérieure>>(17).

C'est alors que Cauchy force les phénomènes de propagation à entrer dans ce nouveau cadre conceptuel. Après avoir fait le lien avec le cas des fluides, il applique sa théorie à la propagation du son et à celle de la chaleur. Pour ce qui concerne plus particulièrement cette dernière, Cauchy suppose que le calorique est un fluide qui pénètre tous les corps, et dont chaque molécule se déplace toujours, à partir d'un point donné, dans la direction suivant laquelle le décroissement de la densité est le plus considérable. Il admet ensuite que la quantité de chaleur qui, pendant un laps de temps très court, traverse un élément de surface perpendiculaire à cette direction, est proportionnelle au décroissement de la densité. En appliquant les lois du mouvement des fluides, Cauchy obtient l'équation de propagation

$$d\rho/dt = K(d^2 \rho/dx^2 + d^2 \rho/dy^2 + d^2 \rho/dz^2),$$

où ρ désigne la densité locale du calorique. Cette équation est identique à celles de Fourier et de Poisson, <<quoique, dit Cauchy, l'hypothèse admise dans cet article relativement à la propagation de la chaleur diffère essentiellement de celles que ces deux géomètres ont adoptées et suivant lesquelles le calorique serait un fluide qui s'échapperait par rayonnement dans toutes les directions possibles de chacune des particules d'un corps échauffé>>(16).

A.Dahan voit dans la théorie de Cauchy un "modèle universel", où <<l'analogie des phénomènes divers (son, calorique, élasticité,...) repose, non sur un modèle unique d'explication physique, comme c'est le cas dans le modèle laplacien des forces attractives et répulsives entre particules, mais sur une similitude de structure au niveau de la formalisation mathématique. Cette similitude comprend l'analogie des équations différentielles et aux dérivées partielles, mais aussi la méthode analytique commune pour les obtenir. Cette démarche, ces préoccupations, expriment un véritable point de vue de modélisation mathématique des théories physiques, tout à fait exceptionnel dans la communauté physico-mathématique de l'époque >>(17).

Le point de vue de Cauchy, comme celui de Fourier, peut être qualifié de physico-géométrique. Mais une différence importante sépare

les deux auteurs. Alors que Fourier refuse d'incorporer la propagation de la chaleur dans une quelconque théorie mécanique, Cauchy adhère, à sa manière, au réductionnisme mécaniste : c'est ce qui peut expliquer sa quête d'un modèle universel, en fait un modèle mécanique ^{13,14}.

C'est aussi sur la toile de fond d'une "*philosophie mécanique*" que se détache l'approche physico-géométrique de Thomson.

5 - L'ACCUEIL DES IDEES DE FOURIER EN GRANDE-BRETAGNE : L'EXEMPLE DE W. THOMSON

Les scientifiques britanniques qui contribuent à l'édification d'une Physique mathématique s'appuient sur deux traditions, solidement enracinées dans leur pays : une tradition "*positive*" en Physique, une tradition géométrique en Mathématique. Rien d'étonnant dès lors qu'ils trouvent, dans la *Théorie analytique de la chaleur*, une confirmation éclatante de la légitimité de leur approche (18). Comme Fourier, ces physiciens ne fondent pas la théorie mathématique d'un phénomène sur une hypothèse particulière. Ou ils évitent toute hypothèse, ou ils admettent une diversité d'hypothèses. Leur mathématisation consiste en une géométrisation. Ce mode de description permet une certaine visualisation du phénomène : ainsi, par exemple, les équations différentielles de la Physique peuvent être représentées sous la forme de lignes et de surfaces. Mais d'autre part, la théorie mathématique est souvent prolongée par une explication physique en termes de matière et mouvement. En fait, c'est d'une explication mécanique qu'il s'agit, car la Philosophie naturelle britannique est une Philosophie mécanique (19). Ainsi ces scientifiques séparent-ils, peut-être encore plus nettement que Fourier, la partie "*géométrique*" d'une théorie, de sa partie "*physique*" ou "*mécanique*". La théorie de l'électricité de Thomson en est une illustration exemplaire.

5.1 L'analogie mathématique entre l'action électrostatique et la propagation de la chaleur

Dans les années 1840, William Thomson (1824-1907) jette les bases d'une approche entièrement nouvelle de la mathématique de l'action électrostatique et de toutes les autres forces agissant à distance. Son premier article <<*sur le mouvement uniforme de la chaleur dans les corps solides homogènes et sa connexion avec la théorie mathématique de*

l'électricité>>(20) montre que la théorie électrostatique de Poisson peut être simplifiée par des techniques analogues à celles employées par Fourier dans sa *Théorie analytique de la chaleur*. Thomson est guidé par l'idée maîtresse que l'action électrostatique est analogue à un flux de chaleur : la force est analogue au flux, et le potentiel¹⁵ électrostatique V est analogue à la température T . Cette idée lui vient de l'identité formelle entre les équations de Poisson et celles de Fourier. L'équation de la force électrostatique $F_x = -dV/dx$ est analogue à celle du flux de chaleur $F_x = -k.dT/dx$. Il en est de même pour les équations de continuité-conservation : en régime stationnaire, on a, pour le potentiel électrostatique, en tout point dépourvu de charge électrique, $d^2V/dx^2 + d^2V/dy^2 + d^2V/dz^2 = 0$ et, pour la température, $d^2T/dx^2 + d^2T/dy^2 + d^2T/dz^2 = 0$.

En fait, Thomson gomme purement et simplement le facteur de conductivité k . Il oublie sciemment le rôle du milieu et la distinction *physique* entre le flux de chaleur et le gradient de température. Le flux est *mathématiquement* identique au gradient de température, comme la force électrostatique est *mathématiquement* identique au gradient de potentiel. C'est une singularité de Thomson que d'interpréter l'unicité de l'équation de conservation comme un indice révélateur de l'unité mathématique des phénomènes de transmission de la chaleur et de l'électricité. Aussi bien cela lui permet-il de réduire la mathématique du flux de chaleur, comme celle de la force électrostatique, à une simple géométrie de lignes et de surfaces (21).

Ainsi, les choses doivent être claires : il ne s'agit pas ici d'une analogie physique entre la force et le flux, mais d'une équivalence géométrique. Par là, Thomson se donne un rôle à la fois modeste, puisqu'il réduit le contenu physique de l'équation du flux, et considérable, puisqu'il croit pouvoir opérer une nouvelle "*synthèse*" entre les thèses adverses de l'action à distance (exemple type : la force électrostatique) et de l'action de contact (exemple type : le flux de chaleur)¹⁶.

C'est dans un second temps que Thomson traduit l'analogie mathématique en une représentation physique imagée (22). A l'origine il y

a le rapprochement qu'il effectue entre l'Electrostatique de Faraday et la théorie de la chaleur de Fourier. Dans la théorie de Faraday, la force électrostatique se propage par l'intermédiaire des particules contigües d'un milieu diélectrique (23)¹⁷. Chez Faraday comme chez Fourier, l'action se transmet de proche en proche. Aux yeux de Thomson, l'image d'un écoulement apparaît comme le modèle physique le plus pertinent ; au reste, l'action contigüe pourrait être une action mécanique dans un éther. Mais l'analogie mathématique entre la force électrique et le flux de chaleur n'implique pas que la force et le flux ont la même réalité physique.

Tel est le principe de la méthode de Thomson. Par le rapprochement de phénomènes appartenant à des domaines distincts, on tente d'accéder à une loi mathématique unificatrice. L'équation de continuité-conservation en est un exemple typique. Une fois établie, la loi mathématique peut donner lieu à une représentation physique. Mais cette image, en aucun cas, ne peut servir de fondement pour la théorie mathématique. Ainsi Thomson fait-il une nette distinction entre l'expression physique d'une analogie mathématique et la formalisation mathématique d'une hypothèse physique. Il ne bannit pas la spéculation physique en tant que telle, mais il ne lui assigne aucun rôle déterminant dans le mode d'expression mathématique qu'il privilégie.

5.2 Le cadre conceptuel de la théorie de Thomson

On peut se demander maintenant ce qui fonde l'usage des analogies chez Thomson. En fait, sa vision unitaire s'inscrit dans la tradition écossaise de la Philosophie mécanique (19). Cette doctrine doit son unité conceptuelle au rôle central qu'elle fait jouer à la dynamique. C'est de la "*dynamique abstraite*" qu'il s'agit, par où il faut entendre la science des forces en général, sans considération de leur origine ou de leur nature physique particulière. Mais cette manière de considérer la dynamique comme pivot d'une philosophie de la nature ne doit pas être confondue avec un point de vue réductionniste : les lois d'un domaine particulier de la Physique, par exemple celles de la chaleur, ou celles de l'électricité, conservent leur caractère spécifique, bien qu'elles

soient nécessairement rattachées aux lois fondamentales de la dynamique par l'intermédiaire du concept de force impliqué dans ce domaine particulier.

Ce n'est pas un hasard si Thomson érige l'analogie mathématique en principe méthodologique. Il est convaincu que , sous les lois phénoménologiques particulières, opèrent les lois générales de la dynamique abstraite. Mais l'analogie entre un système en écoulement (le flux de chaleur) et un système statique (la force électrostatique) ne remet-elle pas en question la séparation traditionnelle des deux branches de la dynamique en cinétique et statique (selon que la force produit, ou ne produit pas, un mouvement de la matière)? Thomson franchit le pas, en fondant une nouvelle branche de la mécanique, qu'il nomme *cinématique*, *science purement géométrique du mouvement*, sur laquelle doivent reposer la cinétique et la statique. <<La cinématique, affirme M.N.Wise, est le cadre dans lequel Thomson développe son interprétation de l'équation de continuité. Cette équation décrit le mouvement de la chaleur et des fluides, et ce qu'on peut appeler, géométriquement, le "mouvement" des forces en carré inverse, c'est-à-dire leur transmission et leur distribution dans l'espace. L'équation de continuité est une composante omniprésente dans la cinématique de Thomson ; elle lui sert de base mathématique unificatrice, sur laquelle doit être édifiée toute dynamique générale visant à embrasser toutes les branches de la philosophie naturelle>>(24).

Mais il faut encore mentionner un autre aspect de la *Philosophie mécanique*. Outre la prééminence donnée à la dynamique, il est caractéristique de cette doctrine qu'elle s'efforce de comprendre les phénomènes observables en termes d'entités sous-jacentes (19). Quoi d'étonnant dès lors que Thomson en vienne à prolonger l'analogie mathématique par une analogie physique. L'analogie qu'il perçoit entre la force électrique et le flux de chaleur est sous-tendue par une vision du monde en termes de matière et mouvement. En fait, la force elle-même est conçue comme un mouvement ; la matière en mouvement constitue à la fois toute force et tout effet mécanique. C'est pourquoi Thomson relie aussi facilement les théories de Faraday et de Fourier : il comprend que, dans les deux cas, une action contigüe *se propage* et *se conserve* au cours

de sa propagation. Et ce n'est pas non plus un hasard si Thomson est partisan de la théorie de Carnot des machines thermiques (25); elle est parfaitement adaptée à sa vision du monde : si l'on admet que, dans tous les systèmes en écoulement, l'effet mécanique est de la force vive, alors dans le cas du flux de chaleur l'effet mécanique (travail) doit être contenu dans le mouvement de la chaleur. Tel est le socle métaphysique de l'analogie que Thomson perçoit entre la transmission de la force et l'écoulement d'un flux¹⁸.

On voit que la théorie de Thomson, formellement indépendante d'hypothèses spéciales sur la constitution intime de la matière, ne se réduit pas pour autant à une représentation abstraite de l'action contigüe. Mais Thomson, tout comme Fourier, opère une séparation nette entre ce qui vient de l'expérience et de l'analogie -et peut donc servir de fondement à la théorie mathématique des phénomènes-, et ce qui est posé *a priori* et relève de la spéculation pure¹⁹.

On peut certes suivre avec un grand intérêt la manière dont Thomson effectue la jonction entre le point de vue physico-géométrique de Fourier et celui de la *Philosophie mécanique* écossaise, sans être pour autant porté à croire que l'approche de Fourier a été admise en bloc à l'étranger. On peut par exemple se demander comment s'effectuait la mathématisation d'une action contigüe dans un cadre conceptuel dynamiste (vs. atomiste ou mécaniste). La théorie de la propagation de l'électricité galvanique, élaborée par le physicien allemand G.S.Ohm, fournit une réponse à cette question.

NOTES

- 1 - Au sujet du calorique, voir par exemple : R.Fox, *The caloric theory of gases from Lavoisier to Regnault*, Oxford University Press (1971).
- 2 - La méthode de Newton, suivant Biot, est la meilleure garantie contre l'emprisonnement dans un système : «*La méthode, à la fois analytique et expérimentale, offre encore un autre avantage bien important pour l'exposition de la science ; c'est d'en bannir absolument tout système. Car d'abord, vous n'avez besoin d'aucun système pour établir la partie purement expérimentale ; il ne vous faut alors qu'exposer les faits, les mesurer, les amener dans un ordre tel, qu'ils s'enchaînent les uns aux autres ; puis, quand vous en aurez assemblé un assez grand nombre, de ceux qui, par leur précision, peuvent servir à déterminer des caractères, leur seul rapprochement vous conduira aux idées théoriques les plus propres à représenter leur ensemble ; et l'analyse, en vous dévoilant toutes les conséquences de ces idées, vous apprendra ensuite si elles peuvent être admises. Ce ne sera donc ni Aepinus, ni Franklin, ni tout autre qui vous donnera son système, ce sera la nature même qui vous enseignera ses lois*» (4) (Introduction).
- 3 - Le chimiste Berthollet est l'un des plus ardents défenseurs de ce newtonianisme à la française. Dans l'Introduction de son *Essai de Statique chimique*, Paris (1803), il affirme : «*Les puissances qui produisent les phénomènes chimiques sont toutes dérivées de l'attraction mutuelle des molécules des corps à laquelle on a donné le nom d'affinité, pour la distinguer de l'attraction astronomique. Il est probable que l'une et l'autre ne sont qu'une même propriété ; mais l'attraction astronomique ne s'exerçant qu'entre des masses placées à une distance où la figure des molécules, leurs intervalles et leurs affections particulières, n'ont aucune influence, ses effets toujours proportionnels à la masse et à la raison inverse du carré des*

distances, peuvent être rigoureusement soumis au calcul : les effets de l'attraction chimique ou de l'affinité, sont au contraire tellement altérés par les conditions particulières et souvent indéterminées, qu'on ne peut les déduire d'un principe général ; mais qu'il faut les constater successivement (...) C'est donc l'observation seule qui doit servir à constater les propriétés chimiques des corps, ou les affinités par lesquelles ils exercent une action réciproque dans une circonstance déterminée ; cependant, puisqu'il est très vraisemblable que l'affinité ne diffère pas dans son origine de l'attraction générale, elle doit également être soumise aux lois que la mécanique a déterminées pour les phénomènes dus à l'action de la masse, et il est naturel de penser que plus les principes auxquels parviendra la théorie chimique auront de généralité, plus ils auront d'analogie avec ceux de la mécanique ; mais ce n'est que par la voie de l'observation qu'ils doivent atteindre à ce degré, que déjà l'on peut indiquer». Berthollet est le fondateur et l'animateur de la Société d'Arcueil, sorte d'académie privée qui, au temps du pouvoir napoléonien, contribue grandement à faire de la France un foyer scientifique très brillant. Sur Berthollet, la Société d'Arcueil et le programme de Laplace - Berthollet, voir les travaux suivants : M.Sadoun-Goupil, *Le chimiste Claude-Louis Berthollet, sa vie, son oeuvre*, Vrin (1977) ; M.Crosland, *The Society of Arcueil*, Harvard University Press (1967) ; R.Fox, The rise and fall of Laplacian physics, *Historical Studies in the Physical Sciences*,⁴, 89-136 (1974).

- 4 - Fourier présente en 1807, à la Première Classe de l'Institut, un mémoire intitulé "*Théorie de la propagation de la chaleur dans les solides*". Resté alors inédit, ce mémoire constitue la base d'un second mémoire sur le même sujet, couronné par l'Institut en 1812. Parmi les ouvrages sur Fourier, on pourra retenir : I.Grattan-Guinness en collaboration avec J.R.Ravetz, *Joseph Fourier 1768-1830*, Cambridge (1972) (cet ouvrage contient en outre le premier mémoire inédit de Fourier); J.Herivel, *Joseph Fourier : the man and the physicist*, Oxford (1975). Il faut signaler aussi ce recueil de textes commentés : J.Herivel,

Joseph Fourier face aux objections contre sa théorie de la chaleur, Lettres inédites 1808-1816, Bibliothèque nationale, Paris (1980).

- 5 - *L'Essai sur l'origine des connaissances humaines* (1746), le *Traité des Systèmes* (1749), le *Traité des Sensations* (1754) et la *Langue des Calculs* (an VI) sont les oeuvres principales d'Etienne Bonnot de Condillac (1715-1780), seul philosophe empiriste français d'importance ayant vécu au siècle des Lumières. Sur l'influence de la théorie de la connaissance de Condillac sur la science française, voir par exemple les articles de M.Guillaume, J.Pigeaud, M.Malherbe, J.Dhombres, parus dans *Sciences et Techniques en perspective*, 2, Université de Nantes (année 1982-83). J.Dhombres, en particulier, étudie dans quelle mesure Condillac peut être considéré comme acteur et théoricien de la mathématisation du monde scientifique vers la fin du 18^{ème} siècle et le début du 19^{ème} siècle ("la Langue des Calculs de Condillac, ou comment propager les Lumières").
- 6 - Il faut bien évaluer le sens de cette démarche : ce n'est pas simplement d'une première étape, simplifiée, sur la voie de la théorisation du phénomène de propagation de la chaleur qu'il s'agit. Par elle, Fourier fixe des limites au réductionnisme mécaniste : il existe des phénomènes qui ne sont pas du ressort des théories dynamiques. Mais il fixe aussi des limites à la *Théorie analytique de la chaleur*: «la force répulsive de la chaleur, opposée à l'attraction des molécules ou à la compression extérieure, concourt à la composition des corps solides ou liquides formés d'un ou plusieurs principes et détermine les propriétés élastiques des fluides aériformes, mais ces recherches n'appartiennent point à l'objet que nous traitons et rentrent dans les théories dynamiques» (12)(art.55).
- 7 - G.Bachelard a déjà attiré l'attention sur les présupposés de la théorie de Fourier : «La liaison entre l'agent calorifique et la matière où il circule ne laisse pas de présenter des difficultés. Fourier dit bien que "la chaleur agit de la même

manière dans le vide, dans les fluides élastiques et dans les masses liquides ou solides ; elle ne s'y propage que par voie d'irradiation, mais ses effets sensibles diffèrent selon la nature des corps". On pourra toujours lui objecter que les effets différents peuvent être mis au compte de caloriques différents, en suivant l'inspiration des doctrines du 18ème siècle. Au fond, en effet, c'est gratuitement qu'on suppose que l'action de la chaleur, prise à son principe, est la même dans tous les corps. Comme on est bien forcé de constater que les effets sensibles sont différents, c'est la matière qu'on charge d'apporter tous les éléments de la différenciation. Il s'agit donc d'une véritable coopération substantielle où la chaleur conserve une unité de caractère qui, tout bien considéré, est hypothétique. Tout ce qu'on peut dire, c'est que l'hypothèse fut heureuse» (13).

8 - Fourier indique comment l'application du principe de la communication de la chaleur entre deux molécules contigües permet de calculer la quantité de chaleur qui traverse une surface plane (par exemple un cercle passant par le point m) : «Tous les points qui sont extrêmement voisins du point m , et qui sont au-dessous du plan, exercent leur action pendant l'instant infiniment petit dt sur tous ceux qui sont au-dessus du plan et extrêmement voisins du point m , c'est-à-dire que chacun de ces points placés d'un même côté du plan enverra de la chaleur à chacun de ceux qui sont placés de l'autre côté (...) La somme de toutes les actions partielles qui s'exercent à travers le cercle ω , c'est-à-dire la somme de toutes les quantités de chaleur qui, traversant un point quelconque de ce cercle, passent de la partie du solide qui est inférieure au plan dans la partie supérieure, compose le flux dont il faut trouver l'expression » (12)(art.96).

9 - Pour surmonter la difficulté analytique de l'inhomogénéité, Fourier cherche d'abord à saisir les phénomènes par l'intuition: «On considérera que la quantité de chaleur qui passe d'une tranche dans la tranche voisine ou dans le milieu qui la touche ne dépend pas seulement de la différence entre la température

actuelle de la tranche et celle de la tranche suivante ou du milieu, elle dépend encore de l'étendue du contact et aussi de la conductibilité, c'est-à-dire de la facilité avec laquelle la chaleur passe dans la tranche en contact ou dans le milieu (...)

Les deux tranches qui se touchent ayant une épaisseur infiniment petite dx , la chaleur est transmise instantanément de l'une à l'autre ; et passe dans ce sens avec une facilité infiniment plus grande qu'elle ne passe de l'intérieur de la tranche dans l'air. La conductibilité de la tranche à l'air ne dépend point de dx et n'augmente point à mesure que cette différence devient infiniment petite. Il n'en est pas de même de la conductibilité d'une tranche à l'autre, et si on suppose que la différence dx qui était d'abord finie, soit continuellement divisée et devienne infiniment petite, la facilité avec laquelle la chaleur passera d'une tranche à l'autre, augmentera continuellement et ainsi la conductibilité est infinie pour deux tranches infiniment peu épaisses. Pour exprimer cette dernière condition, il faut diviser par dx le facteur qui mesure la conductibilité d'une tranche à l'autre. A la vérité on ne peut pas déterminer rationnellement si ce facteur relatif à la conductibilité est constant, mais l'expérience indique qu'on peut le regarder comme tel»(15).

- 10 - Les "algébristes" définissent les dérivées de tous ordres d'une fonction comme les coefficients d'un développement en série de puissances (série de Taylor), tandis que les "géomètres" définissent la dérivée en terme de tangente à une courbe représentant la fonction. Entre les "algébristes" et les "géomètres", il y a aussi la différence entre l'abstrait et le visualisable, entre la rigueur et la simplicité. Sur les styles "algébrique" et "géométrique", voir par exemple :
- I.Grattan-Guinness, *Mathematical Physics, 1800-1835 : genesis in France and development in Germany, Preliminary draft for conference proceedings Epistemologische und soziale Probleme der Wissenschaftsentwicklung im frühen 19. Jahrhundert*, 69-89, Bielefeld (1979) ; J.V.Grabiner, *Changing attitudes toward mathematical rigor : Lagrange and analysis in the eighteenth and*

nineteenth centuries, *ibid.*, 50-68.

- 11 - Pour Laplace, la théorie de Fourier est, sinon inexacte, du moins inachevée : «*j'ai cherché à établir que les phénomènes de la nature se réduisent en dernière analyse à des actions ad distans de molécule à molécule, et que la considération de ces actions doit servir de base à la théorie mathématique de ces phénomènes. Mais, de même que les géomètres avaient été conduits aux équations du mouvement de la lumière dans l'atmosphère, en partant d'une supposition inexacte, de même l'hypothèse de l'action de la chaleur limitée au contact peut conduire aux équations du mouvement de la chaleur dans l'intérieur et à la surface des corps. Je dois observer que M. Fourier est déjà parvenu à ces équations, dont les véritables fondements me paraissent être ceux que je viens de présenter*»(2).
- 12 - Au reste, le concept d'action de contact n'invalide pas celui d'action à distance, dans la mesure où ils ne sont pas de même ordre : le premier porte sur un effet, le second sur une cause. Quand Fourier affirme que le mouvement propre de la chaleur peut être tenu pour principe fondamental de sa théorie, il fait simplement abstraction des causes profondes de ce mouvement. L'idée de continuité attachée au principe de communication de la chaleur n'est pas inconciliable avec l'hypothèse de discontinuité de la matière.
- 13 - Rien d'étonnant, dès lors, que Cauchy propose une deuxième théorie, inspirée cette fois par le modèle mécanico-moléculaire. Cette théorie commence à être publiée sous le titre : *Sur l'équilibre et le mouvement d'un système de points matériels sollicités par des forces d'attraction ou de répulsion mutuelle, Exercices de Mathématiques*, 3ème année, 188-212 (1828) ; *Oeuvres complètes*, 2ème série, 8, 227-52, Gauthier-Villars, Paris.
- 14 - Laplace et Poisson ont, eux aussi, reconnu des analogies, mais ils ne les ont pas développées mathématiquement. Dans une section de sa *Mécanique céleste* sur la figure de la Terre,

Laplace ajoute un chapitre sur le refroidissement de la Terre, dans lequel il observe que les méthodes de résolution qu'il a employées pour la gravitation des corps peuvent être appliquées aux problèmes de la chaleur. Poisson, dans sa théorie du magnétisme, remarque aussi une analogie entre l'équation de magnétisation des matériaux homogènes et l'équation de continuité (ou de conservation) d'un fluide. Mais il la rejette, pour des raisons physiques : *« nous ne nous arrêterons pas à développer cette analogie, qui serait sans utilité pour la solution du problème qui nous occupe, et qui induirait en erreur sur la nature du magnétisme »* (Mémoire sur la théorie du magnétisme, *Mémoires de l'Académie des Sciences*, 5, 247-338 (1821-22)).

- 15 - Le terme "potentiel" a été utilisé pour la première fois par Green en 1828. Mais c'est Laplace qui, pour simplifier le problème de la gravitation, avait déjà proposé d'utiliser la fonction V , "*somme de toutes les molécules du corps, divisée par leurs distances respectives au point attiré*" ,

$$V = \iiint (\rho/r) dt$$
, où ρ est la densité de matière attractive, r la distance et dt un élément de volume.

- 16 - Il n'est pas dans notre intention d'exposer ici la théorie électrique de Thomson. Signalons néanmoins cet important théorème : toute distribution locale d'électricité peut être remplacée, pour l'étude de ses effets à l'extérieur d'elle, par une surface équipotentielle qui l'entoure et qui a une densité superficielle d'électricité proportionnelle à la force électrique originelle en chaque point de la surface. Ce théorème est fondé sur l'analogie entre source et flux de chaleur d'une part, source et force électrique d'autre part. Pour que l'analogie soit complète, Thomson a dû au préalable exprimer la température sous la même forme que le potentiel, c'est-à-dire comme une intégrale sur des sources, expression tout à fait inédite dans les traités sur la chaleur.

- 17 - Pour une analyse détaillée du cadre conceptuel de l'Electrostatique de Faraday, voir par exemple : D.Gooding,

Conceptual and experimental bases of Faraday's denial of electrostatic action at a distance, *Studies in History and Philosophy of Science*, 9, n°2, 117-149(1978) ; D.Gooding, Metaphysics versus measurement : the conversion and conservation of force in Faraday's Physics, *Annals of Science*, 37, 1-29 (1980).

- 18 - Nous n'avons traité que de la première époque de Thomson, avant son adhésion aux idées de Joule. Les travaux que celui-ci effectue entre 1843 et 1847 démontrent l'équivalence entre une quantité de chaleur et un travail mécanique. Il apparaît alors nécessaire d'englober les concepts de chaleur et de travail dans un concept plus général, celui d'*énergie*. L'idée de conservation de la chaleur est remplacée par celle de conservation de l'énergie. La conception d'un mouvement (de la matière) de la chaleur est remplacée par l'hypothèse de Clausius selon laquelle «*la chaleur consiste dans un mouvement des molécules des corps*» (cf. chapitre 6). Ainsi la voie ouverte par Fourier, et prolongée par Thomson, apparaît-elle comme une phase de transition entre le point de vue *statique* et ses entités impondérables (fluides ou éther), et le point de vue *dynamique* nouveau, fondé sur le concept d'énergie. Sur l'émergence de la nouvelle physique de l'énergie, voir par exemple : Smith C., A new chart for british natural philosophy : the development of energy physics in the nineteenth century, *History of Science*, 16, 231-79 (1978) ; Harman P.M., *Energy, force and matter : the conceptual development of nineteenth-century Physics*, Cambridge University Press (1982).
- 19 - C'est un principe méthodologique similaire qui guide le chimiste écossais T.Graham dans l'édification de sa théorie de la diffusion. Nous avons relevé, chez lui, la coexistence de deux types de représentation de la diffusion (cf. chapitre 2) : d'une part un schématisme spatial proche des formes de l'expérience sensible, d'autre part une représentation atomistique *a priori*. Il semble qu'un modèle "cinétique", constitué d'entités purement imaginaires, ait pu nourrir son intuition. Mais sa théorie formalisée est indépendante d'hypothèses sur la

structure de la matière : l'"imaginaire" a cédé la place au "construit", la représentation "cinétique" s'est effacée devant les représentations conventionnelles de la Chimie et de la Mécanique. Toutefois Graham, soucieux d'assurer la continuité entre ses deux niveaux de représentation, a forgé à cette fin un concept de force original. Par sa manière de concilier ce qui vient de l'expérience et de l'analogie, et ce qui est posé *a priori* comme vision du monde atomique, la théorie de Graham, tout comme celle de Thomson, offre d'intéressantes perspectives sur la *Philosophie mécanique* écossaise.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- (1) Newton I., *Optics*, London (1704) ; *Traité d'Optique*, reproduction en fac-similé de l'édition française de 1722, Gauthier-Villars, Paris (1955)
- (2) Laplace P.S., Mémoire sur les mouvements de la lumière dans les milieux diaphanes, *Mémoires de l'Académie*, 10 (1810); *Oeuvres complètes*, 12, 267-98, Gauthier-Villars, Paris (1908)
- (3) Fox R., The rise and fall of Laplacian physics, *Historical Studies in the Physical Sciences*,4, 89-136 (1974)
- (4) Biot J.B., *Traité de physique expérimentale et mathématique*, 4 vol., Paris (1816)
- (5) Frankel E., J.B.Biot and the mathematization of experimental physics in Napoleonic France, *Historical Studies in the Physical Sciences*, 8, 33-72 (1977)
- (6) Laplace P.S., Sur l'action capillaire, *Journal de Physique*, 63 (1806) ; *Oeuvres complètes*,14, 233-46
- (7) Laplace P.S., Sur l'attraction des sphères et la répulsion des fluides élastiques, *Connaissance des Temps* (1824); *Oeuvres complètes*,13, 273-290
- (8) Laplace P.S., Développement de la théorie des fluides élastiques et application de cette théorie à la vitesse du son, *Connaissance des Temps* (1825); *Oeuvres complètes*, 13, 291-301
- (9) Poisson S.D., *Traité de Mécanique*, Paris (1811)
- (10) Poisson S.D., Sur les équations générales de l'équilibre et du mouvement des corps solides élastiques et des fluides, *Journal de l'Ecole Polytechnique*, 20ème cahier, tome 13, 1-174 (1831)
- (11) Arnold D.H., The Mécanique Physique of Siméon Denis Poisson : the evolution and isolation in France of his approach to physical theory (1800-1840), *Archive for History of Exact Sciences*, 28, Part 1 to 6 (1983); 29, Part 7 to 10 (1983)
- (12) Fourier J., *Oeuvres*, 1, *Théorie analytique de la chaleur*, G.Darboux, Gauthier-Villars, Paris (1888)
- (13) Bachelard G., *Etude sur l'évolution d'un problème de physique: la propagation thermique dans les solides*, Vrin, Paris (1928), réédition (1973)

- (14) Friedman R.M., The creation of a new science : Joseph Fourier's Analytical Theory of Heat, *Historical Studies in the Physical Sciences*, 8, 73-99 (1977)
- (15) Herivel J., Joseph Fourier face aux objections contre sa théorie de la chaleur -Lettres inédites 1808-1816, Bibliothèque nationale, Paris (1980)
- (16) Cauchy A.L., Recherches sur l'équilibre et le mouvement intérieur des corps solides ou fluides, élastiques ou non élastiques, *Bulletin de la Société Philomatique*, 9-13 (1823); *Oeuvres complètes*, 2ème série, 2, 300-304, Gauthier-Villars, Paris (1958)
- (17) Dahan-Dalmedico A., La mathématisation des théories de l'élasticité par A.L.Cauchy et les débats dans la physique mathématique française (1800-1840), *Sciences et Techniques en perspective*, 9, 1-100, Université de Nantes (1984-85)
- (18) Crosland M. and Smith C., The transmission of Physics from France to Britain : 1800-1840, *Historical Studies in the Physical Sciences*, 9, 1-61 (1978)
- (19) Smith C., "Mechanical Philosophy" and the emergence of Physics in Britain : 1800-1850, *Annals of Science*, 33, 3-29 (1976)
- (20) Thomson W., On the Uniform motion of heat in homogeneous solid bodies and its connexion with the mathematical theory of electricity, *Cambridge Mathematical Journal*, 3 (1842); also in *Philosophical Magazine*, 7, 502-15 (1854)
- (21) Wise M.N., The flow analogy to electricity and magnetism : William Thomson's reformulation of action at a distance, *Archive for History of Exact Sciences*, 25, n°1, 19-70 (1981)
- (22) Thomson W., On the elementary laws of statical electricity, *Cambridge and Dublin Mathematical Journal*, 1 (1845)
- (23) Faraday M., *Experimental researches in electricity*, 3 vol., London (1839,1844,1855)
- (24) Wise M.N., William Thomson's Mathematical route to energy conservation : a case study of the role of mathematics in concept formation, *Historical Studies in the Physical Sciences*, 10, 49-83 (1979)
- (25) Carnot S., *Réflexions sur la Puissance motrice du Feu et les*

- machines propres à développer cette puissance,, Paris (1824)*
- (26) Harman P.M., *Energy, force and matter : The conceptual development of nineteenth-century Physics*, Cambridge University Press (1982).

CHAPITRE IV

GEORG-SIMON OHM

ET LA PROPAGATION

DE L'ÉLECTRICITÉ GALVANIQUE

RESUME

Ohm a élaboré la première théorie unifiée des phénomènes de conductibilité électrique dans les métaux. Sa rupture conceptuelle majeure consiste dans l'idée que la transmission de l'électricité dans un corps peut être expliquée sans avoir besoin de recourir à une théorie générale de la matière et des forces entre particules. On sait que la *Théorie mathématique du circuit galvanique* présente une ressemblance formelle avec la *Théorie analytique de la chaleur* de Fourier. Nous montrons que, cependant, elle s'en distingue par son contenu conceptuel, profondément ancré dans la culture germanique : la théorie d'Ohm est sous-tendue par des conceptions dynamistes ; c'est une théorie du mouvement de l'électricité, construite suivant un modèle mécanique, qui présente des analogies avec la *Mécanique* kantienne. L'oeuvre d'Ohm est l'illustration exemplaire de l'influence déterminante d'une grille interprétative lors du procès de mathématisation d'un phénomène.

ABSTRACT

Ohm exhibited the first comprehensive theory of electric conductivity of metals. His major conceptual break lays in understanding that electricity transmission in a body need no longer be explained within a broad theory of matter and interparticulate forces. It is known that there is a formal similarity between Ohm's *Mathematical theory of the galvanic circuit* and Fourier's *Analytical theory of heat*. We show that, however, Ohm's theory differs in its conceptual content, strongly fixed in the German tradition : it is based on dynamical conceptions ; it is a theory of electricity motion, built by analogy with the Kantian *Mechanics*. Ohm's work exemplifies the decisive role of a conceptual framework in establishing mathematical equations for physical phenomena.

Le contenu de ce chapitre est en cours de publication:

*B.POURPRIX et R.LOCQUENEUX, G.S.OHM et la Théorie mathématique du circuit galvanique (1827), *Fundamenta Scientiae*, 9, n° 2 (1988)

*B.POURPRIX, La mathématisation des phénomènes galvaniques par G.S.OHM (1825-1827), *Revue d'Histoire des Sciences*, XLII/1-2, 139-154, 1989, (Actes des Journées d'Histoire des Sciences, "la Mathématisation 1780-1830", Paris, Mars 1988).

1 - INTRODUCTION

De 1825 à 1827, un certain Georg-Simon Ohm (1789-1854), professeur de mathématiques à Cologne, publie le résultat de ses recherches sur le *circuit galvanique*¹. Ce travail qui, plus tard, le rendra célèbre, est d'abord très mal accueilli. Ohm inaugure en effet un style de science tout à fait nouveau en Allemagne. Rompant avec la tradition spéculative (Naturphilosophie) d'une part, la tradition empiriste d'autre part, sa méthodologie associe étroitement l'explication physique et la description mathématique. Dans sa tâche de mathématisation des phénomènes galvaniques, Ohm procède successivement par synthèse et par analyse : il établit d'abord, sur une base empirique, les premières lois quantifiées du circuit galvanique ; puis il incorpore ces lois dans une théorie analytique de la propagation de l'électricité galvanique (au sens de la nouvelle analyse mathématique).

On a souvent dit que Ohm concevait la propagation de l'électricité sur le modèle de la propagation de la chaleur, et que sa *Théorie mathématique du circuit galvanique* (1827) est organisée de manière analogue à la *Théorie analytique de la chaleur* (1822) de Fourier. Mais cette appréciation nous paraît superficielle, dans la mesure où elle porte beaucoup plus sur la théorie achevée (mathématisée) que sur la théorie en cours d'élaboration. Elle nous semble avoir été forgée par les différentes tentatives positivistes de reconstruction logique d'une œuvre. Ce n'est pas le meilleur point de vue pour en appréhender les composantes culturelles et conceptuelles. En fait, ce qui constitue l'objet de la mathématisation d'Ohm, c'est le phénomène de propagation vu à travers le filtre d'une grille interprétative. On s'en aperçoit en dégagant les bases conceptuelles et physiques de sa théorie.

Tel est donc le but de la présente étude : montrer l'enjeu, l'originalité et la cohérence de cet acte de production conceptuelle dont la théorie d'Ohm est l'expression. Cela suppose de revenir, tout d'abord, à l'univers d'Ohm lui-même : le contexte culturel germanique d'une part, la controverse qui divise les galvanistes d'autre part.

2 - TRADITION SPECULATIVE ET TRADITION EMPIRISTE DANS LA PHYSIQUE GERMANIQUE DE 1800 à 1830

Dans les trois premières décennies du 19^e siècle, la physique germanique est caractérisée par la coexistence de deux traditions. Si le courant principal est de type empiriste, un certain nombre de scientifiques sont plus ou moins influencés par un système connu sous l'appellation de Naturphilosophie, version romantique d'une Philosophie de la Nature (1)(2).

2.1 La Naturphilosophie

Poussant à l'excès les idées de Kant sur le rôle de la Raison pure, Hegel (1770-1831) soutient que seul l'Esprit peut fournir la connaissance du Plan Divin, indépendamment des méthodes par essai et erreur employées au laboratoire. De son côté Schelling (1775-1854), figure centrale de la Naturphilosophie, prône une physique spéculative, qui doit servir de cadre à la recherche expérimentale, sans toutefois se substituer à elle. Le but ultime de la philosophie de Schelling est la découverte de certains principes *a priori* qui sont, par définition, inaccessibles à la connaissance empirique. Sa physique vise l'essence intime de la nature, alors que la physique empirique a pour objet la découverte des principes phénoménaux.

Le noyau de la métaphysique de Schelling est constitué par une conception *dynamique* de la nature. Suivant Schelling, les théories *mécaniques* ne peuvent plus rendre compte de la grande variété des nouveaux phénomènes, électriques, magnétiques et chimiques ; le réductionnisme mécaniste, qui tend à ramener toutes les forces de la nature à une force particulière, la force mécanique, est mis en échec. En revanche, une conception *dynamique* permet une représentation unitaire des phénomènes².

Schelling conçoit la nature comme le produit de deux tendances opposées, une activité productive et la limitation de cette activité ; les objets physiques sont le résultat de l'interaction de ces tendances. Les tendances se manifestent, au niveau phénoménal, comme deux forces primitives, répulsive et attractive, de sorte que les principes qui caractérisent l'essence intime de la réalité, bien qu'ils soient connus

seulement *a priori*, ont leurs correspondants empiriques. Par leur approche intuitive, immédiate, Schelling et les physiciens romantiques prétendent capter l'essence des phénomènes et fournir une vraie représentation de la réalité physique.

On considère souvent que la Naturphilosophie a exercé une forte influence sur la Science, et on cite comme exemples-types les recherches de Ritter sur le galvanisme et celles d'Oersted sur l'électro-magnétisme (3)³. Mais il s'agit surtout d'une influence culturelle, plus ou moins implicite, qui persistera jusqu'au milieu du siècle. De nombreux scientifiques (Fechner, W.Weber, etc ...) continueront de puiser ou d'exprimer leurs conceptions dans la philosophie idéaliste germanique traditionnelle, tout en s'insurgeant contre les excès de la Naturphilosophie spéculative (4). Même la variété germanique de la tradition empiriste porte l'empreinte de cette influence.

2.2 La tradition empiriste

Le courant principal en Physique est un courant empiriste, que K.L.Caneva (5) qualifie de "*Science du Concret*", par opposition à la "*Science de l'Abstrait*" qui va devenir prédominante dans les années 1830 et 1840. Pour les physiciens qui adhèrent à ce courant, le but de la physique reste l'explication de la cause et la recherche de l'essence des phénomènes. Mais cette "*physique des essences*" n'est pas de nature spéculative, elle accorde un statut privilégié à l'expérience et se reconnaît dans l'idéal inductiviste.

Le travail expérimental a un caractère essentiellement qualitatif ; il est guidé par l'idéal de l'"*expérience cruciale*", c'est-à-dire par la recherche d'une expérience simple, sans relevés quantitatifs, dont le résultat parlerait de lui-même, directement et de manière décisive, pour ou contre un point particulier en discussion. La croyance que l'expérience peut précéder toute conceptualisation conduit à privilégier exclusivement l'explication "*intuitive*" (*anschaulich*), au sens particulier que la Naturphilosophie donne à ce terme, c'est-à-dire une perception immédiate, n'utilisant pas d'images mentales. L'expérience est regardée, non seulement comme la source de toute théorie, mais aussi comme une méthode de démonstration. La conséquence en est un rejet explicite de l'utilisation des hypothèses et des méthodes hypothético-

déductives, ainsi que du langage mathématique, incapable de capter les aspects essentiellement physiques des phénomènes.

Les physiciens "*empiristes*" allemands vont jouer un grand rôle dans la longue et vive controverse sur l'origine et la nature de l'électricité voltaïque.

3 - LES CONCEPTIONS DES GALVANISTES AVANT OHM

Dès l'invention de la pile de Volta, en 1800, le galvanisme donne lieu à une controverse animée entre les tenants de deux hypothèses rivales sur la production de l'électricité voltaïque (ou du courant galvanique). L'Angleterre adopte l'hypothèse chimique de Davy, alors que l'Allemagne est favorable à l'hypothèse de contact, déjà proposée par Volta lui-même (la France, plus partagée, semble pencher vers l'hypothèse chimique). A cette controverse se superpose celle, toujours vive, sur la nature de l'électricité : est-ce un fluide? Ce fluide est-il unique, ou, comme on le pense plus généralement, l'électricité est-elle formée de deux fluides de signes contraires?

Les tenants de l'hypothèse chimique pensent que les actions chimiques et électriques dans la pile sont produites par une même cause. L'hypothèse chimique imprègne aussi la tradition mécanico-moléculaire française : par exemple la "*molécule*" de Poisson "*renferme*" des substances impondérables (fluides électriques et magnétiques, calorique) qui peuvent "*se détacher*" ou "*s'attacher*" aux particules de matière pondérable par le jeu de forces répulsives et attractives (6). Il est opportun de souligner ici l'étendue du pouvoir explicatif du modèle chimique de décomposition-recomposition, qu'on applique non seulement à la production de l'électricité, mais aussi (ultérieurement) à sa propagation dans les conducteurs métalliques : ainsi De La Rive, l'un des plus vigoureux défenseurs de l'hypothèse chimique, expliquera, en 1826, comment la propagation peut s'effectuer de proche en proche, en admettant que *<<le courant électrique qui est établi dans un conducteur, n'est autre chose qu'une succession de décompositions et de recompositions rapides de l'électricité propre à chacune de ses molécules>>*, lesquelles recompositions et décompositions sont provoquées par influence et décharge de molécule à molécule (7).

Les partisans de l'hypothèse du contact soutiennent, au contraire, que l'activité chimique dans la pile n'est qu'un effet du passage de l'électricité. Ils admettent que des métaux différents ont des attractions inégales pour les deux fluides électriques. Lorsque deux métaux sont en contact (soit direct, soit indirect par l'intermédiaire d'un liquide conducteur), leurs attractions inégales provoquent une séparation des deux électricités : le fluide positif se porte sur l'un des métaux, et le fluide négatif sur l'autre. Suivant De la Rive, un motif qui paraît avoir, <<a priori, influé sur la faveur dont jouit en Allemagne la théorie du contact dans l'électricité voltaïque (...), c'est qu'elle est fondée sur l'idée de la distinction des corps en électro-positifs et électro-négatifs, idée dont Berzelius a fait la base de sa théorie électro-chimique (1812). Or, comme les opinions de Berzelius 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>> (8).

Mais, au-delà de leur controverse sur l'origine de l'électricité voltaïque, les deux camps partagent un même cadre conceptuel, celui de l'Electrostatique, constitué au cours de l'étude de l'électricité de friction. Soucieux de rechercher la cause, la nature, l'essence de l'électricité, ils posent le problème du galvanisme en mettant l'accent sur la production de l'électricité dans la pile, plutôt que sur sa propagation dans les conducteurs, se heurtant d'emblée à un obstacle majeur, celui de l'interaction de l'électricité et de la matière. Ils tentent d'expliquer le galvanisme au moyen des concepts de l'Electrostatique, et notamment la quantité et l'intensité. La force électromotrice, conçue comme la force qui sépare les électricités positive et négative, en est un exemple : la différence $2Q$ entre les quantités d'électricité $+Q$ et $-Q$ sur les bornes de la pile ouverte rend compte du degré de séparation, lequel est identifié à l'*intensité statique* et mesuré au moyen de l'électroscope usuel à feuilles d'or. Si maintenant, les bornes de la pile sont reliées par un conducteur métallique, l'intensité statique disparaît ; ce phénomène est encore mal distingué de la décharge d'un appareil électrostatique comme la bouteille de Leyde⁴.

En 1819, Oersted constate que la circulation d'un courant provoque la déviation d'une aiguille aimantée. Il apparaît alors que ce phénomène peut servir à la réalisation d'appareils de mesure des courants galvaniques. Dès 1820, Schweigger met au point le premier galvanomètre, appelé alors *multiplicateur* : le courant passe dans plusieurs spires d'une bobine plate, donc son effet magnétique sur une aiguille aimantée est multiplié.

Ampère, en 1820, propose de distinguer les effets dus à l'*intensité statique* de ceux dus à l'électricité en mouvement. Une expérience paraît illustrer parfaitement l'indépendance de ces effets. Une pile voltaïque en circuit fermé engendre un courant qui produit une action magnétique M sur une aiguille aimantée. Plusieurs piles identiques à la première, mises en série dans le même circuit, produisent encore approximativement la même action magnétique M , alors que la force électromotrice est notablement plus grande. Ainsi la force électromotrice (ou *intensité statique*) de la pile voltaïque et l'intensité du courant qu'elle engendre apparaissent comme deux paramètres indépendants. L'un des mérites d'Ohm est d'avoir su dissiper cette illusion.

Ohm se propose de quantifier les diverses manifestations des <<*forces galvaniques*>> et, surtout, de fournir une explication unifiée de leur enchaînement. Pour parvenir au but, il emploie successivement deux méthodes, qui lui font parcourir la même route, mais dans des directions opposées. Par des procédés synthétiques, il découvre un petit nombre de faits primordiaux, et les lois mathématiques correspondantes, notamment celle connue aujourd'hui sous la forme $E = R I$ (1826). S'élevant par degrés, à partir de l'expérience et de l'intuition, il accède alors à un point de vue unitaire, un principe unique, en partie hypothétique, qui constitue un nouveau point de départ pour la démarche inverse, celle de l'analyse, telle qu'on la trouve à l'oeuvre dans sa *Théorie mathématique du circuit galvanique* (1827). Pour apprécier cette "*théorie analytique de l'électricité*", il nous faut d'abord prendre une mesure précise de sa base synthétique, empirique et inductive.

4 - LA GENESE DE LA LOI RELATIVE A LA «FORCE DU COURANT»

Le trait dominant des premiers travaux d'Ohm est leur caractère empirique. On les a souvent considérés comme des modèles de dérivation inductive de lois mathématiques à partir des données de l'expérience. Mais ce jugement nous paraît trop sommaire, dans la mesure où il méconnaît le cadre conceptuel qui dicte le choix des grandeurs à mettre en rapport.

Dans son premier article, publié en 1825, Ohm établit <<la loi selon laquelle les métaux conduisent l'électricité de contact>>(9). Le circuit, alimenté par une pile voltaïque, est fermé par un fil conducteur de longueur variable. Les <<forces galvaniques>> se manifestent par leur action sur une balance de torsion de Coulomb. Plus la longueur x du conducteur est grande, plus la force mesurée X est faible. L'introduction d'un fil conducteur dans le circuit occasionne donc une <<perte de force>> (*Kraftverlust*), $v = (X_n - X)/X_n$, définie par référence à la force <<normale>> X_n obtenue lorsque le circuit est fermé par un conducteur court. Ohm établit la relation

$$(1) v = m \log (1 + (x/x_0))$$

m est un coefficient empirique, x_0 est la longueur équivalente de la partie invariable du circuit (qui comprend aussi la pile).

Cette loi logarithmique ne surgit pas des données expérimentales. Elle s'appuie sur la conjecture qu'une petite variation de la longueur du circuit entraîne une variation proportionnelle de la perte de force :

$$(1') dv \propto dx / (x_0 + x)$$

Ce que recherche Ohm, c'est évidemment la forme mathématique la plus simple possible.

Mais cette loi d'Ohm nous paraît étrange, irréductible à la forme familière $I = E / R$: d'une part, elle ignore le concept d'intensité du courant ; d'autre part, c'est l'atténuation de la force, et non la force elle-même, qu'elle met en rapport avec la longueur du conducteur. Pour que cesse notre désarroi, il nous faut accepter d'entrer dans un autre univers conceptuel. Dans sa manière de concevoir la conduction électrique, Ohm considère que le conducteur variable exerce

une action de «résistance» (*Hinderniss*) sur la partie invariable du circuit; en terme d'analogie mécanique, la perte de force v mesure la «résistance» que le conducteur variable oppose au mouvement de l'électricité. C'est cette action de «résistance» qui semble être, d'abord, le phénomène central à décrire.

On peut maintenant se demander pourquoi Ohm, quelques mois plus tard, abandonne sa première loi, bien qu'elle semble confirmée par l'expérience. Certes, elle peut paraître incomplète, dans la mesure où elle décrit seulement l'influence de la longueur du conducteur, et rejette dans le coefficient m tout ce qui n'est pas encore élucidé. Mais il semble y avoir une raison plus déterminante. Barlow et A.C.Becquerel viennent de trouver des lois de variation de l'intensité du courant en fonction de la longueur, toutes deux différentes de la loi d'Ohm. C'est cette diversité de résultats qui conduit Ohm à prendre conscience que sa première loi incorpore des phénomènes parasites qui ont leur siège dans la pile (changement de concentration, polarisation) et qui provoquent l'instabilité du courant.

En Février 1826, Ohm publie une seconde version de sa loi (10). Pour s'affranchir des phénomènes parasites, il remplace la pile voltaïque par un couple thermoélectrique (qui présente le double avantage d'une force électromotrice constante et d'une résistance interne faible)⁵. C'est maintenant la force électromagnétique X elle-même qui paraît en relation simple avec la longueur x du fil test :

$$(2) X = a / (b + x)$$

Pour déterminer la nature des grandeurs a et b , Ohm porte les jonctions du thermocouple à différentes températures. Il montre que la grandeur a est liée à la «*tension électrique*» de la source. Le mot tension -*Spannung*- est à entendre au sens où la théorie de l'élasticité emploie ce mot, par exemple : la tension exercée sur un ressort. La grandeur b est liée à la «*résistance à la conduction*» (*Leitungswiderstand*) de la partie du circuit autre que le fil test. Soulignons que, pour sa première entrée en scène, le courant électrique prend l'aspect d'une force (*die Kraft des elektrischen Stromes*) communiquée à la balance de Coulomb. Ainsi de nombreux signes attestent que la loi d'Ohm, dans l'une ou l'autre de ses versions, est sous-tendue

par une analogie mécanique.

5 - LA JONCTION AVEC L'ELECTROSTATIQUE

En avril 1826, Ohm publie un nouvel article, dans lequel il déclare avoir découvert la clé d'une compréhension complète des phénomènes galvaniques (11). Selon lui, le fait capital est la «*tension électrique*» produite par la source. Cette grandeur, mesurée en circuit ouvert, au moyen de l'électromètre à feuilles d'or, correspond à la notion d'"*intensité statique*", alors utilisée en Electrostatique. Mais, chez Ohm, tout se passe comme si la tension (*Spannung*) était analogue à une tension mécanique : la tension appliquée entre les extrémités d'un conducteur se répercute en chaque endroit de ce conducteur, de la même manière que la tension appliquée aux extrémités d'un ressort provoque des contraintes en chaque point du ressort. Ohm affirme que chaque partie élémentaire d'un circuit peut être caractérisée par l'"*intensité de l'électricité*" qui s'y trouve. Il la mesure par la déviation de l'électromètre, due à un plan d'épreuve mis en contact avec la partie du conducteur concernée. Cette "*qualité intensive*" de l'électricité, qu'il appelle «*force électroscopique*» en un point, est celle que Kirchhoff, en 1849, identifiera au potentiel électrostatique de Poisson ; elle correspond à ce que nous appelons maintenant "*tension électrique*". Ohm montre que la force électroscopique varie linéairement d'un bout à l'autre du conducteur. Il s'agit là d'une découverte fondamentale.

C'est dans cette publication qu'on trouve les énoncés définitifs des deux lois du circuit galvanique :

$$(3) X = k a (S / L)$$

$$(4) u(x) = \pm a (x / L) + c$$

où X représente l'intensité (*Stärke*) du courant ; u(x) la force électroscopique à l'abscisse x ; k la conductibilité ; S la section et L la longueur du fil cylindrique ; a la tension appliquée à ses extrémités et c, une force électroscopique indépendante de x. La loi (3) n'est pas tout à fait nouvelle : elle s'accorde, notamment, avec les observations de H.Davy (1821), P.Barlow (1825) et A.C.Becquerel (1825). La loi (4), en revanche, est beaucoup plus originale.

Ainsi, Ohm réussit-il à déterminer avec précision ce qui reste constant (l'intensité du courant) et ce qui décroît graduellement (la force électroscopique) le long du fil conducteur. Il réussit à assembler des faits qui, jusqu'alors, paraissaient dispersés, sans lien organique. Mais il lui reste encore une étape à franchir pour aboutir à la grande unification, celle des lois (3) et (4) : c'est l'objet de sa *Théorie mathématique du circuit galvanique* (12), qu'il publie dès l'année suivante, et qui constitue la forme la plus élaborée de ses conceptions.

On peut se demander pourquoi Ohm, après avoir établi la loi (2) relative à «*la force du courant*», a ainsi réorienté sa recherche vers une «*théorie des phénomènes électroscopiques produits par les forces galvaniques*». En fait, ce qu'il recherche, c'est un point de vue que l'on n'est pas obligé d'abandonner en passant du galvanisme à l'Electrostatique. Or la mécanique fournit ici un principe de jonction épistémologique. Elle lui permet de concevoir la conduction électrique et l'action électrostatique comme un seul et même processus d'électricité en mouvement, c'est-à-dire une action de proche en proche, par opposition à une action instantanée à distance. Mais, ce faisant, Ohm ne peut esquiver une question fondamentale : quelle est la loi du mouvement de l'électricité? Or le mouvement de l'électricité s'effectue avec une telle rapidité qu'il n'est pas possible d'en déterminer la loi par l'observation directe : c'est maintenant une nécessité absolue que de recourir à l'hypothèse.

C'est en ce point précis que se situe l'articulation entre les procédés synthétique et analytique. Les lois du circuit galvanique sont bien déterminées mathématiquement et suffisamment fondées expérimentalement. Il reste encore à les réunir sous un point de vue unitaire. Le pas décisif que fait maintenant Ohm est fait en qualité de physicien théoricien, qui porte sur la scène un principe unificateur hypothétique: la loi fondamentale du mouvement de l'électricité. Après avoir mis en oeuvre une procédure expérimentale pertinente (séparant d'abord, pour mieux relier ensuite, les manifestations électromagnétiques et électroscopiques du circuit), il élabore une théorie hypothético-déductive originale des phénomènes galvaniques. Une telle méthodologie, fondamentalement différente de celle suivie jusqu'alors par le courant

empiriste, justifie pleinement le point de vue de certains historiens, qui placent Ohm à la charnière entre deux époques bien différentes (5)(13)(14)(15).

Ohm est en effet l'un des premiers représentants d'un style de science tout à fait nouveau, qui va devenir dominant en Allemagne dans les années 1830 et 1840. La nouvelle attitude, qui a été qualifiée de *Science de l'Abstrait* par rapport à la *Science du Concret* (5), ou de *physique théorique* par rapport à la *physique des essences* (13), possède trois caractéristiques fondamentales : association étroite, voire identification, entre l'explication physique et la description mathématique ; adoption explicite d'une méthode hypothético-déductive ; préoccupation de mesure exacte. Cette méthodologie présente un caractère intrinsèquement hypothétique dans la mesure où les concepts et les théories sont considérés comme de simples hypothèses, que l'expérience est chargée de confirmer. En d'autres termes, la validité des hypothèses ne dépend que de la confirmation expérimentale des conséquences qu'on en tire, la notion de *vérité* n'a pas d'autre sens que celui de l'accord avec l'expérience. L'analyse de la *Théorie mathématique du circuit galvanique* permet de découvrir la spécificité germanique de cette pratique scientifique⁶.

6 - LA BASE CONCEPTUELLE DE LA "THEORIE MATHEMATIQUE DU CIRCUIT GALVANIQUE"

La *Théorie mathématique du circuit galvanique*, comme la *Théorie analytique de la chaleur* de Fourier, est *formellement* indépendante d'hypothèses spéciales sur la constitution intime de la matière. Pourtant elle repose sur une base conceptuelle dynamiste.

6.1 Définition et statut de la "force électroscopique"

L'une des originalités les plus tangibles de l'approche d'Ohm est la notion de "*force électroscopique*", autour de laquelle s'ordonne un nouveau cadre conceptuel, spécialement adapté au traitement de l'électricité en mouvement. Ohm commence par fixer le sens de l'expression "*force électroscopique*" :

«*Dans certaines circonstances, les corps acquièrent une propriété particulière que nous nommons électricité ; cette propriété se*

manifeste au dehors par ce caractère que les corps qui la possèdent s'attirent ou se repoussent les uns les autres. Pour constater d'une manière bien déterminée les variations qui surviennent dans l'état électrique d'un corps A, nous mettons dans chaque cas ce corps en rapport avec un deuxième corps mobile dont l'état électrique est invariable et que nous appelons électroscope ; l'action réciproque s'exerçant toujours dans les mêmes conditions, nous déterminons la force avec laquelle l'électroscope est repoussé ou attiré par le corps ; cette force est ce que nous appelons la force électroscopique du corps A (...) Le même corps A peut aussi servir à déterminer les forces électroscopiques correspondant aux divers points d'un troisième corps. Pour cela, on prend le corps A de très petites dimensions, de telle manière que, lorsqu'on le met en contact avec la partie du troisième corps que l'on veut explorer, on puisse, en raison de sa petitesse, le considérer comme substitué à cette partie» (12).

Si la force électroscopique est d'abord une force phénoménale, elle est aussi la manifestation d'une "cause" plus profonde. Ohm, partisan déclaré de l'hypothèse du contact, suppose que la mise en contact de deux substances hétérogènes libère une force primordiale, qui va ensuite se propager dans les conducteurs. Le plus souvent implicite, cette manière de voir est clairement exposée dans l'Appendice sur l'action chimique du circuit galvanique : «il y a cette différence entre la force électroscopique qui réside dans les éléments des corps et celle que nous avons considérée jusqu'ici (dans la propagation de l'électricité), que la première est liée intimement à la nature (Wesen) des éléments, et qu'elle ne peut passer de l'un à l'autre sans que le mode d'existence (Sein) de la partie du corps soit complètement changé.(...) Par analogie avec la chaleur, nous appellerons électricité liée la force électroscopique qui est inhérente à la nature de la partie constituante, et dont celle-ci ne peut se séparer sans cesser d'exister (sans perdre son Art des Seins), et nous nommerons électricité libre la force électroscopique qui n'est pas indispensable à la constitution des corps et qui peut, en conséquence, passer d'un élément à l'autre sans que pour cela les parties isolées perdent leur mode d'existence spécifique» (12). Ainsi, par-delà sa définition empirique au moyen de l'électroscope, la force électroscopique a-t-elle le statut

ontologique d'une entité substantielle.

6.2 Une rupture conceptuelle : le principe du mouvement propre de l'électricité

Ayant fait la distinction entre électricité *libre* et électricité *liée*, Ohm peut affirmer : «*quand l'électricité se propage par voie de conduction, les forces mises en jeu luttent sans obstacle les unes contre les autres, et pour ainsi dire sans intervention des corps matériels*» (12). Dès lors, le problème de la propagation de l'électricité peut être déconnecté totalement d'un problème auquel les galvanistes se sont heurtés jusqu'alors, celui de l'interaction entre l'électricité et la matière. Autrement dit, le mouvement propre de l'électricité peut être tenu pour principe fondamental : c'est en ce point précis que réside la rupture conceptuelle opérée par Ohm dans l'étude du galvanisme.

Grâce à cette déconnexion, les «*éléments*» des corps à prendre en compte dans la propagation de l'électricité peuvent être regardés comme de simples éléments d'espace, remplis de force (électroscopique) conformément à la vision continuiste de la tradition dynamiste. Suivant Ohm, «*l'échange d'électricité se produit exclusivement entre les éléments contigus*» (12). Cette "*hypothèse du contact*" remplace celle de Laplace d'actions moléculaires instantanées à distance. La propagation de l'électricité dans un corps n'est plus rapportée aux actions moléculaires (au sens de Laplace). Elle n'est pas conçue comme l'effet de forces répulsives et attractives entre l'électricité et le corps matériel, mais comme l'effet du mouvement propre de l'électricité dans l'espace occupé par le corps. Aucune hypothèse sur la structure discontinue de la matière n'est nécessaire⁷. Ohm évite ainsi un problème majeur, auquel se trouve confrontée toute méthodologie fortement réductionniste, et notamment l'école laplacienne (6) : le passage du niveau d'organisation moléculaire au niveau accessible à la perception.

C'est donc un pas décisif qu'effectue Ohm en affirmant que la propagation de l'électricité dans un corps peut constituer un domaine d'étude indépendant, séparé d'une théorie générale de la matière. Ayant

saisi ce changement de perspective, nous pouvons maintenant situer le sens du rapport d'Ohm à Fourier. Dans la première décennie du 19^{ème} siècle, Fourier a retiré l'étude de la propagation de la chaleur du vaste royaume de la "*philosophie naturelle*" et l'a établie comme une branche autonome bien définie de la physique mathématique, rompant ainsi avec le programme laplacien et son modèle moléculaire universel d'explication des phénomènes (16). La rupture conceptuelle d'Ohm semble donc procéder de celle opérée par Fourier vingt ans plus tôt : tel est l'un des aspects essentiels, mais souvent méconnu, de l'analogie entre les théories d'Ohm et de Fourier.

Toutefois ce n'est pas d'une filiation directe qu'il s'agit, dans la mesure où des conceptions de type dynamiste semblent avoir nourri l'intuition d'Ohm. Sa force électroscopique, selon toute apparence, est douée de la propriété de substantialité : elle emplit l'espace sans avoir besoin d'un substrat matériel. Mais, contrairement à la force de la Naturphilosophie, la force électroscopique est ontologiquement distincte de la matière. C'est cette dualité matière-force qui a pu constituer, chez Ohm, le cadre métaphysique propice à l'émergence du principe du mouvement de l'électricité, déconnecté du problème de l'interaction de l'électricité et de la matière ⁸.

Le principe fondamental du *mouvement propre* de l'électricité galvanique, envisagé d'un point de vue dynamiste, ouvre des perspectives toutes nouvelles pour la mathématisation du phénomène de propagation.

6.3 L'ouverture d'une voie nouvelle

On a cru voir une stricte analogie entre les méthodes de mathématisation d'Ohm et de Fourier. En fait, une différence essentielle les sépare. Chez Ohm, il n'y a pas discontinuité entre la base conceptuelle et physique de la théorie, et sa formalisation mathématique. Ohm se représente la propagation de l'électricité galvanique, non pas comme le résultat d'un échange d'électricité par rayonnement entre les molécules des corps, mais comme un mouvement unidirectionnel de l'électricité (i.e. de la «*force électroscopique*») ⁹. De plus il identifie «*élément*» physique et «*élément*» mathématique. Sa manière de concevoir l'action entre des «*éléments*» contigus, différente de l'action de contact au sens de Fourier, en témoigne : les «*éléments*» corporels

pris en compte dans la propagation de l'électricité sont de simples éléments d'espace, remplis par une distribution continue de force électroscopique. Ces conceptions continuistes donnent immédiatement prise au calcul analytique. Suivant Ohm, *«ces considérations sont liées intimement à l'esprit du calcul différentiel ; car la condition exigée par cette méthode de calcul, pour qu'une quantité puisse être considérée comme un élément, c'est précisément que toutes ses parties soient homogènes sous le rapport de la propriété soumise au calcul»*.

Comme Laplace, Poisson et d'autres physiciens de cette époque, Ohm cherche à vaincre la difficulté analytique que présente le premier traitement de Fourier en 1805 : *«dans tous les cas où des actions moléculaires sont mises en jeu, on a coutume de les envisager d'une manière particulière qui a été imaginée par Laplace ; on admet qu'une action directe s'établit même à des distances finies entre deux éléments, qui se trouvent séparés par d'autres éléments intermédiaires, mais on suppose que cette action décroît avec une telle rapidité qu'elle devient assez petite pour être négligée, dès que la distance est appréciable. Laplace a été conduit à admettre cette hypothèse, parce que, quand on suppose que l'action directe s'exerce exclusivement entre les éléments contigus, les différentielles des variables ne sont pas de même ordre dans les deux membres des équations obtenues et que ce défaut d'homogénéité est en opposition avec l'esprit du calcul différentiel ; cette hétérogénéité, en apparence inévitable entre les deux membres d'une équation différentielle, qui cependant doivent être nécessairement égaux l'un à l'autre, est trop remarquable pour ne pas attirer l'attention de ceux pour qui de telles recherches ont du prix ; je vais donc essayer de donner une explication de cette énigme ; nous prendrons pour exemple la propagation de l'électricité, il ne sera pas difficile d'appliquer à toute autre question analogue les résultats obtenus»* (12).

Avec sa conception particulière des actions élémentaires, Ohm pense avoir surmonté, mieux que Laplace, cette difficulté analytique. Laplace doit effectuer une sommation laborieuse sur les actions des molécules individuelles, au prix d'une hypothèse simplificatrice contestable : il admet que les puissances supérieures de la distance sont négligeables devant la première puissance. Pour Ohm, la méthode de

Laplace est entachée d'une contradiction : Laplace traite comme des quantités finies des éléments infiniment petits placés à des distances infiniment petites. De plus, sa notion de centres ponctuels de force est trop *abstraite* : avec ces éléments d'espace *imaginaires* (*gedachten*), on perd presque complètement de vue la nature *physique* des corps. Ohm évite une intégration moléculaire problématique, sans pour autant négliger les actions *physiques* élémentaires. Aussi bien cela permet-il, selon lui, de transcender les notions d'action à distance (Laplace) et d'action de contact (Fourier) : «*notre manière d'envisager les actions moléculaires résume en elle les vues de Laplace et celles de Fourier dans sa théorie de la chaleur, et elle concilie en quelque sorte les unes avec les autres*» (12). C'est donc bien de l'ouverture d'une voie nouvelle qu'il s'agit : «*On voit que je me suis écarté de la marche que Laplace a adoptée et qui a généralement été suivie jusqu'à présent pour l'étude des actions moléculaires, et j'espère que la voie que j'ai ouverte se recommandera par sa généralité, sa simplicité, sa clarté, et par la lumière qu'elle pourra jeter sur le véritable caractère des méthodes précédemment employées*» (12).

En fait, à travers la critique de la méthode laplacienne, c'est le réductionnisme mécaniste qui est visé, car jugé incapable de saisir les aspects essentiellement physiques des phénomènes. Mais c'est aussi bien la méthode de Fourier qui est mise en cause, pour une raison, somme toute, analogue : en effet Ohm n'admet pas qu'on puisse faire la distinction entre la théorie mathématique et son interprétation physique, entre la construction d'un modèle et la représentation de la réalité physique. Ce qu'il propose, c'est d'aborder la mathématisation sous l'angle d'une association étroite, voire d'une identification, entre l'explication physique et la description mathématique.

7 - LA MATHÉMATISATION DU MOUVEMENT DE L'ELECTRICITE

Nous montrons maintenant que la *Théorie mathématique du circuit galvanique* est une théorie de la transmission de la force électroscopique, construite sur le mode d'une théorie mécanique. Pour ne pas interpréter à contresens le mot "*mécanique*", il faut bien comprendre ce que signifie l'hostilité d'Ohm au réductionnisme mécaniste : c'est le rejet de toute vision mécanique de la nature, qu'il s'agisse de la vision

laplacienne, ou de celle qui dominera ensuite, et selon laquelle la matière en mouvement est la base de tous les phénomènes physiques. Suivant Ohm, il faut se garder de réduire la physique à la mécanique. Il n'y a pas de raison de privilégier la force mécanique par rapport aux autres forces physiques, elles ont toutes le même statut ontologique. Chez Ohm, l'électricité n'est pas réduite à une forme de mouvement, ni la force électroscopique à une force mécanique. Ainsi les choses doivent être claires : il ne s'agit pas d'une théorie mécanique de l'électricité, mais d'une théorie construite suivant un modèle mécanique.

7.1 Le principe de transmission de la force électroscopique

Tout d'abord, Ohm doit traduire son idée fondamentale du mouvement propre de l'électricité dans le langage de l'analyse mathématique. Le point de départ est un fait empirique transféré à l'échelle microscopique : si les forces électroscopiques, présentes dans les «*éléments*» d'un corps, sont d'intensités différentes, elles ont tendance à s'égaliser : *«Il est nécessaire d'établir la loi générale qui règle l'échange des forces électroscopiques entre les éléments d'un corps (...) Quand deux éléments électriques E et E', d'égale grandeur et de même forme, semblablement placés l'un par rapport à l'autre, mais doués de forces électroscopiques d'inégales intensités, sont situés à distance convenable l'un de l'autre, ils manifestent une tendance vers l'état d'équilibre ; ils vont continuellement en se rapprochant de la moyenne de leurs états électriques, jusqu'à ce qu'ils l'aient atteinte. C'est-à-dire que l'état électrique des deux éléments se modifie aussi longtemps qu'il existe une différence entre leurs forces électroscopiques, mais cet état devient invariable quand les deux éléments sont arrivés à la même force électroscopique. Par conséquent la variation de l'état électrique et la différence des forces électroscopiques sont deux quantités liées entre elles de telle manière qu'elles disparaissent en même temps»* (12).

Mais la loi qui régit la transmission de la force électroscopique a nécessairement un caractère hypothétique : *«nous supposons que la variation ayant lieu dans les deux éléments dans un temps extrêmement court est proportionnelle à la différence de leurs forces électroscopiques actuelles et à la grandeur de l'intervalle de*

temps considéré (...). Quand nous supposons que la variation est exactement proportionnelle à la différence des forces électroscopiques, nous faisons une hypothèse de calcul, la plus naturelle et la plus simple qu'on puisse imaginer : tout le reste est fourni par l'expérience. Le mouvement de l'électricité s'effectue dans la plupart des corps avec une telle rapidité qu'il est rarement possible de déterminer les variations qui se produisent en différents points, et par conséquent nous ne sommes pas en état de découvrir, par l'observation directe, la loi suivant laquelle ces variations s'effectuent. Les phénomènes galvaniques, dans lesquels de telles variations sont stationnaires, sont donc d'un très grand intérêt pour la confirmation de notre hypothèse» (12).

Ainsi le principe de transmission de l'électricité est-il formellement analogue au principe de transmission de la chaleur : «j'ai admis que la grandeur du passage (*Übergang*) d'électricité entre deux éléments contigus est proportionnelle à la différence des forces électroscopiques que possèdent les deux éléments, de la même manière que dans la théorie de la chaleur on considère le passage de chaleur entre deux éléments comme proportionnel à la différence de leurs températures» (12).

7.2 Le concept de quantité d'électricité

Partant du concept de force électroscopique, Ohm va forger celui de quantité d'électricité. «Lorsque les deux éléments E et E' ne sont pas de même grandeur, il est permis de les regarder comme des sommes formées de parties égales. Admettons que l'élément E soit composé de m parties parfaitement égales entre elles, et l'élément E' de m' parties exactement égales aux premières ; (...) la somme des actions de toutes les m' parties de l'élément E' sur une partie de E sera m' fois plus grande que l'action exercée par une seule partie de E' , et la somme de toutes les actions de l'élément E' sur les m parties de E sera mm' fois plus grande que l'action d'une partie de E' sur une partie de E » (12). C'est cette somme qui constitue, chez Ohm, la définition de la quantité d'électricité transportée de E' à E dans l'élément de temps dt . Elle a pour expression $\alpha mm' (u' - u)dt$; u et u' désignent les forces électroscopiques des deux éléments E et E' , m et m' les volumes qu'ils occupent, et α un coefficient qui dépend de la distance entre les deux

éléments. Ainsi la quantité d'électricité représente «*la somme des actions électroscopiques rapportée à la grandeur des éléments*».

Dans le raisonnement précédent, l'action exercée par un élément E' sur un autre élément E est proportionnelle au volume des deux éléments. Il en est ainsi lorsque les éléments ont des dimensions très petites en comparaison de leur distance mutuelle. Cette supposition n'est plus admissible quand il s'agit de l'action mutuelle d'éléments situés à des distances infiniment petites. Il est donc préférable d'écrire l'expression de la quantité d'électricité échangée entre deux éléments sous la forme générale $dQ = A (u' - u)dt$, où A est une fonction des dimensions et de la distance moyenne des éléments.

7.3 La loi fondamentale du mouvement de l'électricité

Il convient maintenant d'apprécier à sa juste valeur l'enjeu de cette élaboration conceptuelle. A la lumière du trajet précédent, on pouvait s'attendre à ce que Ohm cherche à établir un parallèle entre l'action électrique et l'action mécanique (au sens commun du mot action), entre le mouvement de l'électricité et le mouvement de la matière pondérable. Sa conception de l'action mécanique est exposée dans l'*Appendice sur l'action chimique du circuit galvanique* (12). Entre deux molécules, de forces électroscopiques respectives u et u', est développée, pendant un laps de temps dt, une «*force répulsive*» $A' uu' dt$, où A' est fonction de la position, de la grandeur et de la forme des deux molécules. On voit donc que la quantité d'électricité transportée d'un élément à un autre correspond à la force répulsive développée entre deux molécules ; et la variation de l'état électrique des éléments, c'est-à-dire la variation de leur force électroscopique, correspond à la variation de l'état mécanique des molécules, c'est-à-dire la variation de leur vitesse ou de leur quantité de mouvement.

Ainsi tout porte à croire que la loi générale qui règle la transmission de la force électroscopique entre deux éléments d'un corps, $dQ = A(u' - u)dt$, n'est pas seulement une imitation de la loi de Fourier. Dans la théorie d'Ohm, cette loi fondamentale du mouvement de l'électricité doit être en rapport étroit avec la relation fondamentale de la Dynamique $d(mv) = F dt$.

7.4 Le concept de pouvoir de conduction

A partir du concept de quantité d'électricité, Ohm définit le pouvoir de conduction ou conductibilité : «*La conductibilité k établie entre deux points (ou entre deux éléments électriques E et E') est le produit de la quantité d'électricité q transmise en un certain temps d'un point à l'autre (ou d'un élément à l'autre) par la distance s qui les sépare ($k = qs$)*»(12). Il s'agit encore une fois d'une définition inspirée par la Mécanique : le pouvoir de conduction est l'analogue du «*moment d'action*» d'une force mécanique. Ce qu'il écrit dans l'*Appendice sur l'action chimique du circuit galvanique* nous éclaire sur sa conception de l'action mécanique : «*j'entends par moment d'action le résultat obtenu en multipliant la force répulsive q' , développée entre deux molécules dans des circonstances déterminées, par leur moyenne distance s' , c'est-à-dire $k' = q's'$* »(12). Ce n'est donc pas un hasard si l'on trouve la même définition du pouvoir de conduction chez un autre physicien allemand, Ludwig Wilhelmy, l'un des premiers à élaborer une théorie *mécanique* de la chaleur (17). Cette définition particulière de la conductibilité des corps, pour l'électricité ou la chaleur, en quoi se cristallise la conceptualisation du phénomène de propagation, n'a évidemment point d'analogue dans la *Théorie analytique de la chaleur* de Fourier.

7.5 La phase déductive

Reste à Ohm, ayant défini ses concepts, à déduire les lois du circuit galvanique. Si q désigne maintenant la quantité d'électricité transportée par unité de temps entre deux éléments dont les forces électroscopiques diffèrent d'une unité, il obtient simplement $q = A$ et $k = As$. Par conséquent, l'expression générale de la quantité d'électricité transmise de l'élément E' à l'élément E dans l'intervalle de temps dt peut être réécrite sous la forme $dQ = k ((u' - u)/s) dt$. Ohm considère, dans le conducteur cylindrique, trois tranches consécutives infiniment minces. En faisant le bilan des quantités d'électricité gagnée et perdue par la tranche intermédiaire, il obtient l'*"équation de propagation"* $(du/dt) = K(d^2u/dx^2)$. Dans le cas du régime stationnaire ($du/dt = 0$), l'intégration de ces lois locales conduit aux lois globales énoncées ci-dessus (cf. 5ème partie). Ainsi les lois

"empiriques" (3) et (4) se trouvent-elles maintenant intégrées à une théorie hypothético-déductive originale qui, pour la première fois, donne aux phénomènes de *courant* et de *tension* dans le circuit galvanique une interprétation unifiée¹⁰.

Mais il importe maintenant de resituer la mathématisation d'Ohm dans son contexte culturel. Initiateur d'un style de physique nouveau, Ohm n'en continue pas moins de puiser dans la tradition germanique : on peut en effet découvrir des similitudes entre la *Théorie mathématique du circuit galvanique* et la *Mécanique* kantienne, celle des *Premiers principes métaphysiques de la science de la nature* (18).

7.6 Les analogies avec la Mécanique kantienne

Dans le langage kantien, le produit de la force motrice F par l'élément de temps dt est la sollicitation $F dt$. L'effet produit par la sollicitation est la variation de la vitesse v du corps de masse m -ou encore la variation de sa quantité de mouvement mv - conformément à la relation fondamentale $m dv = F dt$. Dans l'action électroscopique mutuelle de deux éléments d'un corps conducteur, de forces électroscopiques u et u' , la force motrice est $F = A(u' - u)$. L'effet de la "sollicitation" électrique $F dt$ est la variation de la force électroscopique de chaque élément, ou encore la communication d'une certaine quantité d'électricité, concept qui joue un rôle analogue à la quantité de mouvement. Notons, à ce propos, que la quantité d'électricité (douée d'un signe + ou -) est représentée par deux formules distinctes : d'une part une formule différentielle, $A(u' - u)dt$, qui exprime l'identité de la cause (sollicitation) et de l'effet (quantité d'électricité communiquée), et qui est la seule à jouer un rôle dans la théorie de la propagation de l'électricité ; d'autre part une formule qui a une signification actuelle, réalisée : «la quantité d'électricité n'est autre que le produit de la force électroscopique par le volume de l'espace dans lequel elle est répandue, dans le cas où la force est uniformément répartie dans cet espace»(12)¹¹.

Chez Kant, la permanence de la quantité de mouvement forme le corps de la troisième loi de la *Mécanique*, celle qui affirme que «dans toute communication du mouvement, l'action est toujours égale à la réaction» ; l'autre permanent, la masse, ne joue qu'un rôle secondaire

quand il s'agit de préciser le contenu de la loi fondamentale qui régit la communication du mouvement. De même, chez Ohm, dans la recherche de la loi fondamentale de la communication de l'électricité entre deux éléments, c'est la quantité d'électricité qui joue le premier rôle, non une hypothétique substance-électricité. On peut donc interpréter comme un retour à la source kantienne le rejet, par Ohm, de la physique des essences, et son refus de prendre parti sur la nature matérielle de l'électricité.

Si la substance-électricité ne joue aucun rôle explicite dans la théorie d'Ohm, sa présence sous-jacente est toutefois un réquisit absolu, la condition même de la conservation de la quantité d'électricité. On peut également soupçonner sa présence dans la manière d'envisager l'action réciproque de deux éléments électriques d'un corps : si Ohm n'éprouve pas le besoin de distinguer plusieurs cas, selon que les éléments sont éloignés, rapprochés, ou même se recouvrent partiellement, c'est que la substance-électricité, comme la substance-masse kantienne, n'est pas simple, mais spatiale et divisible comme l'espace.

8 - CONCLUSION

Par sa manière de traiter le mouvement de l'électricité galvanique indépendamment d'une théorie générale de la matière, comme par sa méthodologie (ses principes empiriques, le nombre restreint de ses hypothèses, sa formalisation analytique), l'oeuvre d'Ohm présente des analogies marquées avec la théorie de Fourier. Ohm semble emprunter la voie ouverte par Fourier, Fresnel et ceux qui oeuvrent à la création d'une Physique unifiée, basée sur un nouveau "*programme*" d'explication mécanique (19). Mais d'autre part, l'oeuvre du physicien allemand reflète l'influence profonde de la culture germanique : par son contenu conceptuel (ses conceptions dynamistes, ses analogies avec la *Mécanique* kantienne), la *Théorie mathématique du circuit galvanique* se distingue nettement de la *Théorie analytique de la chaleur*.

Il y a donc des raisons de suspecter l'idée de "*programme positiviste*", tout particulièrement défendue par M.Heidelberger (13), qui voit dans l'oeuvre d'Ohm l'illustration exemplaire de sa thèse sur la

"reconstruction logique du changement révolutionnaire". «La physique théorique, (affirme-t-il), par contraste (avec la "physique des essences"), tient à un programme positiviste que Fourier fut un des premiers à formuler dans sa Théorie analytique de la chaleur de 1822. Avec cette théorie, Ohm se représente de manière abstraite le flux d'électricité par analogie avec le flux de chaleur. Il se considère encore comme un adhérent de la théorie du contact, mais l'importance de cette préconception s'efface graduellement, et sa théorie, une fois formée, montre tous les signes d'un modèle phénoménologique : dans sa forme finale, elle est compatible aussi bien avec l'hypothèse du contact qu'avec celle des chimistes». A cela il ajoute : «tout en étant séparée des théories établies, la théorie d'Ohm est aussi un mélange d'éléments théoriques disparates, empruntés à des théories très différentes». Que l'unité profonde de la théorie d'Ohm puisse ainsi échapper à l'analyse n'étonnera pas, dès lors que Heidelberger se trouve impliqué dans une problématique néo-positiviste qui n'appréhende que partiellement les composantes culturelles et conceptuelles d'une oeuvre au cours de son élaboration.

De notre étude il ressort que la pensée physique et métaphysique d'Ohm joue un rôle majeur dans l'établissement des équations du circuit galvanique. C'est parce que l'objet de la mathématisation d'Ohm est vu à travers le filtre d'une grille interprétative dynamiste, donc continuiste, qu'il s'adapte parfaitement à l'esprit du calcul analytique. La théorie du circuit galvanique est l'illustration exemplaire de l'influence déterminante d'une grille interprétative lors du procès de mathématisation d'un phénomène. Nous partageons pleinement l'opinion de R.M.Friedman (16) : à côté des aspects purement mathématiques, des considérations physiques et métaphysiques ont trop souvent été négligées par certains historiens ; il importe de les restituer, car elles constituent une dimension essentielle du processus d'élaboration des théories physiques.

NOTES

1 - Georg-Simon Ohm est né en 1789 à Erlangen, en Bavière. Son père lui apprend son métier de serrurier et quelques éléments d'algèbre, de géométrie et de physique. Ohm entreprend ensuite des études avec l'intention d'entrer dans l'enseignement. De 1804 à 1817, sans situation stable, il vit dans un état voisin de la misère. Enfin, en 1817, il est nommé professeur de mathématiques au Grand Collège des Jésuites de Cologne. C'est là que, pendant ses loisirs, Ohm se livre à l'étude des phénomènes galvaniques. Il met à profit son expérience de serrurier pour fabriquer les instruments nécessaires au développement de ses idées. De 1825 à 1827, il publie ses premières et principales recherches sur le *circuit galvanique*. Ce travail qui, plus tard, le rendra célèbre, est d'abord très mal accueilli. Ohm en est tellement choqué qu'il démissionne du poste qu'il occupe à Cologne, et se trouve ainsi privé des moyens nécessaires à la poursuite de ses recherches. En 1833, il accepte un poste de professeur à l'Ecole Polytechnique de Nüremberg, que lui propose le gouvernement bavarois. Mais c'est grâce à la Royal Society de Londres qui, en 1841, lui décerne la Médaille de Copley, que ses travaux commencent d'être appréciés à leur juste valeur. Après avoir dirigé l'Ecole Polytechnique, il quitte Nüremberg pour Munich en 1849 ; d'abord conservateur des collections de physique, il est chargé, à partir de 1852, de la chaire de physique expérimentale à l'Université. Les nombreux écrits de G.S.Ohm ont été réunis par E.Lommel dans l'ouvrage : *Gesammelte Abhandlungen von G.S.Ohm*, 855 pages, Leipzig (1892). Signalons aussi l'article de K.L.Caneva sur G.S.OHM, in *Dictionary of Scientific Biographies*, Scribners, Vol 10, 186-94 (1974), qui contient un résumé de sa *Théorie mathématique du circuit galvanique*.

2 - Dans les théories *dynamistes*, la matière est l'apparence sous laquelle se manifeste un jeu de forces primitives, répulsives et attractives, et c'est ce jeu de forces qui engendre la diversité des substances, pondérables et impondérables ; les représentants les plus connus des thèses dynamistes sont Leibniz, Boscovich, Kant et les romantiques allemands de la Naturphilosophie, notamment Schelling et Ritter. A l'inverse, les théories *mécanistes*, ou *atomistes*, supposent que la matière est composée de parties élémentaires primordiales, ou corps durs impénétrables ; ainsi, par exemple, la

tradition mécanico-moléculaire française (Laplace, Poisson) considère le substrat matériel (matière pondérable et fluides impondérables) comme le concept premier, et la force comme une émanation de la matière.

3 - Ritter (1776-1810) et Oersted (1777-1851) sont les deux physiciens romantiques les plus typiques. Ils trouvent leur source d'inspiration dans l'oeuvre de Schelling, qui abolit la séparation de la matière et de l'esprit, de la nature et de Dieu, du cosmos et de la conscience. Ils perçoivent des analogies profondes entre tous les phénomènes et en donnent une interprétation dynamiste. Ainsi, dans le modèle de Ritter (1798), l'élément simple, appelé "*individualité remplissant l'espace*", est conçu dynamiquement, c'est-à-dire comme le résultat de forces fondamentales ; l'interaction entre deux "*individualités*" peut se manifester, soit comme une action chimique (processus dynamique total), soit comme une action électrique (processus dynamique partiel), soit encore, par l'intermédiaire d'une troisième "*individualité*", comme une action galvanique, et même physiologique, attendu que, pour Ritter, la corrélation observée entre les phénomènes galvaniques et physiologiques n'est pas fortuite. Pour Oersted, les phénomènes électriques ou magnétiques s'étendent dans l'espace comme la chaleur ou la lumière, et ces phénomènes ont une source unique, un "*conflit électrique*", qu'il imagine comme une succession d'interruptions et de rétablissements d'équilibre électrique ; en mettant en évidence, en 1819, l'action d'un courant électrique sur un aimant, il réalise son désir d'unifier l'électricité et le magnétisme (sur Oersted et la naissance de l'électromagnétisme, voir : S.Balibar, *La Recherche*, n°133, mai 1982).

4 - Voir, sur ce point, le chapitre intitulé "L'arrière-plan conceptuel et expérimental : électricité, magnétisme et voltaïsme en 1820", in C.Blondel, *A.M.Ampère et la création de l'électrodynamique (1820-1827)*, Paris, Bibliothèque nationale (1982).

5 - C'est en 1821 que Seebeck découvre cette nouvelle source de courants continus, les thermocouples. De nombreux physiciens pensent alors qu'il existe deux sortes de courants électriques : le courant hydroélectrique, produit par les piles, et le courant thermoélectrique, produit par les thermocouples. Par un vaste travail expérimental, publié

en 1831 et 1837, Pouillet démontre «*l'identité des lois auxquelles ces courants sont soumis*» et présume qu'ils sont de même nature, les différences attribuées aux deux sortes de courants étant dues au seul fait que les thermocouples produisent des courants de très faible intensité.

6 - La théorie d'Ohm est souvent présentée, à l'étranger, comme une conception mathématique basée sur une pure hypothèse. Ainsi, par exemple, Pouillet prétend que «*M. Ohm n'a donné de la justesse de sa pensée qu'une démonstration mathématique, fondée sur des considérations d'électricité statique qui, aujourd'hui encore, auraient elles-mêmes besoin de démonstration. M. Ohm, en un mot, a donné cette loi, non pas comme conséquence de principes avoués et reconnus, mais comme conséquence d'une pure hypothèse*» (*C.R. Académie des Sciences*, 20, p. 209, 1845). On sait que Pouillet a engagé une querelle de priorité après avoir découvert, indépendamment, la loi d'Ohm. Son attitude paraît significative de l'incompréhension des savants étrangers à l'égard d'une méthodologie allemande jugée trop imprégnée de pensée spéculative.

7 - On peut voir un lien entre la conception pseudo-continuiste d'Ohm et celle de Faraday de 1822 qui rejette l'action à distance. Sur les deux hypothèses concurrentes, hypothèse du champ et hypothèse de l'action à distance, voir par exemple : J.M.Sanchez-Ron, The problem of interaction : on the history of the action-at-a-distance Concept in Physics, *Fundamenta Scientiae*, 4, n° 1, 55-76 (1983) ; J. Cazenobe, Physique ou Philosophie? (Le sens d'une «*mésentente cordiale*» en théorie de l'électricité au XIX^e siècle), *Revue de Synthèse*, III^e s., n°110, 187-202 (1983).

8 - Il est intéressant de noter que la théorie de Mayer de la "Conservation de la force", c'est-à-dire de l'énergie, édiflée à partir de 1842, présente des similarités conceptuelles avec la théorie d'Ohm du "circuit galvanique". M.N.Wise affirme que Mayer, «*en refusant de réduire la chaleur (et l'électricité) à la matière, au mouvement, et aux forces agissant entre les parties de la matière, conservait la notion de force de la Naturphilosophie comme une sorte de substance, maintenant indépendante de la matière, mais ayant encore le même statut que la matière*»(4). Cette opinion rejoint celle de P.M.Heimann, Mayer's Concept

of "Force" : the "Axis" of a New Science of Physics, *Historical Studies in the Physical Sciences*, 7, 277-96 (1976) : Mayer rejette ce qui est au centre du travail de Joule, c'est-à-dire la théorie mécanique de la chaleur ; mouvement et chaleur ont, chez lui, le même statut ontologique, chacune de ces forces phénoménales étant une manifestation différente d'une unique force fondamentale (Urkraft). La mise en lumière d'analogies conceptuelles entre les théories d'Ohm et de Mayer laisse deviner le nouveau paysage de la sphère culturelle germanique dans la période de déclin de la Naturphilosophie.

9 - Rappelons que les molécules de Fourier, séparées les unes des autres par du vide, rayonnent du calorique dans toutes les directions. La propagation de la chaleur résulte de ces échanges de calorique. Mais la description par un flux proportionnel au gradient de température ne porte pas l'empreinte de ce concept d'échange. La formalisation mathématique de la théorie est, en quelque sorte, disjointe de la représentation physique du phénomène.

10 - La loi d'Ohm, sous sa forme bien connue $E = RI$, peut laisser croire que la résistance R du conducteur a joué un rôle essentiel dans l'élaboration de la théorie. Il n'en est rien : c'est dans la conductibilité k qu'est inscrite la conceptualisation première du phénomène de propagation.

11 - Sur la *sollicitation* kantienne, voir l'ouvrage de J.Vuillemin, *Physique et métaphysique kantienne*, PUF, Paris (1955), p. 323-324.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- (1) M.AMBACHER, *Méthode de la Philosophie de la Nature*, PUF (1961);
les Philosophies de la Nature, Que sais-je? PUF (1974).
- (2) G. GUSDORF, *Le savoir romantique de la Nature*, Payot, Paris (1985).
- (3) B.GOWER, Speculations in Physics : The history and practice of Naturphilosophie, *Studies in History and Philosophy of Science*, 3, 301-56 (1973).
- (4) M.N.WISE, German concepts of force, energy and the electromagnetic ether : 1845-1880, chapitre 9, 269-307, in *Conceptions of ether, Studies in the History of ether theories 1740-1900*, G.N.Cantor and M.J.S.Hodge, Cambridge University Press (1981).
- (5) K.L.CANEVA, From Galvanism to Electrodynamics : the transformation of German Physics and its social context, *Historical Studies in the Physical Sciences*, 9, 63-159 (1978).
- (6) S.D.POISSON, Mémoire sur les équations générales de l'équilibre et du mouvement des corps solides élastiques et des fluides, *Journal de l'Ecole Polytechnique*, 20^e cahier, 1-174 (1831).
- (7) A.DE LA RIVE, Recherches sur une propriété particulière des conducteurs métalliques de l'électricité, *Mémoire de la Société de Physique et d'Histoire naturelle de Genève*, 3, 2^e partie, 201-16 (1826).
- (8) A.DE LA RIVE, Observations sur l'article de M.Wartmann, relatif aux travaux et aux opinions des Allemands sur la pile voltaïque, *Archives de l'Electricité*, 1, 67-73 (1841).
- (9) G.S.OHM, Vorläufige Anzeige des Gesetzes, nach welchem Metalle die Contactelektricität leiten, (*Pogg.*) *Annalen der Physik und Chemie*, 4, 79-88 (1825).
- (10) G.S.OHM, Bestimmung des Gesetzes, nach welchem Metalle die

Contactelektricität leiten, nebst einem Entwurfe zu einer Theorie des Voltaischen Apparates und des Schweigger'schen Multipliers, *Schweigger's Journal*, 46, 137-66 (1826).

- (11) G.S.OHM, Versuch einer Theorie der durch galvanische Kräfte hervorgebrachten elektroskopischen Erscheinungen, (*Pogg.*) *Annalen der Physik und Chemie*, 6, 459-69 (1826) ; 7, 45-54 (1826).
- (12) G.S.OHM, *Die galvanische Kette, mathematisch bearbeitet*, Berlin (1827) ; traduit par J.M.Gaugain, *Théorie mathématique des courants électriques*, Paris (1860).
- (13) M.HEIDELBERGER, Towards a logical reconstruction of revolutionary change : the case of Ohm as an example, *Studies in History and Philosophy of Science*, 11, n°2, 103-21 (1980).
- (14) H.J.J.WINTER, The reception of Ohm's electrical researches by his Contemporaries, *Philosophical Magazine*, 35, 371-86 (1944).
- (15) M.L.SCHAGRIN, Resistance to Ohm's Law, *American Journal of Physics*, 31, 536-47 (1963).
- (16) R.M.FRIEDMAN, The creation of a new science : Joseph Fourier's Analytical Theory of Heat, *Historical Studies in the Physical Sciences*, 8, 73-99 (1977).
- (17) L.WILHELMY, *Versuch einer mathematisch-physikalischen Wärme-Theorie*, Heidelberg (1851).
- (18) E.KANT, *Premiers principes métaphysiques de la science de la nature* (1786), traduction de J.Gibelin, 3è édition, Vrin, Paris (1982).
- (19) P.M.HARMAN, *Energy, Force and Matter : The Conceptual Development of Nineteenth-Century Physics*, Cambridge University Press (1982).

Nous avons vu que la théorie d'Ohm est sous-tendue par des conceptions dynamistes (la force conçue comme une substance). Mais d'autre part, elle est construite suivant un modèle mécanique, qui présente des analogies avec la *Mécanique* kantienne. Par ces deux traits essentiels, la *Théorie mathématique du circuit galvanique* est éminemment représentative de la transition entre les "*philosophies de la nature*" romantiques du début du siècle, et les "*philosophies mécaniques*" réductionnistes proposées en Allemagne après 1830.

Le programme de Laplace n'a connu qu'un succès éphémère, débordé qu'il fut par la découverte de nombreux phénomènes qu'il ne pouvait assimiler. Mais le réductionnisme mécaniste qu'il prônait n'est pas pour autant abandonné en bloc. C'est ainsi que l'Allemagne perpétue la tradition française de l'action à distance entre particules, au prix d'adaptations convenables, nécessitées par l'intégration à son propre cadre conceptuel. La théorie électrodynamique de W.Weber (1846) en est un exemple typique.¹ Moins connue, la *Théorie physique-mathématique de la chaleur* de L.Wilhelmy (1851) n'en est pas moins intéressante, dans la mesure où elle se présente comme l'une des toutes premières théories mécaniques de la chaleur².

L'exemple que nous privilégions dans le chapitre suivant est celui du biophysicien allemand Adolf Fick. Il est connu, de nos jours, pour ses travaux sur la diffusion de la matière pondérable à l'état liquide. Aussi la loi de Fick de l'hydrodiffusion est-elle notre principal objet d'étude. Mais, pour notre propos spécifique, la "*Mécanique fondée sur une nouvelle base métaphysique*" - prolongement philosophique des travaux "*positifs*" de Fick - est aussi du plus haut intérêt, puisqu'elle fournit un éclairage sur l'ensemble de l'oeuvre. Tel est donc le but de la présente étude: dégager les traits caractéristiques de cette "*philosophie mécanique idéaliste*", faire le départ de la tradition et de l'innovation. Nous pourrions ainsi mesurer à quel point la *Physique de la matière et des forces*, dans la seconde moitié du 19^{ème} siècle, reste influencée par les particularismes nationaux ou régionaux.

1 - Voir, à ce sujet: M.N.Wise, *German concepts of force, energy, and the electromagnetic ether: 1845-1880*, chapitre 9, 269-307, in *Conceptions of ether, Studies in the History of ether theories 1740-1900*, G.N.Cantor and M.J.S.Hodge, Cambridge University Press (1981).

2 - L.Wilhelmy, *Versuch einer mathematisch - physikalischen Wärme -Theorie*, Heidelberg (1851). Nous donnons un aperçu de cette théorie dans le Chapitre V.

CHAPITRE V

ADOLF FICK

ET LA DIFFUSION LIQUIDE

Adolf Fick (1829-1901) et la diffusion liquide: l'alliance entre une pratique scientifique et une philosophie idéaliste

BERNARD POURPRIX*
ROBERT LOCQUENEUX*

Résumé — En 1855 le biophysicien allemand Adolf Fick établit la loi fondamentale de la diffusion liquide, analogue à la loi de Fourier de la propagation de la chaleur. Mais Fick, contrairement à Fourier, ne tente pas de réduire la physique à l'analyse mathématique: son analogie n'est pas seulement un instrument heuristique fécond, elle est corrélée à une représentation originale de la structure intime de la matière. Nous tentons d'abord de comprendre son modèle moléculaire en le replaçant dans le contexte d'une époque marquée par le conflit de l'atomisme et du dynamisme. Puis nous montrons que sa méthodologie et ses conceptions atomistiques reflètent sa dette philosophique envers l'héritage kantien. L'oeuvre de Fick témoigne, non pas d'une doctrine dépassée, mais d'un kantisme revivifié par une pratique scientifique. Elle permet de mieux comprendre les buts et les méthodes de la science *idéaliste* allemande au 19^e siècle.

Abstract — The fundamental law of liquid diffusion (1855) is due to the German biophysicist Adolf Fick, who assumed an analogy to Fourier's law of heat propagation. But Fick, unlike Fourier, did not reduce physics to mathematical analysis: his powerful heuristic analogy is connected with an original interpretation of the inner structure of matter. It is, first, in the context of both prevailing rival doctrines of atomism and dynamism that his own molecular representation may be understood. Next it is shown that Fick's methodological and atomistic views reflect his philosophical debt to Kantian heritage. Fick's work exemplifies the cross-fertilization between scientific practice and revived Kantian metaphysics. It provides, therefore, a way for a fuller understanding of the goals and methods of German *Idealist Science* in the nineteenth century.

1. Introduction

Jusqu'au début du 19^e siècle, la diffusion est englobée dans l'ensemble des phénomènes de dissolution et ne constitue pas un objet d'étude en soi. Le mélange physique, comme la dissolution d'un sel dans l'eau par exemple, n'est pas distingué de la combinaison chimique. Les doctrines chimiques successives [1] se présentent comme des théories générales comprenant toutes les phases de la

*Groupe d'Histoire des Sciences - Laboratoire de Physique Théorique - U.F.R. de Physique Fondamentale - Université de Lille 1 - 59655 - Villeneuve d'Ascq Cédex

dissolution, depuis le premier acte de division ou désagrégation du sel, jusqu'à l'état final caractérisé par une parfaite homogénéité de la solution, en passant par la dispersion (propagation ou diffusion) des parties du sel dans l'eau. La plupart de ces doctrines donnent de la diffusion une explication souvent aisée, quand elles ne la passent pas sous silence, tellement elle s'impose d'elle-même. C'est qu'elles ont à faire face à des questions plus importantes, notamment celles relatives à la structure intime de la solution homogène. La complexité du problème de la composition a été maintes fois soulignée [2, 3]. Par ailleurs, les différentes doctrines chimiques portent la marque, à des degrés divers, de conceptions psychologiques de la dissolution. Le nom de dissolution lui-même entretient des fantasmagories, des confusions et des simplismes qui apparaissent au travers de descriptions souvent pittoresques. Les analogies sont fréquentes: on remarque particulièrement la permanence de l'idée naturelle que la chaleur (le "feu") est une substance dissolvante qui coopère étroitement avec les autres dissolvants (les "menstrues").

Cependant, à partir des années 1800, la diffusion acquiert progressivement une relative autonomie et sa propre identité, grâce à deux facteurs principaux. L'un a trait aux séparations que physiciens et chimistes opèrent entre les phénomènes: la distinction entre mélange physique et combinaison chimique (illustrée par la controverse entre Proust et Berthollet), l'étude de la diffusion gazeuse (théorie de Dalton des mélanges de gaz: 1801), les recherches sur la diffusion de la chaleur (loi de Fourier: 1807). Ainsi une nouvelle attitude se fait jour, qui consiste à distinguer avant de relier, à chercher des lois particulières qu'on tentera ultérieurement d'intégrer à des théories générales. Cette attitude s'oppose à celle des tenants des anciennes doctrines chimiques qui, d'emblée, réduisaient à un principe explicatif unique, forçaient à entrer dans un même cadre la diversité des phénomènes de dissolution.

L'autre facteur bénéfique à l'étude de la diffusion liquide est l'ouverture, en physiologie, d'un nouveau champ de recherche, liée à l'adoption d'une nouvelle attitude intellectuelle. Vers 1825, H. Dutrochet entreprend une étude des phénomènes d'osmose et de diffusion à travers les membranes perméables. S'opposant au vitalisme, il tente d'appliquer les concepts et les méthodes de la physique à l'étude des organismes vivants. Plusieurs physiologistes allemands, et notamment A. Fick (1829-1901), suivent cette nouvelle voie.

Fick pense que l'hydrodiffusion à travers les membranes n'est pas une propriété spécifique des organismes vivants, mais un phénomène physique hautement intéressant, dont on a le plus souvent négligé l'analogie avec la propagation d'un corps dissous dans un liquide. C'est ce dernier phénomène, plus simple, qu'il se propose d'expliquer tout d'abord. Guidé par la très forte présomption d'une analogie entre la diffusion liquide et la propagation de la chaleur dans un milieu conducteur, Fick établit, en 1855, une loi quantitative, formelle-

ment identique à celle de Fourier. La loi de Fick rend compte du phénomène élémentaire de diffusion d'un corps dissous entre deux couches liquides adjacentes. Elle s'est révélée exacte par la suite, du moins dans les limites d'un certain domaine de validité qu'il a fallu lui affecter.

Dans la littérature, l'énoncé de la loi de Fick est généralement accompagné d'un bref commentaire sur sa découverte par analogie, mais il est rarement fait mention des représentations atomistiques qui la sous-tendent. Le but de notre article est de montrer comment Fick procède pour élaborer sa loi de la diffusion, de présenter sa pratique scientifique et le cadre intellectuel de sa pensée, d'analyser les rapports qu'entretiennent, chez lui, conceptualisation, formalisation et expérimentation. Nous tentons de dégager le rôle de ses représentations atomistiques de la matière et nous nous interrogeons sur la nature des liens qui les unissent à son raisonnement par analogie. S'inspirant à la fois des conceptions mécanico-moléculaires de Poisson, et de la version dynamiste qu'en a donnée le physicien allemand Wilhelmy, Fick se forge sa propre représentation des actions moléculaires. Etroitement reliée à la loi de la diffusion, cette représentation apparaît d'abord comme une sorte de syncrétisme entre les deux doctrines concurrentes que sont l'atomisme et le dynamisme. Puis, en proposant plus tard un principe explicatif général et unique de tous les phénomènes — principe qui peut être considéré comme le prolongement obligé, le fondement métaphysique nécessaire de sa loi de la diffusion — Fick révèle que le système kantien constitue le cadre représentatif et méthodologique privilégié à partir duquel sa pensée s'élabore. Son oeuvre, loin d'apparaître comme le pâle reflet d'une doctrine périmée, témoigne au contraire d'une pensée vivante, d'un kantisme revivifié par sa pratique de biophysicien¹.

¹ Les recherches de Fick sur la diffusion et l'osmose ne constituent qu'une partie de son oeuvre. Fick est connu aussi pour ses travaux en physiologie des muscles et des nerfs, et en optique physiologique. En outre, ses écrits philosophiques permettent de mieux saisir le cadre intellectuel de sa pensée. Pour avoir une vue d'ensemble sur sa vie et son oeuvre, on pourra consulter l'article écrit par l'un de ses assistants, F. Schenck, *Zum Andenken an A. Fick*, qui sert d'introduction à l'ouvrage en 4 volumes: A. Fick, *Gesammelte Schriften*, Würzburg, Stahel'sche Verlags-Anstalt, 1903-04 (le volume 1 comprend les écrits philosophiques, physiques et anatomiques, les volumes 2 et 3 rassemblent les articles de physiologie, et le volume 4 différents écrits). Signalons seulement les grandes étapes de sa carrière. Dès le collège de Kassel (Land de Hesse), sa ville natale, Fick manifeste de grandes aptitudes pour les mathématiques et son intention première est de faire des mathématiques. Pourtant il entreprend une carrière dans la recherche médicale. Il entre en 1847 à l'université de Marburg où travaille Carl Ludwig. En 1849 Fick va suivre des cours à Berlin; il y rencontre J. Müller, H. Helmholtz, E. Du Bois-Reymond. Il revient à Marburg en 1851 pour recevoir le diplôme de docteur en médecine. En 1852, Fick s'établit à Zürich comme assistant de C. Ludwig, professeur d'anatomie et de physiologie. Il lui succède en 1862, en tant que professeur de physiologie, jusqu'en 1868, date à laquelle il accepte un poste similaire à Würzburg, qu'il occupe pendant 31 ans.

2. Origine et nature du programme de recherche de Fick sur la diffusion

Le programme de recherche de Fick sur la diffusion prend en considération certains travaux antérieurs ou contemporains, dont l'esprit, la méthode et les problématiques définissent des lignes directrices: d'une part, les travaux des biophysiciens allemands, et notamment ceux de Ernst Brücke (1819-92), sur la diffusion liquide à travers les membranes et les cloisons perméables; d'autre part, les travaux du chimiste écossais Thomas Graham (1805-69) sur la diffusion gazeuse et liquide.

A partir de 1825 environ, la diffusion liquide et l'osmose à travers les membranes sont souvent associées dans une même recherche. Le physiologiste français Henri Dutrochet (1776-1847) observe que, lorsque deux liquides d'inégales densités sont séparés par une membrane organique, il s'établit, au travers de cette membrane, deux courants inégaux: un *courant fort* ou *courant d'endosmose*, dirigé du liquide le moins dense vers le liquide le plus dense, et un *courant faible* ou *courant d'exosmose*, dirigé en sens inverse. Il résulte de cette inégalité que le liquide le plus dense s'accroît en volume aux dépens du liquide le moins dense. Dutrochet interprète ces faits comme la manifestation de deux courants électriques opposés [4]. Ce faisant, l'expérimentateur traduit ses observations dans un langage grandement tributaire de la théorie censée les expliquer. Le double courant d'osmose n'est donc pas une pure donnée empirique, un fait objectif indubitable. Les *faits découverts* par Dutrochet sont en réalité des *faits construits* dans le cadre d'une théorie de l'électricité et, par conséquent, ils ne peuvent être transférés purement et simplement dans un autre cadre théorique. Malgré l'accueil défavorable fait à sa théorie électrique des faits d'osmose, Dutrochet exerce une influence considérable sur les physiologistes de son époque:

Dutrochet a ouvert une voie nouvelle (...). On peut concevoir que l'endosmose ait servi de véhicule à sa conception du matérialisme mécaniste qui a si fortement impressionné les physiologistes allemands (...). Il a été un des combattants les plus déterminés de la nouvelle direction prise par la physiologie dans l'élimination du vitalisme dans les années 1820-1830 [5].

En Allemagne se développent, sous l'impulsion de Johannes Müller (1801-58) et de Carl Ludwig (1816-95), deux approches de la physiologie, qu'on peut qualifier, en raccourci, de biochimique et de biophysique. En ce qui concerne plus particulièrement le courant des biophysiciens — auquel appartient Fick — son essor rapide dans les années 1830 et 1840 a souvent été considéré par les historiens comme un événement scientifique révolutionnaire². Certes, la fécondité de la biophysique tranche sur la relative stérilité scientifique des vues romanti-

²On classe habituellement les biophysiciens allemands de cette époque en deux groupes: d'une part le groupe de Berlin, constitué par Carl Ludwig (1816-95) (qui ira s'établir à Leipzig), Ernst Brücke (1819-92), Hermann von Helmholtz (1821-95), Emil Du Bois-Reymond (1818-96) et Gustav Magnus (1802-70); d'autre part le groupe de Leipzig, avec notamment Carl Ludwig, Ernst Heinrich Weber (1795-1878), Karl Vierordt (1818-84).

ques sur la nature (Naturphilosophie) de l'époque précédente. Cependant, derrière cette apparence révolutionnaire, il est possible de déceler une continuité culturelle sous-jacente. La survivance d'une influence puissante de l'épistémologie romantique sur la science, en biophysique notamment, a été mise en lumière par C.A. Culotta [6]. En recherchant les racines culturelles (idéalisme, romantisme) des biophysiciens allemands, cet auteur évite la méprise d'une relation nécessaire entre biophysique et matérialisme. Il souligne que l'opposition au vitalisme ne se traduit pas forcément par une adhésion au matérialisme, et que le recours aux lois physiques pour comprendre la biologie n'implique pas nécessairement le présupposé que la biologie est totalement réductible à la physique. Nous verrons que la pratique scientifique de Fick illustre parfaitement cette thèse.

C'est le biophysicien E. Brücke qui propose, en 1843, la première théorie mécanique moléculaire du mélange de deux liquides séparés par une cloison poreuse [7]. Ses idées sont, en grande partie, accueillies favorablement par Ludwig [8]; elles auront beaucoup d'influence sur Fick, alors assistant de Ludwig.

La théorie de Brücke repose sur deux hypothèses complémentaires: quand un sel en solution aqueuse est séparé d'un volume d'eau pure par une cloison poreuse, 1° les molécules constituant les parois des pores de la cloison exercent, sur les molécules d'eau, une attraction plus grande que sur les molécules de sel et, par conséquent, les molécules se répartissent à l'intérieur de chaque pore en deux couches concentriques, la couche de paroi, formée d'eau pure, et le filet central, constitué d'eau et de sel; 2° deux phénomènes distincts participent au mélange des deux liquides, d'une part un phénomène de diffusion dans le filet central (diffusion de sel dans un sens et diffusion d'eau en sens inverse), d'autre part un phénomène d'osmose dans la couche de paroi (courant d'eau dirigé de l'eau pure vers la solution aqueuse, responsable de la variation de volume observée de chaque côté de la cloison).

Cette explication est radicalement nouvelle; elle va à l'encontre d'idées communes, à cette époque, sur la constitution des solutions et leur propagation.

Observons, dit Brücke, les explications données jusqu'à présent sur les changements de volume par diffusion, elles se basent toutes(...) sur l'attraction différente des fluides entre eux-mêmes, entre eux et la cloison, et impliquent donc toujours l'idée que le liquide qui se trouve d'un côté de la cloison, coule dans l'autre liquide, et que celui-ci coule dans le premier. Si l'on se figure que les solutions coulent réellement l'une dans l'autre, alors cela implique la supposition que les forces motrices agissent sur les solutions en tant que telles, et non sur les molécules constituantes du solvant et du corps dissous, et ainsi celles-ci ne devraient pas pouvoir se mouvoir indépendamment les unes des autres³.

³Manquant d'arguments suffisamment solides pour entraîner à eux seuls l'adhésion, Brücke tourne en dérision l'ancienne interprétation: "Si, d'un côté de la cloison, se trouve au commencement une solution aqueuse de sucre, et de l'autre côté, et si ces deux fluides coulent l'un dans

De la théorie de Brücke, grandement hypothétique, il n'émerge aucun argument décisif qui lui permette de s'imposer d'emblée comme seule valable. Mais cette construction possède pourtant deux atouts majeurs. D'une part, elle peut s'intégrer au cadre de la Mécanique physique développée avec succès depuis Poisson; d'autre part, elle bénéficie d'un haut degré de cohérence interne, grâce à la solidarité mutuelle de ses deux hypothèses. En rejetant certaines idées reçues sur les solutions (notamment l'idée que "deux solutions coulent l'une dans l'autre", et sa variante "quand un sel se dissout dans l'eau, c'est la dissolution, non le sel, qui se propage"), en affirmant que les molécules constituantes de solvant et de corps dissous peuvent se mouvoir séparément en conservant leur individualité, Brücke propose une reconstruction complète des phénomènes de mélange. Il définit ainsi un nouveau programme de recherche, à la réalisation duquel Fick apportera sa contribution⁴,

Parallèlement aux travaux des physiologistes, le chimiste T. Graham développe son propre programme de recherche sur la diffusion, fondamentalement différent. En 1833, il établit expérimentalement la première loi quantitative de la diffusion gazeuse, qui relie les diffusibilités des gaz à leurs densités [9]. Puis, en 1850, guidé par l'intuition d'une analogie entre la diffusion liquide et la diffusion gazeuse, il étend le champ d'application de sa loi aux liquides et suggère qu'elle pourrait fournir les *densités d'une nouvelle sorte de molécules, les molécules en solution* [10,11]. C'est à Graham qu'appartient le mérite de relancer des recherches spécifiques sur la diffusion simple dans les liquides, sans cloison ni membrane.

Fick entreprend, lui aussi, l'étude de la diffusion simple, comme première étape vers l'explication de la diffusion à travers les membranes, qui reste son objectif principal. Mais il ne peut exploiter les nombreux résultats expérimentaux de Graham. En effet les projets des deux chercheurs sont radicalement distincts: alors que le programme de Graham vise surtout à comparer les substances entre elles par le biais de leur diffusibilité, celui de Fick a pour but d'établir la loi fonda-

l'autre, aussitôt qu'un peu de solution sucrée est passée dans l'eau, des deux côtés de la cloison se trouvent alors des solutions sucrées, l'une étant plus concentrée que l'autre. Donc la solution concentrée doit couler dans la solution diluée, et la solution diluée dans la solution concentrée, une partie du sucre qui est déjà passée une fois à travers la membrane doit donc la traverser de nouveau, et il doit en être de même pour l'eau. Ceci est évidemment une idée non dépourvue d'une certaine bizarrerie".

⁴On s'est souvent demandé, avant et après Brücke, si le phénomène que certains désignent par *osmose* au sens large (par exemple endosmose et exosmose) et d'autres par *diffusion* au sens large est le même pour une membrane perméable organique et pour une cloison poreuse inorganique, et si ce phénomène est unique ou s'il est la résultante de plusieurs phénomènes distincts. Les réponses à ces questions peuvent être très diverses, car elles dépendent du cadre théorique dans lequel on s'est placé.

mentale régissant le phénomène élémentaire de diffusion d'une couche liquide à la suivante. C'est en 1855 que Fick parvient à une telle loi, grâce à sa conjecture féconde d'une analogie entre la diffusion d'un corps dissous dans un liquide et la diffusion de la chaleur dans un milieu conducteur [12,13,14]⁵.

3. Le raisonnement par analogie et la vérification expérimentale d'une conjecture

(...) Une très intime présomption, écrit Fick, s'imposa à moi, confirmée par l'expérience (...) La propagation d'un corps dissous dans un solvant, quand elle a lieu spontanément sous l'influence exclusive des forces moléculaires, s'effectue selon la même loi que celle établie par Fourier pour la propagation de la chaleur dans un conducteur (1807), et que Ohm a déjà appliquée, avec un éclatant succès, à la propagation de l'électricité (1827). On doit seulement remplacer, dans la loi de Fourier, le terme quantité de chaleur par le terme quantité de substance dissoute, et le mot température par le mot densité de la solution. La conductivité correspond, dans notre cas, à une constante qui dépend de l'affinité des deux corps [12].

La loi de Fick $I = -K (dc/dx)$ signifie que l'intensité I du courant de diffusion est proportionnelle au quotient différentiel (nous dirions maintenant *gradient*) de la concentration c du sel le long des lignes de courant; le coefficient de diffusion K est une constante caractéristique du sel et du solvant. De son hypothèse formulée mathématiquement, Fick déduit l'équation de diffusion $(dc/dt) = K (d^2c/dx^2)$ qui tient compte de la conservation de la quantité de corps dissous durant le processus de diffusion⁶.

Fick conçoit et réalise une expérience susceptible de confirmer la loi qu'il a perçue intuitivement. Il utilise un tube cylindrique vertical, ouvert aux deux extrémités, dont la base plonge dans une solution aqueuse saturée de sel et le sommet débouche dans un grand réservoir d'eau pure. Le tube est initialement rempli d'eau pure. Après un régime transitoire il s'établit un régime stationnaire, caractérisé par les deux faits suivants: 1° dans la colonne liquide la concentration c ,

⁵Il est vain de chercher à établir une correspondance entre les grandeurs physiques mesurées par les deux auteurs, car elles perdent toute signification hors de leur cadre théorique d'origine. Signalons seulement que l'hypothèse de Graham, soi-disant vérifiée par l'expérience, et selon laquelle l'analogie entre la diffusion liquide et la diffusion gazeuse peut être traduite en termes de *densité*, se révélera fallacieuse.

⁶La loi fondamentale de l'hydrodiffusion et l'analogie calorifique qui la sous-tend ont été présentes par Berthollet, l'un des derniers partisans d'une théorie chimique de la dissolution (*De la propagation de l'action de dissolution*, in *Essai de Statique Chimique*, tome 1, Paris, 1803). On s'accorde généralement pour reconnaître que Fick établit sa loi indépendamment des travaux de Berthollet. Mais il paraît improbable que Fick les ignore. En effet, le grand chimiste allemand Liebig, venu travailler en 1822-23 au laboratoire d'Arcueil, publie quelques années avant Fick un article (traduit de l'allemand par B. Schnepf, "Recherches sur quelques-unes des causes du mouvement des liquides dans l'organisme animal", *Annales de Chimie et de Physique*, 25, 367-447, 1849) où l'on peut discerner, derrière un langage moléculaire actualisé, certaines des idées déjà exprimées par Berthollet.

poids de sel par unité de volume de solution, décroît proportionnellement à la hauteur x , c'est-à-dire que le gradient de concentration est uniforme le long des lignes de courant: $dc(x)/dx = -c(o)/L$, où $c(o)$ est la concentration à la base et L la longueur du tube; 2° l'intensité I du courant de diffusion, poids de sel traversant l'unité de surface par unité de temps, est proportionnelle au gradient de concentration: $I = K.c(o)/L$.

Mais de loi de Fick, aux premiers temps de son élaboration, paraît fragile. En effet, cette loi n'est pas obtenue au terme d'une solide construction hypothético-déductive, elle n'est pas non plus induite de faits expérimentaux nombreux, observés dans des conditions variées. Risquée d'abord comme une conjecture plausible, elle acquiert, chez Fick, le statut de loi générale, aussitôt réalisés quelques tests dans des conditions bien particulières: un seul corps d'épreuve (le sel de cuisine), à une seule concentration $c(o)$, dans le seul état stationnaire. Quel contraste avec l'ensemble considérable de données recueillies par Graham [10]! En outre, la concentration dans les différentes couches de la colonne liquide ne peut être mesurée avec précision, de sorte que le premier fait — qui conditionne le second — a plutôt l'apparence d'un postulat que d'un fait bien établi. On comprend pourquoi, à sa publication, la loi de Fick est vivement critiquée. Le chimiste Beilstein, après avoir souligné combien est étroite la base empirique de la loi de Fick, en conteste la validité:

la supposition que la diffusion d'une couche à la suivante est proportionnelle à la différence de densité entre ces couches est tout à fait plausible, mais ce n'est rien qu'une supposition, qui n'a, en sa faveur, que sa simplicité. Il se pourrait aussi que la vitesse de diffusion soit proportionnelle à la racine carrée de la différence de densité des couches (on aurait alors: $I = -K \sqrt{dc/dx}$) [15].

La critique de Beilstein est l'occasion, pour Fick, de justifier sa loi par une argumentation d'ordre logique[16]. Après avoir réaffirmé — comme une idée qui va de soi — qu'un état stationnaire n'est possible que si le gradient de concentration est constant et uniforme le long des lignes de courant, Fick montre que la seule expression possible pour l'intensité est $I = -K(dc/dx)^m$, le recours à l'expérience étant nécessaire pour déterminer la valeur de l'exposant ($m=1$). En effet, si l'on décompose, par la pensée, la colonne liquide en couches élémentaires d'égale épaisseur dx , on doit reconnaître qu'une telle loi est logiquement nécessaire pour que chaque couche reçoive de la précédente autant de sel qu'elle en donne à la suivante et que, par conséquent, le système se maintienne à l'état stationnaire.

Sans aucun doute, écrit Fick, l'intensité du courant est fonction seulement du quotient différentiel de la densité, et ne dépend pas de la densité elle-même(...) Je ne peux pas m'imaginer que la loi puisse s'énoncer: l'intensité du courant est proportionnelle à la racine carrée de la différence de densité de deux couches voisines, et inversement proportionnelle à leur distance.

Ce qui donne une apparente solidité à la construction de Fick, c'est la cohérence mutuelle des deux *faits* censés constituer son support expérimental. Mais peut-on faire confiance à des *faits* qui s'avèrent étroitement dépendants d'idées préalables? Il y a d'abord l'idée implicite que l'état stationnaire peut être atteint. Or l'expérience de Fick, qui est une reproduction analogique du *problème du mur* de Fourier, est entachée du même vice, déjà souligné par Bachelard:

qu'un état persiste indéfiniment s'il est réalisé n'est pas la preuve péremptoire qu'il soit réalisable [17].

Ensuite Fick suppose, plus qu'il ne prouve expérimentalement, l'uniformité du gradient de concentration dans l'état stationnaire. Enfin, il admet implicitement l'uniformité du coefficient de diffusion K , c'est-à-dire l'indépendance de K vis-à-vis du gradient de concentration et de la concentration elle-même⁷.

Ainsi les *faits expérimentaux*, chez Fick, apparaissent structurés par "l'intime présomption" d'une analogie entre la diffusion liquide et la diffusion de la chaleur, et l'expérience idéale tend à se substituer à l'expérience concrète. Cette attitude, qui consiste à choisir une expérience représentative et à s'y tenir absolument, loin d'être une exception, est la règle depuis longtemps observée par la majorité des physiciens. Cependant, chez Fick, elle est chargée d'une signification particulière: nous verrons plus loin que sa pratique scientifique est sustentée par une philosophie idéaliste.

⁷Des travaux ultérieurs montreront que le coefficient de diffusion K varie faiblement avec la concentration. Pour avoir une vue d'ensemble sur les recherches, expérimentales et théoriques, effectuées après Fick sur la diffusion, on pourra se référer au Cours professé au Collège de France par J. Duclaux, *Diffusion dans les liquides, Actualités scientifiques et industrielles*, n° 349, (1936). De ce Cours nous avons extrait les passages suivants: "On parle couramment du coefficient de diffusion d'une substance dissoute dans un solvant donné, comme si c'était une constante physique véritable caractéristique du système des deux corps considérés. Ceci est une hypothèse simplificatrice. Il n'y a aucune raison pour qu'il existe une telle constante. Dans un système en voie de diffusion, la valeur de K en chaque point peut dépendre (et dépend effectivement) de la valeur du gradient dc/dx (...). Ce fait laisse un doute sur la validité des résultats obtenus au moyen des équations dérivées mathématiquement de celles de Fick (l'établissement de ces équations, qui permettent le calcul du coefficient de diffusion à partir des données expérimentales, est principalement l'oeuvre de J. Stefan: *Sitzungsberichte der Akademie zu Wien*, 77, 371-409, (1878); 79, 161-214, (1879). La meilleure raison que nous ayons de croire à la validité de ces équations est d'ordre expérimental et non mathématique. Elle résulte de ce que les expérimentateurs, appliquant ces formules à des méthodes différentes et à des appareils de construction différente, mis en oeuvre pendant des temps différents, trouvent les mêmes résultats. L'ensemble du calcul et de l'expérience forme donc un système cohérent dont nous pouvons nous contenter, bien qu'il ne soit pas strictement logique (...). On se trouve ainsi dans cette situation illogique d'employer, pour la détermination d'une grandeur qui varie avec la concentration, des formules qui supposent essentiellement le contraire. En pratique, il est arrivé très souvent que les nombres expérimentaux étaient très bien représentés par les formules de Stefan, ce qui tendait à faire penser que K était réellement indépendant de la concentration: mais que cependant les valeurs de K obtenues pour des concentrations différentes n'étaient pas les mêmes. Il ne semble pas qu'aucun expérimentateur soit jamais sorti tout à fait à son honneur de cette situation embarrassante".

Sans doute la loi de la diffusion, formellement indépendante de toute représentation de la structure intime de la matière, apparaît-elle comme une loi fonctionnelle reliant deux grandeurs macroscopiques (l'intensité du courant de diffusion et le gradient de concentration) qui se conditionnent réciproquement. Pourtant la loi de Fick, contrairement à la loi de Fourier, n'est pas seulement la formalisation analytique d'un phénomène. L'analogie avec la propagation de la chaleur ne se réduit pas à un simple isomorphisme mathématique, elle est corrélée à une certaine manière d'envisager la diffusion en termes d'actions moléculaires.

4. Le modèle moléculaire explicite de Fick et ses rapports avec l'atomisme et le dynamisme

4.1 Les origines du modèle moléculaire de Fick

La grande majorité des physiciens, écrit Fick en 1854, est maintenant bien d'accord avec cette conception sur la constitution de la matière, que Poisson a exposée dans son célèbre mémoire [18], et qui a été analysée en détail dans un petit mémoire [19] publié par Wilhelmy [20].

Ces propos peuvent donner à penser que Fick adopte les vues de Poisson et même, plus généralement, que les idées du physicien français ont été reçues et intégrées par les Allemands sans subir d'altération notable. Il est vrai que le mémoire de Wilhelmy contient de nombreuses similitudes ou correspondances avec celui de Poisson, fidèle représentant de la tradition *mécanico-moléculaire* française, dont l'intention est d'expliquer tous les phénomènes en termes de forces s'exerçant à distance entre des molécules disjointes. Chez l'un comme chez l'autre opèrent deux forces d'interaction, l'attraction et la répulsion, entre deux sortes de substrats matériels, l'un pondérable, l'autre impondérable (l'éther de Wilhelmy correspond au calorique de Poisson). Malgré des opinions différentes sur la nature de la chaleur (substance pour Poisson, mouvement vibratoire pour Wilhelmy), les deux auteurs ont néanmoins des vues semblables sur le mécanisme de sa propagation: le milieu matériel, conçu comme une succession de couches élémentaires, est le siège d'un *processus d'absorption — émission*, où les entités qui se propagent (calorique chez l'un, force vive chez l'autre) sont temporairement piégées dans une couche avant d'être restituées à la couche adjacente.

Mais, derrière ces ressemblances manifestes, on peut déceler des divergences essentielles dans la pensée des deux hommes: les unes ont trait à la signification et à l'ordre de priorité qu'ils accordent aux principaux concepts physiques, notamment à la force et à la masse; les autres se rapportent, plus profondément, à leur philosophie de la matière, empreinte de réalisme chez l'un, d'idéalisme chez l'autre.

Poisson construit ses images mentales immédiatement à partir des objets du monde extérieur. Son langage imagé désigne des êtres dont l'existence réelle lui paraît indubitable: ainsi, par exemple, chaque molécule "renferme" du calorique, "substance" qui "s'attache" aux particules de matière pondérable. Dans sa vision *réaliste* le concept premier est la quantité de matière: quantité de matière pondérable (ou masse) et quantité de calorique. La force est un concept dérivé, son intensité est proportionnelle aux quantités de matière en présence. Dans cette manière de représenter les forces moléculaires, les éléments de matière sont traités, selon la méthode de Laplace, comme s'ils agissaient à des distances finies:

Dans tous les cas, nous supposerons que la sphère d'activité de chaque point d'un corps, quoique son rayon soit insensible, comprend néanmoins un nombre extrêmement grand de molécules. Cette hypothèse, la seule que je ferai dans ce mémoire, sera sans doute admise par les physiciens, comme étant conforme à la nature. Elle nous permettra d'exprimer les résultantes des actions moléculaires dans l'intérieur des corps, en fonction des coordonnées de leurs différents points, lors même que ces molécules seront disposées et distribuées sans aucune régularité dans l'étendue de leur sphère d'activité; ce qu'on doit supposer, en effet, à l'égard des corps qui ne sont pas cristallisés [18].

Cette hypothèse permet de remplacer les actions moléculaires individuelles par la moyenne des actions (moyenne portant sur un grand nombre de molécules individuelles), et la représentation *réaliste* d'une matière imaginée comme assemblage de molécules disjointes, par le modèle abstrait d'une matière conçue comme assemblage de points matériels servant de points d'application aux forces, mieux adapté au traitement mathématique.

Wilhelmy arrive au même résultat, après avoir emprunté une tout autre voie. Chez lui, la matière est une construction *a priori*. L'essence de la matière consiste dans l'activité qui s'exerce entre ses parties ultimes, conçues comme des atomes ponctuels. Ces atomes sont une conséquence logique des propriétés de l'espace géométrique. Dans l'espace, l'éloignement mutuel de deux points peut augmenter ou diminuer. Par conséquent, seuls deux types d'atomes peuvent être envisagés: ceux qui se repoussent (les atomes d'éther) et ceux qui s'attirent (les atomes pondérables). Les éléments de matière se manifestent concrètement sous la forme de molécules, constellation d'atomes pondérables, entourées et pénétrées par les atomes d'éther. Pour estimer "les effets des forces sortant d'une molécule" (*die ausgehenden Kraftwirkungen*), Wilhelmy remplace celle-ci par un modèle simplifié: son point milieu est considéré comme un centre de forces, où coexistent une action attractive et une action répulsive, chacune résultant des actions des "points de forces intégrants" de la molécule (*die integrierenden Kraftpunkte*). La résultante des actions exercées entre deux molécules en repos est leur "tension" (*Spannung*) statique. Mais la chaleur est à l'origine d'un mouvement continu de vibration des molécules (et des atomes) autour de leurs positions de repos. A la tension statique S' , il convient donc d'ajouter la tension dynamique S'' , qui représente l'action spécifique de la chaleur:

Cette force (...) qui met en mouvement les molécules l'une vers l'autre peut être de deux sortes, d'une part une force intérieure, qui leur revient dans la position de repos en vertu de leur constitution (S' positif ou négatif), d'autre part une force extérieure, la force de l'impulsion, S'' , qui provoque le mouvement moléculaire [19].

En ce qui concerne la masse, elle est considérée par Wilhelmy comme un concept secondaire, dérivé de la force d'attraction⁸.

Cette confrontation sommaire des idées de Poisson et de Wilhelmy sur la constitution de la matière met en évidence deux systèmes de pensée essentiellement différents. Le premier, qui s'inscrit dans la tradition laplacienne ou mécanico-moléculaire française, finit par emprisonner son auteur dans des hypothèses depuis longtemps abandonnées par d'autres [21]. Le second, qui reflète le nouveau contexte formé, vers le milieu du siècle, par la triple corrélation entre la théorie ondulatoire de la lumière, la théorie de la conservation de la *force* et la *théorie mécanique de la chaleur*, porte néanmoins l'empreinte nette de la tradition dynamiciste allemande.

4.2 Le statut épistémologique du modèle moléculaire de Fick

Vers 1854-55, Fick donne l'impression de vouloir concilier les deux types de théories moléculaires exposées par Poisson et Wilhelmy. Cette attitude ressort nettement de l'explication qu'il donne de la dilatation des corps par la chaleur [20]. La température est, pour Fick, en relation avec l'amplitude des oscillations qu'exécutent les atomes d'éther intermoléculaires: quand la température augmente, l'amplitude de ces oscillations augmente, ce qui a pour effet d'accroître la distance mutuelle des molécules constituant les corps. Comme Wilhelmy, Fick a une conception ondulatoire de la chaleur. Il ne fait toutefois pas mention d'un mouvement vibratoire des molécules autour de leurs positions d'équilibre. La chaleur est, certes, une sorte de mouvement, mais un mouvement des atomes d'éther dans lesquels baignent les molécules, et non un mouvement moléculaire. Ainsi la représentation de Fick ne saurait être confondue avec celle d'un *fourmillement* de molécules, idée qui sous-tendra la future *théorie cinétique moléculaire de la chaleur*. Elle n'est pas en rupture avec la théorie émissive de la chaleur:

⁸Dans la représentation de Wilhelmy, la force motrice a pour expression $S = S' + S''$, avec $S' = (a^{-x})x^p - (b^{-x})x^q$ et $S'' = \text{vitesse} \cdot \text{masse}$; x est la distance entre les deux centres moléculaires, a^{-1} est l'attraction et b^{-1} la répulsion à la distance $x = 1$, p et q sont des exposants positifs, la vitesse est celle avec laquelle la molécule passe par sa position de repos, la masse est mesurée par a^{-x} . Cette manière d'envisager les actions moléculaires est fondamentalement distincte de celle de Poisson. Dans la représentation de Poisson, les éléments de matière, pondérable et impondérable, jouent des rôles parfaitement symétriques, et la force s'exerçant entre deux molécules peut s'écrire $R = \alpha cc' - \beta mm' - \gamma mc' - \delta m'c$, où m et m' désignent les masses des deux molécules, c et c' leurs quantités de calorique; et où les coefficients positifs α , β , γ , δ , sont fonctions de la distance qui sépare les deux molécules.

par exemple, la séparation nette entre deux types d'éther, un éther intermoléculaire et un éther engagé dans les molécules, n'est pas sans rappeler la distinction de Poisson entre un calorique libre et un calorique lié⁹.

Dans ses premiers travaux, Fick paraît emprunter aux théories de Poisson et de Wilhelmy les instruments conceptuels qu'il juge les mieux adaptés à la résolution de ses problèmes. Ainsi, par exemple, l'éther intermoléculaire, après avoir joué un rôle majeur dans l'explication de la dilatation des corps par la chaleur, ne figure plus, l'année suivante, dans l'explication de la diffusion liquide. Ce qui joue maintenant le premier rôle, c'est la force, plus précisément l'attraction moléculaire entre le sel et l'eau. On peut croire que Fick a voulu se détacher d'un modèle trop dépendant des phénomènes de la chaleur, et le remplacer par un autre, mieux adapté à l'explication de la diffusion liquide. Comme si la représentation moléculaire, pour être opératoire, devait être pénétrée et conditionnée par la fonction qu'elle a à remplir.

Dans la représentation de Fick, l'hypothèse des forces est alliée à l'hypothèse des atomes. Les éléments de matière, ou atomes, ont une étendue et une masse; entre eux s'exercent des actions à distance, en rapport avec leurs masses et leurs distances mutuelles. Plus précisément, la matière abstraite est constituée de deux types d'atomes: les "atomes pondérables", mutuellement attractifs, et les "atomes d'éther", mutuellement répulsifs, attirés par les "atomes pondérables". La matière concrète, quant à elle, se manifeste par ses "molécules", qui participent aux différents phénomènes. La molécule est un agrégat d'atomes, constitué d'un noyau central pondérable entouré d'une coque sphérique d'atomes d'éther.

Cette manière d'envisager la structure intime de la matière, qui s'adresse à l'imagination visuelle, permet une représentation simple des événements moléculaires sous-jacents aux phénomènes. Elle donne une explication intuitive des différents états de la matière, de la combinaison chimique et de la diffusion [12], de la dilatation des corps par la chaleur [20], etc... Appliquons ce modèle à la diffusion mutuelle de deux assemblées de molécules d'espèces différentes, A et B: à condition de supposer que l'attraction entre deux molécules différentes est supérieure à l'attraction entre deux molécules similaires, un mouvement moléculaire prend naissance, des molécules A pénètrent dans la région occupée auparavant par des molécules B, et inversement, jusqu'à ce que les molécules des deux espèces soient distribuées uniformément dans tout l'espace disponible.

⁹L'attitude de Fick, qui réussit à concilier la théorie ondulatoire de Wilhelmy avec la théorie émissive de Poisson, est une illustration de ces propos de S. G. Brush, dans *The Kind of Motion we call Heat*, vol. 1, p. 32 (1976): "La transition entre la théorie calorique et la théorie ondulatoire de la chaleur n'a pas été trop difficile, puisque beaucoup des propriétés attribuées au calorique pouvaient maintenant être attribuées à l'éther; d'autres propriétés étaient simplement réexprimées en termes de mouvement de l'éther plutôt qu'en termes de quantité de calorique".

Ce modèle moléculaire peut sembler dépourvu d'originalité. En effet, l'idée d'une structure hiérarchisée de la matière, constituée d'atomes groupés en molécules, est une notion déjà bien admise à cette époque par de nombreux physiciens, et Fick n'est pas le premier à emprunter une voie moyenne entre une représentation purement corpusculaire et une représentation purement dynamique. Il importe toutefois de souligner que l'application de ce modèle à l'hydrodiffusion n'est pas une banalité à cette époque. En supposant que les molécules constituantes du solvant et du corps dissous conservent leur individualité, leur intégrité physique, quelle que soit la concentration du corps dissous, Fick va à l'encontre d'opinions reçues sur la constitution des solutions et leur propagation, et s'engage dans la voie ouverte par Brücke: c'est l'un des traits les plus novateurs de ses travaux.

Vers 1855, le souci de Fick, selon toute apparence, n'est pas tant de choisir entre l'atomisme et le dynamisme, de prendre parti dans les controverses sur le statut ontologique des atomes et des forces, que de défendre les idées nouvelles sur la constitution des solutions en s'appuyant sur un modèle moléculaire qui a déjà fourni la preuve de sa fécondité. Ce modèle présente avant tout un intérêt heuristique; Fick ne le considère aucunement comme une schématisation pertinente de la structure intime de la matière: l'hypothèse atomique "est un bon moyen de se faire une idée, un moyen d'intuition et d'invention" [12] (nous verrons que cette opinion n'implique pas chez lui, bien au contraire, le rejet de l'hypothèse concurrente du dynamisme). Or la valeur heuristique d'un modèle ne se mesure pas à sa seule fonction représentative; un modèle a aussi (et surtout) une dimension opératoire, il doit pouvoir servir de base à des opérations de type logico-physique ou logico-mathématique. Aussi l'intention première de Fick est-elle de fonder, sur ce modèle moléculaire, une théorie hypothético-déductive de la diffusion, considérée comme un phénomène de mouvement. Mais son entreprise échoue, et c'est par un procédé analogique que Fick établit sa loi de la diffusion.

La tentative de Fick de construire une théorie hypothético-déductive de la diffusion s'inscrit dans une époque où prédomine, en Allemagne, un nouveau style de science, que K. L. Caneva [22] appelle *Science de l'abstrait*, par opposition à la *Science du Concret* qui régnait jusqu'aux années 1830. A l'approche empiriste, anti-hypothétique, qui prétendait capter l'essence des phénomènes et fournir une vraie représentation de la réalité physique, succède une nouvelle approche, caractérisée par l'association étroite, voire l'identification, entre l'explication physique et la description mathématique, et l'adoption pour modèle épistémologique d'une méthode hypothético-déductive. Les concepts et les théories sont considérés comme des hypothèses dont la validité dépend de la confirmation expérimentale des conséquences qu'on en tire. Ainsi l'expérience n'entre en jeu qu'après l'élaboration de la théorie.

Le caractère intrinsèquement hypothétique de cette méthodologie se reflétait dans le fait que les scientifiques abstraits ignoraient largement la question de savoir si leurs théories étaient vraies dans un sens autre que celui de l'accord avec l'expérience [22]¹⁰.

On comprend que, dans un tel contexte, l'atomisme ait pu être utilisé par certains comme une simple hypothèse, sans que lui soit conférée la moindre certitude, la moindre vérité, et sans que l'hypothèse concurrente du dynamisme soit définitivement éliminée.

A défaut d'être engagé dans un formalisme mathématique hypothético-déductif, le modèle moléculaire de Fick paraît relégué dans un rôle mineur (Fick ne le mentionne plus dans deux autres articles [13,14] qu'il publie la même année), et l'on pourrait même penser, avec Tyrrell [23], que

le modèle moléculaire détaillé, qui devait fournir la loi fondamentale de la diffusion, ne contribua en rien à son développement.

Toutefois le discours du scientifique, bien souvent, ne dévoile que partiellement les méandres de sa pratique. Dans le modèle moléculaire — soi-disant admis par la majorité des physiciens — que Fick présente en termes explicites, nous avons pu déceler des éléments conceptuels empruntés, soit à l'atomisme, soit au dynamisme. Il semblerait donc, en première analyse, que Fick ait réussi à estomper l'opposition traditionnelle entre ces deux doctrines concurrentes, et que son modèle moléculaire explicite soit le révélateur de l'esprit de syncrétisme, sinon d'éclectisme, qui anime sa démarche intellectuelle. Or une autre lecture de Fick est possible: l'hypothèse dynamique a pu jouer un rôle majeur, quoique souterrain, dans son intuition de la diffusion, et même dans sa formalisation mathématique; bien plus, toutes les représentations moléculaires ne se réduisent pas, chez lui, à de simples hypothèses indifférentes, comme en témoignent ses écrits philosophiques, où la méthodologie sera étroitement associée à une vision du monde. En bref, nous voulons maintenant donner une autre image de l'oeuvre de Fick: derrière son modèle moléculaire explicite, et transparaisant au travers de sa loi de la diffusion, on peut apercevoir une entreprise originale, un *atomisme* rationnel en gestation, fortement imprégné d'idées issues du dynamicisme.

¹⁰Caneva souligne la spécificité de la méthode hypothético-déductive allemande: "Par contraste, beaucoup de physiciens mathématiciens français de la même période voulaient encore atteindre la certitude, et leur modèle de connaissance scientifique ressemblait à la mathématique déductive, qui défend ses prémisses directement et non sur la base des conclusions qu'on en tire. Bien que la méthode hypothético-déductive ait été occasionnellement utilisée par certains physiciens français, elle ne constituait pas la tradition dominante en France, et les scientifiques abstraits allemands n'importèrent pas simplement leur nouvelle méthodologie de l'extérieur. La tradition fortement rationaliste dans la science française semble avoir contribué à l'idée que la vérité scientifique pouvait parler d'elle-même. Les scientifiques abstraits allemands, qui ne représentaient pas une telle tradition, assignaient une plus grande responsabilité à l'expérience, et les arguments basés sur la simplicité théorique tendaient à être absents ou estompés".

5. La représentation moléculaire sous-jacente à la loi de Fick

Même si, dans les premiers travaux de Fick, le concept de force n'est pas expressément défini, quant à sa nature et sa fonction, il n'en est pas moins étroitement associé à l'élaboration de la loi de la diffusion. Il convient de souligner que l'article de H. Helmholtz (1812-95) *sur la conservation de la force* [24], publié en 1847, n'a pas aussitôt dissipé, chez les scientifiques, une ambiguïté majeure: un mot unique — *Kraft* — peut avoir différentes significations (notamment force et énergie, au sens que nous donnons aujourd'hui à ces deux termes). Dans ce contexte, l'oeuvre de Fick apparaît aussi comme une tentative de clarification du concept de force, en relation avec celui de matérialité, dont il est inséparable. Empruntant à Poisson et à Wilhelmy leur conception de la matière comme assemblage de points matériels servant de points d'application aux forces, gommant de leurs modèles moléculaires toute image superflue — l'imagination doit s'effacer devant la logique rigoureuse — Fick entreprend la construction de sa propre représentation moléculaire rationnelle. Toutefois, il convient de ne pas négliger l'influence culturelle du dynamicisme (sinon celle de la *Naturphilosophie*), qui a pu jouer un rôle sous-jacent et nourrir l'intuition de Fick dans la première phase de sa recherche.

Conformément à l'idée-maîtresse du dynamicisme, selon laquelle la force est essentielle à la matière, à chacune de ses parties élémentaires, le contenu de l'espace occupé par un sel en solution semble constitué, chez Fick, non par la masse, mais par la force, distribuée en des centres moléculaires discrets, conçus essentiellement comme des centres de force. Dans cette manière de représenter les actions moléculaires, l'intégrité de la molécule est préservée quel que soit le taux de dilution, l'accent est mis sur le nombre de molécules de sel en solution, et par suite, la "densité de la solution" (nombre de molécules de sel par unité de volume) est proportionnelle à la *densité de force* (force *emmagasinée* par unité de volume). Dès lors, le processus de diffusion peut être représenté comme une tendance à l'uniformisation de la *densité de force*: un courant de diffusion se produit aussi longtemps qu'existe une différence entre les *densités de force* de deux couches consécutives, différence qui peut être considérée comme la *force motrice* de la diffusion. Dans cette représentation, la diffusion du sel est analogue à la propagation de l'électricité, telle qu'elle est conçue par Ohm, et la *densité de force* joue le même rôle que la "force électroscopique" d'Ohm [25]¹¹.

¹¹C'est en 1827 que G. S. Ohm (1789-1854) publie sa *théorie mathématique du circuit galvanique*. Pour étudier les variations de l'état électrique d'un corps, Ohm mesure son influence sur un corps mobile nommé électroscope. La force avec laquelle l'électroscope est repoussé ou attiré par le corps est appelée *force électroscopique* (à cette notion correspond aujourd'hui la tension électrique). L'électroscope est le support empirique d'une représentation dans laquelle la force est reconnue essentielle au corps, à chacune de ses parties élémentaires. Ohm se propose d'établir la loi qui régit le transfert de force électroscopique entre deux éléments d'un même corps.

On pourrait donc formaliser le processus de diffusion en suivant le schéma dressé par Ohm: 1° la quantité de sel transférée d'une couche élémentaire à la suivante est supposée proportionnelle à la *force motrice*; 2° la conductibilité du milieu est définie par le produit $k = q.d$, obtenu en multipliant la distance d entre les deux couches par la quantité q de sel transférée d'une couche à l'autre par unité de temps et par unité de *force motrice*. De là, on obtient l'expression suivante de l'intensité du courant de diffusion, $I = -k (d f(x)/dx)$, où $f(x)$ est la *densité de force* dans la couche $(x, x+dx)$. Cette expression s'identifie à la loi de diffusion de Fick si l'on pose $c(x) = n(x)p$ et $f(x) = n(x)f$, $c(x)$ et $n(x)$ désignant respectivement la concentration et le nombre de molécules de sel par unité de volume dans la couche $(x, x+dx)$, p étant le poids d'une molécule de sel et f la *force* qu'elle transporte.

Cette interprétation de l'équation de diffusion, présumée être celle de Fick, prend en compte ce trait majeur de son modèle explicite qu'est l'intégrité de la molécule de sel, quel que soit le taux de dilution: d'une couche à une autre, les molécules conservent la même constitution, seul change le nombre $n(x)$ de molécules par unité de volume. Elle suppose en outre l'intervention d'une *force* moléculaire f , distincte de celle habituellement utilisée (à savoir la force d'attraction entre deux molécules de sel et de solvant), et d'égale intensité pour toutes les molécules d'un même sel dans un même solvant. Grâce à cet instrument conceptuel original, Fick réussit à intégrer à sa loi de la diffusion, l'idée commune de *conservation de la force* sous forme de conservation du nombre de molécules — centres de force. Le sens du mot *force* s'apparente ici à celui du terme énergie. Bien qu'Helmoltz ait donné, en 1847, la première formula-

Sans faire d'hypothèse sur la nature matérielle de l'électricité, en supposant simplement que le transfert de force électroscopique ne peut avoir lieu immédiatement qu'entre molécules premières voisines, Ohm construit d'abord le concept de quantité d'électricité: "nous désignerons par quantité d'électricité la somme des manifestations électroscopiques rapportée à la grandeur des éléments (qui n'est autre que le produit de la force électroscopique par le grandeur de l'espace dans lequel elle est répandue, dans le cas où la force est uniformément répartie dans cet espace)". Cette manière originale de représenter les actions moléculaires est fondamentalement distincte de celle de Laplace: dans la tradition française, le substrat matériel est le concept premier, la matière est la source des forces agissant à distance, alors que Ohm, suivant la tradition dynamiste allemande, fait de la force le concept primordial. Ohm définit ensuite la conductibilité k du corps pour l'électricité, par le produit $k = q.d$, obtenu en multipliant la quantité d'électricité q transmise d'un élément à un autre dans l'unité de temps quand la différence ($u-u'$) des forces électroscopiques entre les deux éléments est constante et égale à l'unité de force, par leur distance mutuelle d . Il obtient alors pour expression de la quantité d'électricité dQ qui passe d'un élément à l'autre dans un temps élémentaire dt : $dQ/dt = k (u-u')d$. On reconnaît ici la célèbre loi d'Ohm et on constate que, contrairement à une opinion largement répandue, cette loi n'est pas fondée exclusivement sur l'expérience et l'analogie. Sans nier que l'analogie avec la loi de Fourier ait été une intuition féconde, nous pouvons affirmer qu'une représentation moléculaire a joué un rôle majeur dans la construction d'Ohm. Gardons-nous d'opposer raisonnement analogique et représentation moléculaire: la loi d'Ohm est le fruit d'une méthodologie hypothético-déductive qui a su tirer parti de la complémentarité de ces deux instruments.

tion mathématique de l'idée déjà ancienne de *conservation de la force*, il ne faut pas s'imaginer que le concept d'énergie a aussitôt été utilisé et sa signification bien élucidée [26,27]. Dans ces conditions la notion de *molécule-centre de force*, que nous décelons chez Fick, n'apparaît ni triviale, ni archaïque; elle est le reflet des recherches menées par les physiciens de cette époque dans le but de clarifier le concept d'énergie¹².

Dès lors, la controverse entre Fick et Beilstein, mentionnée plus haut, s'éclaire d'un jour nouveau: elle est l'indice d'une confrontation entre deux représentations moléculaires différentes, l'une privilégiant l'aspect physique de la diffusion, l'autre son aspect chimique. Quand on est convaincu, comme Beilstein, que seule la nature chimique des substances doit avoir une influence sur la marche de la diffusion — que l'attraction entre les molécules de sel et d'eau permet, à elle seule, d'expliquer la diffusion et/ou que la constitution de la molécule de sel s'ajuste à la dilution — on ne peut recevoir la loi de Fick que comme un défi. On pense que la simplicité de son symbolisme algébrique ne peut traduire la complexité du mécanisme moléculaire en jeu dans l'expérience de Fick: Beilstein ne comprend pas pourquoi l'intensité du courant de diffusion ne dépend que du gradient de concentration, et non de la concentration elle-même. Et comme il va de soi que le cadre interprétatif des chimistes, qui a fait ses preuves par ailleurs, doit être préservé, Beilstein déclare, non seulement que la loi de Fick est suspecte, mais aussi que l'expérience de Fick est dépourvue de signification¹³.

¹²Y. Elkana soutient la thèse que le concept apparaît sous forme d'idée vague à partir de principes métaphysiques, que cet outil conceptuel vague sert au scientifique dans la première phase d'élaboration d'une théorie, que la clarification du concept et la formalisation de la théorie avancent ensemble. Le célèbre article d'Helmholtz, *Ueber die Erhaltung der Kraft* (1847), serait l'illustration de "cet aspect général du changement scientifique que j'appellerai "concepts en évolution". J'entends par là qu'au moment où Helmholtz tirait la loi générale de conservation de l'énergie, les deux concepts — ou plutôt, ce que sont pour nous les deux concepts — de force et d'énergie n'étaient pas du tout des entités clairement définies, séparées, mais plutôt des déguisements différents d'une "Kraft" vaguement définie que Helmholtz imaginait conservée". P. M. Heimann pense au contraire que Helmholtz utilisait le terme *Kraft* en lui donnant à chaque fois une signification précise: Par exemple, "*lebendige Kraft*" correspond au concept d'"énergie cinétique", la signification du terme *Kraft* en tant qu'"énergie" étant claire d'après sa fonction scientifique dans le contexte. Mais le terme *Kraft* peut aussi signifier à la fois "*force newtonienne*" et "*agent naturel*" — là encore, sa signification étant claire d'après le contexte. L'expression *Erhaltung der Kraft* pouvait signifier à la fois la "*conservation de l'énergie*" et l'"*indestructibilité des agents naturels*", mais il n'y avait pas de confusion avec *Kraft* au sens de "*force newtonienne*". Selon Heimann, Elkana aurait sous-estimé l'influence de Kant dans l'oeuvre d'Helmholtz, or le terme *Kraft*, au sens newtonien de force attractive ou répulsive, d'une importance capitale dans la Métaphysique kantienne, y bénéficie d'une définition précise. Il est évident que ces deux points de vue offrent d'intéressantes perspectives sur les conceptions de Fick (d'autant qu'Helmholtz est, lui aussi, biophysicien et de la même génération que Fick).

¹³Comme Beilstein, de nombreux chercheurs ont été confrontés au problème de la constance du coefficient de diffusion K (cf note 7). Ils l'ont résolu, le plus souvent, de manière pragmatique. Chez Fick, au contraire, la constance du coefficient de diffusion K apparaît comme une conséquence logique de sa représentation moléculaire: $K = k(f/p) = \text{constante}$.

En résumé, nous pensons avoir montré que la loi de la diffusion, bien qu'elle en soit formellement indépendante, contient pourtant, en puissance, une représentation moléculaire originale de la matière. Pour Fick, comme pour Ohm, l'analogie avec la loi de Fourier ne se réduit pas au seul isomorphisme mathématique. Son "intime présomption" d'une ressemblance entre la propagation de la chaleur, de l'électricité et celle d'un corps dissous est l'intuition d'une corrélation étroite de ces trois phénomènes à l'échelle moléculaire par l'intermédiaire du concept de force. Fécondée par la tradition dynamiste allemande — considérée surtout comme une influence culturelle sous-jacente — l'idée d'abord intuitive, plus ou moins précise, de la force et de sa diffusion laisse place à un instrument conceptuel logique, *la molécule — centre de force*, être de raison engagé (implicitement) dans le symbolisme mathématique de l'équation de diffusion. Telle est l'image de l'atomisme de Fick, que reflètent ses recherches sur la diffusion: un atomisme physique, étroitement relié à la loi de la diffusion, d'abord plus opératoire que représentatif. Dans la suite de son oeuvre, Fick va développer sa représentation atomistique du monde en un système cohérent, appuyé sur un fondement métaphysique, comme il est d'usage dans la tradition kantienne.

6. Une pratique scientifique fécondée par la tradition kantienne

Dès ses premiers travaux sur la diffusion, Fick a entrepris la construction d'une représentation atomistique du monde matériel, pouvant fournir l'explication de tous les phénomènes. A plusieurs reprises [28,29,30], il en précise le contenu et nous renseigne ainsi sur sa conception originale de la *force* au sens de *loi causale* sous-jacente aux lois phénoménologiques (comme la loi de la diffusion par exemple).

Puisque le monde des choses en soi est inaccessible, nous sommes contraints, suivant Fick, de construire d'abord une représentation *a priori* du monde extérieur sur ce qui forme le fond même, la trame de notre intellect, à savoir les catégories de causalité, d'espace et de temps. Son atomisme rationnel procède d'une telle démarche. Ses atomes sont des points actifs sans étendue. Leurs actions mutuelles — leurs forces — sont intégralement des forces de mouvement (*Bewegungskräfte*), attractives ou répulsives en ce sens que deux atomes ont tendance soit à s'approcher, soit à s'éloigner l'un de l'autre. En d'autres termes, l'atome est un système purement géométrique constitué d'une infinité de directions se coupant en un même point. Le concept d'action mutuelle de deux atomes a donc aussi une signification purement géométrique: le point d'intersection d'un système tend à s'approcher ou à s'éloigner du point d'intersection de l'autre système. L'atome de Fick n'a donc rien à voir avec ce petit corps solide, doué d'étendue et de figure, que l'on trouve chez nombre d'auteurs britanniques ou français, cette substance matérielle qui possède la propriété originaire, essentielle, de remplir une partie finie d'espace. Si Fick se démarque ainsi

de l'atomisme mécanique, il rejette tout aussi nettement le dynamisme dans ce qu'il a d'excessif. La force, chez lui, n'est pas cette sorte de substance imaginée par les partisans de la *Naturphilosophie*, c'est un rapport (*Beziehung*) essentiel entre les deux atomes-constituant une paire. Cette conception de la force, comme rapport ou relation, nous paraît être le reflet d'un courant de pensée, auquel adhèrent, à la même époque, des auteurs comme W. Weber, Fechner, Helmholtz [31]. En tout cas, le concept d'action à distance [32], chez Fick, n'a rien de commun avec celui de la tradition française (Laplace, Poisson), suivant laquelle la force émane d'une particule et agit à distance sur une autre particule.

Tentons maintenant de pénétrer l'étroite corrélation que Fick, suivant la tradition kantienne, perçoit entre les notions de causalité, de loi et de force. Le principe de causalité est une loi de notre pensée, antérieure à toute expérience. L'intellect ne peut concevoir le monde qu'en état de connexion causale. Toutefois le principe de causalité peut être compris dans deux sens différents: pour Kant, il signifie succession légale des phénomènes, antériorité de la cause sur l'effet; pour Schopenhauer (1788-1860), il se ramène au concept d'influence d'une chose sur une autre. Le point de vue de Fick sur la causalité apparaît comme un approfondissement de cette dernière conception. Il nie l'idée de succession entre la cause et l'effet, et affirme au contraire la simultanéité de ces deux événements [29]. Cette conception particulière de la loi de causalité, c'est-à-dire de la loi de force, assigne un contenu particulier à l'idée kantienne que l'espace est seulement la forme sous laquelle nous concevons les rapports des choses entre elles. En effet, contre l'idée commune de remplissage de l'espace par la matière, Fick affirme que, si l'on devait parler du

contenu de l'espace, on pourrait dire qu'il est constitué par les forces avec lesquelles les points matériels agissent les uns sur les autres. On pourrait peut-être aller jusqu'à dire: ces forces (*Kräfte*) et l'étendue (*Ausdehnung*) de l'espace sont une seule et même chose, en effet les forces sont bien traduites par les rapports spatiaux [30].

Par cette manière d'envisager l'action instantanée à distance entre atomes, Fick bannit cette notion de force communément admise, mais qu'il trouve obscure: la force considérée comme une tendance au mouvement, soit par traction (*Zug*), soit par poussée (*Druck*)¹⁴.

¹⁴A cet égard, la représentation de Fick se distingue nettement de celle d'Helmholtz, pour qui la force, également conçue en terme de relation entre deux points matériels, est une force newtonienne, dont l'intensité dépend seulement de la distance entre les deux points. P. M. Heimann [27] met en lumière l'étroite connexion conceptuelle qu'entretiennent, chez Helmholtz, les notions de causalité, de loi et de force. Pour Helmholtz, la nature est régie par des lois newtoniennes impliquant des forces centrales d'attraction et de répulsion entre points matériels. La recherche des causes invariables par lesquelles la nature peut être rendue intelligible exige donc la réduction des phénomènes à ces forces inaltérables. Heimann montre que, chez Helmholtz, la conservation de la force (au sens d'énergie) repose sur le socle métaphysique de l'inaltérabilité des forces centrales newtoniennes. Il est raisonnable de penser que Fick, au début de ses recherches, suivant

On peut maintenant se demander comment Fick parvient à formuler mathématiquement sa loi de force, c'est-à-dire la corrélation qu'il perçoit entre le changement d'état de mouvement et le changement de distance entre ses atomes. Son principe d'explication unique de tous les phénomènes est un principe métaphysique *a priori*, au sens kantien selon lequel l'usage de la raison pure ne peut être étendu au-delà des objets d'une expérience possible. Les catégories de causalité, d'espace et de temps dictent les règles à respecter quand vient le moment d'assurer la jonction entre le monde des phénomènes et celui des choses en soi. Dans ses manifestations phénoménales, une chose (*Ding*) ou substance (*Substanz*) peut être caractérisée au moyen de trois grandeurs mesurables: la masse, invariable, mesure du degré de réalité de la substance; la position de la masse dans l'espace, ou la distance qui la sépare des autres masses, mesure du rapport (*Beziehung*) que la substance entretient avec les autres substances; enfin la vitesse de la masse, mesure de l'état (*Zustand*) de mouvement de la substance. La relation mathématique que Fick conjecture entre ces trois grandeurs constitue la loi fondamentale de sa *Mécanique fondée sur une nouvelle base métaphysique*:

Quand une chose modifie, d'une quantité infiniment petite, son rapport à une autre chose par l'intermédiaire de son mouvement, alors son état varie, dans le même élément de temps, d'une quantité qui est directement proportionnelle au changement du rapport et à la masse de l'autre chose, et inversement proportionnelle à son état déjà existant. Que nous devions prendre en considération, pour le calcul du changement de vitesse d'une chose, seulement les changements de rapport, qui sont déterminés par son mouvement, cela résulte de l'idée *a priori* que la cause doit être là où est l'effet [29]¹⁵.

L'hypothèse d'une loi de force non newtonienne n'est certes pas sans précédent: déjà la loi électrodynamique de Weber retirait aux lois newtoniennes le

la voie tracée par Helmholtz, cherchait à asseoir sa loi de la diffusion sur ce même socle, comme il est d'usage dans la tradition kantienne: c'est une interprétation possible de son modèle moléculaire explicite de 1855, apparemment sans lien direct avec l'équation de diffusion.

¹⁵La nouvelle loi fondamentale de la Mécanique, proposée par Fick, affirme que la masse m_1 éprouve, sous l'influence de la masse m_2 , dans le laps de temps dt , une variation de vitesse $dv_1 = \frac{m_2}{v_1} \frac{df(r_{12})}{dr_{12}} \frac{d_1 r_{12}}{dt} dt$, où r_{12} désigne la distance et $f(r_{12})$ le rapport entre des deux masses; dans

le calcul de $(d_1 r_{12}/dt)$, il ne faut prendre en considération que le changement de position de m_1 . Fick souligne que l'état d'une chose est d'autant plus difficile à changer que son intensité (sa vitesse) est plus grande: "Cette hypothèse, remarque-t-il, trouve une analogie remarquable dans la loi psychophysique (1858) récemment posée par G. T. Fechner (1801-87), qui se rapporte de même aux changements d'états des choses, perçus intérieurement en tant que sentiments". Notons enfin qu'à partir de sa loi fondamentale, Fick peut démontrer tous les théorèmes connus de la Mécanique.

monopole qu'elles avaient acquis en matière d'intelligibilité des phénomènes¹⁶. Mais Fick va plus loin encore, puisqu'il chasse le paradigme newtonien de son domaine réservé, celui des phénomènes purement mécaniques. Il est remarquable qu'en identifiant, en quelque sorte, les forces avec les rapports spatiaux, Fick puisse donner l'illusion d'estomper le rôle du concept de force et se trouver ainsi en concordance avec les idées *cinétiques* de l'époque. Toutefois la démarche de Fick ne doit pas être confondue avec celle des physiciens qui adhèrent à cette représentation mécanique qui, on le sait, suppose l'abandon du concept de force en tant que premier outil explicatif et la reconnaissance du rôle premier du mouvement moléculaire individuel.

Comme certains auteurs de cette époque, et notamment Stallo [33], Hannequin [34], Pillon [35], Fick s'élève contre le développement de théories qui utilisent des notions obscures et trop attachées à la perception sensible, comme la force (traction, poussée), le choc, l'imperméabilité de l'atome, etc. A ses yeux, le retour à la tradition kantienne apparaît comme la réponse appropriée aux objections que soulève l'atomisme physique en cette fin de siècle [30]. Par leur rôle régulateur et unificateur, les concepts de la raison pure dessinent l'idéal de systématisation à atteindre. En développant sa pensée dans un tel cadre intellectuel, Fick soumet ses entités imaginaires, dans leurs propagations et leurs interactions spatiales, à des contraintes déterminantes, qui semblent conférer à sa vision du monde une certitude apodictique.

Le principe d'explication de Fick est un principe de simplification: il postule un élément simple (l'unité essentielle de la matière) et une loi de force simple reliant les changements de vitesse aux changements d'éloignement. Dans cette représentation unitaire des phénomènes, la particule électrique pourrait jouer un rôle central. L'idée que l'on s'en fait communément est peut-être celle qui correspond le mieux à l'intuition du point matériel simple. On peut alors imaginer, suivant Fick, que les particules électriques, régies par la loi de force de Weber, s'associent pour former les systèmes stables (atomes chimiques, etc.) impliqués dans les différents phénomènes [30]. Rétrospectivement, la loi de la diffusion apparaît comme le premier signe de cette pensée unificatrice. Loin d'être

¹⁶La loi électrodynamique (1846) de W. Weber (1804-91) est une généralisation de la loi de Coulomb. Elle affirme que la force entre deux particules électriques en mouvement dépend, non seulement de l'inverse du carré de leur distance, mais aussi de leur vitesse relative et de leur accélération relative: $F = \frac{ee'}{r^2} \left[1 - \frac{1}{2c^2} \left(\frac{dr}{dt} \right)^2 + \frac{r}{c^2} \left(\frac{d^2r}{dt^2} \right) \right]$ (c désigne une constante). Cette loi connut un grand succès. Certains cherchèrent à étendre son champ d'application aux problèmes mécaniques, avec l'intention de dépasser la loi de Newton. Sur la théorie de Weber, voir par exemple: E. Whittaker, *History of the Theories of Aether and Electricity: the classical Theories*, Chapter VII, Nelson, revised and enlarged edition, (1951).

purement formelle, l'analogie que Fick perçoit entre la diffusion d'un corps dissous dans un liquide et les diffusions de chaleur et d'électricité, est l'intuition d'une unité profonde entre ces trois phénomènes¹⁷.

7. Conclusion

Au terme de cette étude, il apparaît que le système kantien constitue le cadre représentatif et méthodologique privilégié à partir duquel la pensée de Fick s'élabore. Sa recherche d'un principe explicatif général et unique pour tous les phénomènes peut être interprétée comme le prolongement nécessaire, l'étape obligatoire après la *découverte* de la loi de la diffusion. Il importe en effet, pour Fick, d'asseoir son intuition sur un fondement métaphysique, conformément au précepte kantien selon lequel

une science proprement dite, de la nature notamment, exige une partie pure sur laquelle se fonde la partie empirique, et qui repose sur la connaissance *a priori* des choses de la nature [36].

S'il fallait résumer la philosophie qui se dégage des travaux de Fick, on pourrait dire qu'elle consiste en un rationalisme idéaliste, doublé d'un anti-romantisme vigoureux et d'un pragmatisme tempéré. Son rejet, clairement affiché, de la métaphysique spiritualiste [28] ne l'affranchit pas, pour autant, de l'influence souterraine d'un héritage culturel, celui du dynamicisme, sinon celui de la *Naturphilosophie*. Par l'expression de pragmatisme tempéré, nous entendons qualifier cette attitude qui, chez Fick, consiste à incorporer, dans l'hypothèse, une part minimale de réalisme, indispensable pour assurer la jonction entre le monde des phénomènes et le monde de la représentation. Le kantisme de Fick, c'est celui des *Premiers Principes* de Kant, solidement ancré dans une pratique de biophysicien et interprété à la lumière de cette pratique. Fick n'est pas le porte-parole d'une doctrine périmée. Son oeuvre témoigne au contraire d'une pensée vivante, enrichie par la pratique d'une activité scientifique. Elle permet en outre de comprendre, puisqu'elle en est le reflet, ce renouveau d'intérêt pour le kantisme qui se manifeste dans les vingt dernières années du 19^{ème} siècle.

¹⁷Ce qui est en jeu, c'est plus l'unité de la connaissance que l'unité du monde. Culotta [6] souligne que le programme des biophysiciens allemands vise à atteindre l'unité de la connaissance, et il cite cette réflexion de Mach: "Je cherche seulement à adopter en Physique un point de vue qui n'a pas à être modifié au moment où nous le transférons dans le domaine d'une autre science; finalement, tout doit former un ensemble" (E. Mach, *Analysis of Sensations and the Relation of the Physical to the Psychical*). En se référant à la loi psychophysique de Fechner pour établir une nouvelle loi fondamentale de la Mécanique (cf note 15), Fick parût obéir lui aussi à cette exigence d'unité.

REFERENCES

- [1] METZGER H., *Les doctrines chimiques en France du début du 17^e à la fin du 18^e siècle*, A. Blanchard, Paris, (1923), 2^{ème} édition (1969); *Newton, Stahl, Boerhaave et la doctrine chimique*, A. Blanchard, Paris, (1930), 2^{ème} édition (1974).
- [2] DUHEM P., *Le mixte et la combinaison chimique, Essai sur l'évolution d'une idée*, Gauthier-Villars, Paris, (1902); Fayard, Paris, 2^{ème} édition (1985).
- [3] BACHELARD G., *Les intuitions atomistiques, Essai de classification*, Vrin, Paris, (1932), 2^{ème} édition (1975).
- [4] DUTROCHET H., *L'agent immédiat du mouvement vital dévoilé dans sa nature et dans son mode d'action chez les végétaux et chez les animaux*, J. B. Baillièrre libraire, Paris, (1826).
- [5] SCHILLER J. et T., *Henri Dutrochet — Le matérialisme mécaniste et la physiologie générale*, A. Blanchard, Paris, (1975).
- [6] CULOTTA C. A., German Biophysics, Objective Knowledge and Romanticism, *Historical Studies in the Physical Sciences*, 4, 3-38, (1974).
- [7] BRUCKE E., Beiträge zur Lehre von der Diffusion tropfbarflüssiger Körper durch poröse Scheidewände, *Pogg. Annalen der Physik und Chemie*, 53, 77-94 (1843).
- [8] LUDWIG C., Ueber die endosmotischen Aequivalente und die endosmotische Theorie, *Pogg. Annalen der Physik und Chemie*, 78, 307-26 (1849).
- [9] GRAHAM T., On the Law of the Diffusion of Gases, *Philosophical Magazine*, 2, 175-90, 269-76, 351-58 (1833).
- [10] GRAHAM T., On the Diffusion of Liquids, *Philosophical Magazine*, 37, 181-98, 254-81, 341-49 (1850).
- [11] POURPRIX B. et LOCQUENEUX R., Thomas Graham et la diffusion, gazeuse et liquide: une contribution au débat sur la structure de la matière, *Fundamenta Scientiae*, 6, n° 3, 179-207 (1985).
- [12] FICK A., Ueber Diffusion, *Pogg. Annalen der Physik und Chemie*, 94, 59-86 (1855).
- [13] FICK A., On Liquid Diffusion, *Philosophical Magazine*, 10, 30-9 (1855).
- [14] FICK A., Ueber Diffusion, *Zeitschrift für rat. Medicin*, 6, 288-301 (1855).
- [15] BEILSTEIN Fr., Ueber die Diffusion von Flüssigkeiten, *Liebig Ann. Chem.*, 100, 165-97 (1856).
- [16] FICK A., Erwiderung auf einige Stellen der Abhandlung: über die Diffusion von Flüssigkeiten, von Fr. Beilstein, *Liebig. Ann. Chem.*, 102, 97-101 (1857).
- [17] BACHELARD G., *Étude sur l'évolution d'un problème de physique - La propagation thermique dans les solides*, Vrin, Paris, (1928), réédition (1973).
- [18] POISSON S.D., Mémoire sur les Equations générales de l'Equilibre et du Mouvement des Corps solides élastiques et des Fluides, *Journal de l'Ecole Polytechnique*, 20^e cahier, 1-174 (1831).
- [19] WILHELMY L., *Versuch einer mathematisch-physikalischen Wärme-Theorie*, Heidelberg (1851).
- [20] FICK A., Versuch einer Erklärung der Ausdehnung der Körper durch die Wärme, *Pogg. Annalen der Physik und Chemie*, 91, 287-90 (1854).
- [21] ARNOLD D. H., The Mécanique Physique of Siméon Denis Poisson: The Evolution and Isolation in France of his Approach to Physical Theory (1800-1840), *Archive for History of exact sciences*, 28, Part I to VI, 243-367, (1983); 29, Part VII to IX, 37-94, (1983); 29, Part X, 287-307, (1984).
- [22] CANEVA K. L., From Galvanism to Electrodynamics: The Transformation of German Physics and its Social Context, *Historical Studies in the Physical Sciences*, 9, 63-159, (1978).
- [23] TYRRELL H. J. V., The Origin and Present Status of Fick's Diffusion Law, *Journal of Chemical Education*, 41, 397-400, (1964).
- [24] HELMHOLTZ H., *Ueber die Erhaltung der Kraft, eine physikalische Abhandlung* (Berlin: G. Reimer, 1847), in *Wissenschaftliche Abhandlungen von Hermann von Helmholtz*, 3 vol. (Leipzig: Barth, 1881-95).
- [25] OHM G. S., *Die galvanische Kette mathematisch bearbeitet*, Berlin (1827); traduit par J. M. Gaugain, *Théorie mathématique des courants électriques*, Paris (1860); réuni avec ses autres publications par E. Lommel, *Gesammelte Abhandlungen von G. S. Ohm*, Leipzig (1892).
- [26] ELKANA Y., Helmholtz's "Kraft": an Illustration of Concepts in Flux, *Historical Studies in the Physical Sciences*, 2, 263-298, (1970).

- [27] HEIMANN P. M., Helmholtz and Kant: the Metaphysical Foundations of Ueber die Erhaltung der Kraft, *Studies in History and Philosophy of Science*, 5, 205-238, (1974).
- [28] FICK A., *Die Welt als Vorstellung*, Academischer Vortrag, Würzburg (1870).
- [29] FICK A., *Ursache und Wirkung*, Kassel, G. H. Wigand (1882).
- [30] FICK A., *Die stetige Raumerfüllung durch Masse*, Würzburg, Stahel (1891).
- [31] WISE M. N., *German concepts of force, energy, and the electromagnetic ether: 1845-1880*, chapitre 9, 269-307, in *Conceptions of ether, Studies in the History of ether theories 1740-1900*, G. N. Cantor and M. J. S. Hodge, Cambridge University Press, (1981).
- [32] SANCHEZ-RON J.M., The Problem of Interaction: on the History of the Action-at-a-Distance Concept in Physics, *Fundamenta Scientiae*, 4, n° 1, 55-76, (1983).
- [33] STALLO J. B., *La matière et la physique moderne*, F. Alcan, Paris (1884).
- [34] HANNEQUIN, *Essai critique sur l'hypothèse des atomes dans la science contemporaine*, Paris (1895).
- [35] PILLON F., L'évolution historique de l'atomisme, *L'Année philosophique*, 2^{ème} année, 67-208 (1891).
- [36] KANT E., *Premiers principes métaphysiques de la science de la nature* (1786), traduit par J. Gibelin, 3^{ème} édition, Vrin, Paris (1982).

Comprendre la nature, c'est la comprendre en termes mécaniques. Telle était la conviction de Fick lors de ses premiers travaux de biophysicien; telle est encore la thèse qu'il soutient dans ses derniers écrits philosophiques. Mais, au cours de sa carrière, ses conceptions mécaniques se sont transformées.

Vers 1855, le monde microscopique de Fick, comme celui de Poisson ou de Wilhelmy, est un monde *statique*: dans un corps quelconque en équilibre - qu'il s'agisse d'un solide, d'un liquide ou même d'un gaz-, chaque molécule, soumise à un jeu de forces attractives et répulsives, reste au voisinage d'une position d'équilibre fixe. En outre, Fick a de la chaleur une conception *ondulatoire*, qui suppose l'existence d'un milieu étheré remplissant tout l'espace et transmettant les vibrations.

Mais, dans les années 1860, Fick abandonne le modèle *statique* et apporte son adhésion complète à la nouvelle théorie mécanique de la chaleur de Clausius¹. Suivant cette théorie, la chaleur consiste dans un mouvement des dernières parties des corps, molécules et atomes. Si la température est suffisamment élevée, le mouvement thermique peut vaincre l'attraction réciproque des molécules. Le modèle *dynamique* fournit donc une explication simple de la grande mobilité des fluides par rapport aux solides: leurs molécules, animées d'un mouvement désordonné d'agitation thermique, n'occupent plus des positions déterminées.

En fait, la "force" du mouvement moléculaire peut revêtir deux formes fondamentalement différentes: tantôt force vive, mesurée par le demi-produit de la masse par le carré de la vitesse (que nous appelons maintenant énergie cinétique), tantôt provision de travail disponible (que nous appelons énergie potentielle). Le balancement entre ces deux forces est régi par le principe de "*conservation de la force*" d'Helmholtz, que Fick énonce en ces termes: dans l'action à distance de deux masses ponctuelles, la somme de la force vive existante et de la provision de travail encore disponible n'est pas modifiée par l'influence mutuelle des deux masses. Ce principe ignore la notion usuelle de la force considérée comme cause du mouvement. Ce n'est donc pas un hasard

¹ - Fick expose son point de vue sur la nouvelle théorie en 1869, dans une série de six conférences dédiées à Clausius: *Die Naturkräfte in ihrer Wechselbeziehung*, Populäre Vorträge, Clausius in Verehrung und Freundschaft vom Verfasser zugeeignet; ces conférences sont reproduites in A. Fick, *Gesammelte Schriften*, Würzburg, Stahel'sche Verlags-Anstalt, 1903-04, Vol. 1, p. 296-351.

s'il retient l'attention de Fick: le thème de la force éveille en lui des résonances profondes. Il lui reste en effet à franchir une étape décisive dans l'élaboration de sa "*philosophie mécanique*": il doit s'affranchir de la notion de force au sens commun du terme, et *construire* une métaphysique qui puisse servir d'assise au principe de "*conservation de la force*". C'est ce qu'il entreprend dès le début des années 1870.

Fick comprend alors que la science ne dialogue pas avec la nature, mais qu'elle lui impose son langage. En accord avec Kant, il soutient que le monde phénoménal, constitué d'objets d'expérience possible, est le produit de l'activité synthétique *a priori* de l'esprit humain. Aussi s'efforce-t-il d'opérer une distinction attentive entre les simples sensations et le mode de connaissance objectif, celui de l'entendement. Sa recherche des concepts *a priori* commence par une critique serrée des notions usuelles de cause et d'effet, qu'il juge inadéquates. La notion de force, au sens habituel du terme, c'est-à-dire la force considérée comme une tendance au mouvement, reste trop attachée à la perception et doit être abandonnée. Fick nie l'idée de succession entre la cause et l'effet, et affirme au contraire la simultanéité de ces deux événements. De là il déduit une nouvelle définition de la force comme relation ou rapport spatial entre une paire d'atomes ponctuels. Cette représentation du monde n'a plus que de lointains rapports avec la vision newtonienne.

Les "atomes" de Fick sont des masses ponctuelles, dont le comportement légal est décrit exclusivement en termes de vitesses et de positions dans l'espace. A la loi de Newton, $F = ma$, Fick substitue une nouvelle loi fondamentale, selon laquelle la masse m_1 éprouve, sous l'influence de la masse m_2 , dans le laps de temps dt , une variation de vitesse

$$dv_1 = \frac{m_2}{v_1} \frac{df(r_{12})}{d_1(r_{12})} \frac{d_1(r_{12})}{dt} dt$$

où r_{12} désigne la distance et $f(r_{12})$ la «*fonction rapport*» entre les deux masses. Faut-il rappeler que la matière, chez Fick, n'emplit pas l'espace. C'est un non-sens d'attribuer à un atome une étendue spatiale aussi petite qu'elle soit. L'espace est seulement la forme sous laquelle se manifestent les «*rapports*» des choses entre elles, des atomes entre eux. Cette forme de réductionnisme, qui n'attribue à la matière que des propriétés spatio-temporelles, se prête aisément à la mathématisation.

Si Fick rejette toute spéculation métaphysique qui ne pourrait donner prise directe à une formalisation mathématique, il ne conçoit pas non plus une physique mathématique sans fondement métaphysique. Il critique l'usage, dans la Mécanique de son époque, de fonctions mathématiques sans signification physique (*ohne eine reale Bedeutung*). Il cite l'exemple de la fonction potentiel de Gauss. Or, dans le cas particulier où la «fonction rapport» prend la valeur $f(r) = 1/r$, la somme $\sum_{pq} f(r_{pq})$ est identique au potentiel de Gauss: «dans notre représentation, dit Fick, nous pouvons donc donner une définition réelle de la fonction potentiel: nous disons qu'elle est la somme des rapports entre une masse et toutes celles qui agissent sur elle, si tous ces rapports sont comme l'inverse de la distance» (29).

Soucieux d'abolir la distance entre le résultat d'une déduction mathématique et sa représentation physique immédiate, Fick s'attaque à une question qui a soulevé une vive controverse: il ne s'agit rien moins que de mettre un terme à la fameuse "querelle des forces vives" entre cartésiens et leibniziens. Il montre que la capacité d'action d'un corps en mouvement n'est ni mv , ni mv^2 , mais que le concept premier est la grandeur $m(v^2/2)$: «cette affirmation, qui était évidente à tout un chacun comme résultat du calcul, est aussi immédiatement évidente dans les considérations développées ici, puisque nous posons le principe qu'un état est d'autant plus difficile à changer, qu'il est déjà plus intense» (29).

Dans la mesure même où elle redéfinit la force comme un «rapport spatial» entre deux atomes ponctuels, la "philosophie mécanique" de Fick a la prétention de fournir un argument métaphysique décisif à l'appui de la théorie de l'action instantanée à distance, de plus en plus controversée, mais encore influente en Allemagne. Quand Fick développe sa "Mécanique fondée sur une nouvelle base métaphysique", il existe des formulations de l'interaction directe non-instantanée, et notamment celles de Neumann et de Riemann. Encore une fois, Fick critique ce genre de théories mathématiques qui ne reposent pas sur un fondement métaphysique. Ces théories supposent que «la force ou le potentiel se propagent à travers l'espace, sans l'intermédiaire d'un milieu, avec une vitesse finie (...) Ces grandeurs ne sont pas en un point déterminé, à la différence d'un quantum d'énergie cinétique. La force ou le potentiel

sont déjà donnés par le rapport spatial des deux points. Donc l'énoncé que le potentiel ou la force se propagent d'un point à un autre n'a strictement aucun sens» (30).

Bien entendu, Fick rejette également l'opinion selon laquelle l'action à distance ne serait qu'une apparence, et consisterait en réalité dans la propagation d'énergie, à vitesse finie, par l'intermédiaire d'un milieu (l'éther) remplissant l'espace. Il se livre à un véritable plaidoyer en faveur du concept d'action directe instantanée à distance, considéré comme explication ultime, partie intégrante, sinon essentielle, de son "**principe explicatif de tous les phénomènes**", lequel exprime, on l'a vu, la liaison légale des changements de vitesses des masses avec leurs changements d'éloignements: «**la matière existe en des points mathématiques distribués en nombre fini, qui se meuvent de telle sorte que les changements de leurs vitesses (donc aussi les changements de leur énergie cinétique) sont liés par des lois déterminées aux changements de leurs positions mutuelles (ou de l'énergie potentielle du système)**»(30). Ainsi renouvelé, le concept d'action instantanée à distance constitue une pièce maîtresse de la "**philosophie mécanique**" de Fick, dont l'une des ambitions essentielles est de transcender la Physique traditionnelle de la matière et des forces.

L'**idéalisme** de Fick contraste vivement avec le **matérialisme** de la "**théorie dynamique**" britannique. Cette forme particulière de "**philosophie mécanique**" apparaît vers le milieu du siècle, en même temps que se produit l'émergence de la **Physique de l'énergie**. On sait que James-Clerk Maxwell en est un représentant éminent². Sur le Continent, le physicien viennois Josef Stefan est l'un des premiers à introduire et développer les idées de Maxwell. Dans le Chapitre suivant, nous tentons de saisir le projet spécifique de Stefan et de dégager les traits caractéristiques de son approche "**dynamique**", d'abord à l'époque de la marche ascendante de la "**théorie dynamique**", puis dans les années de crise de l'atomisme.

2 - Voir, à ce sujet: M.N.Wise, The Maxwell literature and British dynamical theory, *Historical Studies in the Physical Sciences*, 13, Part I, 175-205 (1982).

CHAPITRE VI

JOSEF STEFAN

ET LES PHENOMENES DE TRANSPORT

DANS LES FLUIDES

JOSEF STEFAN (1835-1893)
ET LES PHÉNOMÈNES DE TRANSPORT DANS LES FLUIDES:
la jonction entre l'Hydrodynamique continuïste
et la théorie cinétique des gaz

BERNARD POURPRIX *, ROBERT LOCQUENEUX *

1. INTRODUCTION

Vers 1860, Clausius et Maxwell jettent les bases de la théorie cinétique des gaz. À la même époque, le physicien viennois Josef Stefan entreprend l'étude des phénomènes de transport dans les fluides: viscosité ou frottement interne (transport de quantité de mouvement), conduction thermique (transport de chaleur), diffusion d'un corps dans un autre (transport de matière). Suivant la voie tracée par Maxwell, il tente de rassembler sous un point de vue unitaire toutes les propriétés internes des fluides. Rétrospectivement la théorie cinétique apparaît comme le moyen privilégié pour réaliser ce vieux rêve de réduire toutes les branches de la philosophie naturelle à la mécanique, d'expliquer tous les phénomènes sur une base atomiste et mécaniste. Mais on doit se garder de négliger les difficultés de tous ordres rencontrées par la nouvelle théorie dans sa phase de gestation. L'originalité de Stefan – et aussi son ambiguïté – est de tenter de contourner ces obstacles en situant son approche à un niveau intermédiaire entre le continuïsme et l'atomisme.

Il importe en effet de bien saisir le projet spécifique de Stefan: c'est d'une jonction entre l'Hydrodynamique continuïste et la théorie cinétique – appelée alors 'théorie dynamique' – des gaz qu'il va s'agir. Stefan ambitionne de créer une nouvelle branche de l'Hydrodynamique, qui intègre notamment les phénomènes thermiques. Il n'est au reste pas sans intérêt que ce soit par ce biais que se révèle sa formalisation de la théorie de la chaleur: nous pourrions ainsi mesurer la distance le séparant des physiciens qui, à la même époque, élaborent la Thermodynamique.

Dès lors que Stefan se présente avec ce projet singulier, ses conceptions méthodologiques peuvent être esquissées à grands traits. Il refuse le principe d'une physique exposée sur la base d'un atomisme cinétique a priori. La connaissance du monde atomique ne doit pas reposer sur des hypothèses, elle doit être

* Groupe d'Histoire des Sciences
Laboratoire de Physique Théorique
U.F.R. de Physique Fondamentale
Université de Lille I
59655 - Villeneuve d'Ascq (F)

déduite de principes empiriques. À une méthode hypothético-déductive, Stefan oppose un style d'empirisme capable d'intégrer les idées cinétiques nouvelles. En outre, son néo-empirisme n'est pas pour autant exempt de préjugés métaphysiques: dans les années 1860, avec Loschmidt, Boltzmann, Mach et d'autres viennois, Stefan adhère aux thèses de l'atomisme réaliste qui, à cette époque, imprègne profondément l'Université de Vienne.

Mais, vers 1870, apparaît la nécessité de limiter l'ambition panexplicative du mécanisme: l'idée se fait jour que l'irréversibilité des phénomènes naturels – des phénomènes de transport en particulier – érigée en principe dans la Seconde Loi de la Thermodynamique, repose sur des fondations statistiques. Par ailleurs, dans les années 1880, émerge une théorie des solutions (Van't Hoff, Arrhenius) qui sera la pierre angulaire d'une nouvelle discipline, la Chimie physique, fondée sur la Thermodynamique: c'est dans le cadre de cette théorie que Nernst élabore, en 1888, une interprétation de la diffusion liquide, qui concurrence celle de Stefan. On peut s'étonner que, dans un tel contexte de défiance accrue à l'égard du mécanisme atomistique, Stefan reste fidèle à la même approche, l'Hydrodynamique fécondée par la théorie 'dynamique' des gaz. En fait, nous verrons que sa méthode réductionniste s'accommode parfaitement au nouveau statut épistémologique de l'hypothèse atomique. Vers 1890, la voie indiquée par Stefan peut apparaître comme un succédané pertinent pour l'approche atomique-cinétique, au même titre que l'approche thermodynamique¹.

2. MISE EN PERSPECTIVE HISTORIQUE DES PREMIERS TRAVAUX DE STEFAN SUR LES PHÉNOMÈNES DE TRANSPORT DANS LES FLUIDES

2.1. La théorie dynamique de la chaleur

Vers le milieu du 19^{ème} siècle, les physiciens ont la conviction que la dynamique est la science unificatrice par excellence. Cette conviction est fondée, dans

¹ Joseph Stefan naît en 1835 près de Klagenfurt (Autriche); il meurt à Vienne en 1893. Sa carrière universitaire se déroule entièrement à Vienne. Après avoir enseigné la Physique à la Realschule (École professionnelle), il entre en 1858 dans le laboratoire du célèbre physiologiste Carl Ludwig. La même année, il est habilité à enseigner comme *Privatdozent* à l'Université. Il devient membre correspondant de l'Académie impériale des sciences à 25 ans (1860), professeur titulaire de Mathématiques et de Physique à l'Université (1863), membre de l'Académie impériale des sciences (1865), directeur de l'Institut de Physique (1866). Ses nombreux travaux scientifiques peuvent être rassemblés en quatre groupes: mouvement des fluides, et notamment diffusion des gaz et des liquides; propagation de la chaleur, en particulier mesure de la conductibilité des gaz (1872) et loi du rayonnement thermique (1879); optique et acoustique; magnétisme et électrodynamique. Pour une vue d'ensemble des travaux de Stefan, on pourra consulter l'ouvrage de A.v. Obermayer, *Zur Erinnerung an Josef Stefan*, Wien und Leipzig, W. Braumüller, 1893.

une large mesure, sur le succès d'une nouvelle approche des phénomènes de la chaleur. Ces phénomènes ont longtemps été considérés comme spécifiques, c'est-à-dire non réductibles à une explication mécanique. Cependant leur intégration dans le champ de la mécanique apparaît de plus en plus nécessaire et possible, surtout après les expériences de Joule (1843). Le passage de la théorie 'calorique' à la théorie 'mécanique' de la chaleur n'affecte pas seulement le niveau macroscopique, ou phénoménologique. À la nouvelle théorie est souvent associée une hypothèse sur la nature de la chaleur – une 'hypothèse dynamique', selon laquelle la chaleur est une sorte de mouvement – et, corrélativement, un nouveau modèle de la constitution intime de la matière.

2.2. La structure intime des gaz: du modèle statique au modèle dynamique

Durant la première moitié du 19^{ème} siècle, la structure intime des gaz est perçue au travers d'une grille interprétative newtonienne. La représentation dominante, développée notamment par Dalton, Laplace, Poisson et Avogadro, est de type statique: dans un gaz en équilibre, les molécules sont en repos, aux noeuds d'un réseau régulier; l'invariabilité des distances intermoléculaires est attribuée à une force répulsive. Cette représentation permet d'expliquer facilement des phénomènes statiques, comme celui décrit par la loi de Boyle-Mariotte de proportionnalité entre la pression et la densité: il suffit en effet de supposer que la force de répulsion intermoléculaire est inversement proportionnelle à la distance.

Ayant, pour fonction première, celle de rendre compte des phénomènes statiques, ce modèle ne peut être appliqué au traitement des phénomènes dynamiques (*i.e.* dans les fluides en mouvement) sans certaines modifications. On ne s'efforce pas toujours d'appuyer ces modifications sur de solides fondements: en fait, c'est surtout dans les résultats obtenus que se trouve leur justification. Par exemple, Navier explique le frottement interne entre les couches fluides en admettant que les forces répulsives entre les molécules sont modifiées par le mouvement: elles sont augmentées ou diminuées proportionnellement à la vitesse avec laquelle les molécules s'approchent ou s'éloignent l'une de l'autre [1]. Dans un tout autre domaine, la loi électrodynamique de Weber, généralisation de la loi électrostatique de Coulomb, apparaît aussi comme une tentative d'interprétation pragmatique de phénomènes dynamiques à partir d'un modèle statique [2].

La conception 'calorique' de la chaleur est une pièce maîtresse de la représentation statique d'un gaz. C'est l' 'atmosphère' de calorique entourant chaque molécule qui explique la force répulsive intermoléculaire. L'abandon du calorique entraîne celui du modèle statique, et l'adoption d'un nouveau modèle, le modèle 'dynamique'. L'idée de molécule en repos, soumise à l'action continuel-

le de forces répulsives, est remplacée par celle de molécule en mouvement incessant: le mouvement moléculaire thermique. Dans la 'théorie dynamique des gaz' – première dénomination de la 'théorie cinétique' – la quantité de mouvement d'une molécule est modifiée seulement lorsqu'elle pénètre dans la sphère d'action d'une autre molécule. Parce qu'il considère le mouvement moléculaire propre comme essentiel, ce modèle s'avère bien adapté au traitement des phénomènes dynamiques, et notamment des phénomènes de transport dans les gaz ².

2.3. Les débuts de la théorie cinétique des gaz

Vers 1860, époque des premiers travaux de Stefan, Clausius et Maxwell posent les fondements de la future théorie cinétique des gaz [3] [4]. Tous deux supposent que la chaleur consiste en mouvement des particules des corps. Cependant les buts visés et les méthodes employées par les deux auteurs sont absolument différents [5]. Le motif de Clausius d'étudier les propriétés des gaz est d'explorer la nature de la chaleur, afin de mieux appréhender les lois de la théorie mécanique de la chaleur. Sa théorie du 'libre parcours moyen' repose essentiellement sur des raisonnements probabilistes et statistiques. Quant à Maxwell, il a en vue l'investigation de la nature de la matière et de ses propriétés internes. Sa méthode dynamique s'oppose à la méthode purement statistique de Clausius, dans la mesure où elle prend en considération les conditions dynamiques du choc entre les particules: les interactions entre les particules individuelles sont traitées selon les lois de la mécanique newtonienne, tandis que la distribution des propriétés du mouvement parmi les particules est traitée selon les lois de la statistique.

Les molécules de Clausius sont des assemblages d'atomes pondérables et d'atomes d'éther. Cette structure complexe autorise, outre le mouvement de translation, des mouvements de rotation et de vibration, qui permettent d'expliquer notamment les chaleurs spécifiques des différents gaz. Les particules de Maxwell sont des sphères parfaitement élastiques, dures et petites, n'agissant l'une sur l'autre que pendant l'impact. Grâce à cette représentation simplifiée, Maxwell peut donner une formalisation mathématique à son intuition première que toutes les propriétés internes des gaz relèvent d'une même conceptualisa-

² Il est opportun de mentionner ici la théorie ondulatoire de la chaleur, qui joue aussi un rôle dans la transition entre la théorie calorifique et la théorie dynamique ou cinétique. Voir sur ce point l'ouvrage de S.G. Brush, *The Kind of Motion We Call Heat*, 2 vols (Amsterdam, New York, Oxford: North-Holland Publishing Company, 1976), vol. 1.

tion, celle d'un processus général de transport moléculaire: la diffusion conçue comme transport de masse, la viscosité comme transport de quantité de mouvement, la conduction thermique comme transport de force vive. C'est aussi cette idée fondamentale que Stefan se propose de défendre et illustrer, mais sans adopter a priori un modèle moléculaire aussi simplifié³.

2.4. La définition du programme de recherche de Stefan

Vers 1860, quand Stefan entreprend ses recherches, la théorie cinétique des gaz est à peine échafaudée. Les buts et les méthodes de ses deux fondateurs ne coïncident pas. Le manque de résultats expérimentaux empêche la vérification des coefficients de transport prédits par Maxwell. Dans ces conditions, l'adhésion de Stefan aux idées nouvelles constitue une véritable gageure, un acte de foi que peu de physiciens accomplirent avec lui⁴.

La théorie de Maxwell prédit que la viscosité d'un gaz doit varier comme la racine carrée de la température. Or les mesures de viscosité semblent indiquer qu'elle est directement proportionnelle à la température. Stefan va tenter de résoudre cette anomalie. Partageant avec Clausius la conviction qu'un même modèle moléculaire doit pouvoir représenter la constitution intime de la matière dans ses différents états, il va mettre à profit sa pratique antérieure sur l'écoulement des liquides [6], pour entreprendre, à sa manière, une investigation des phénomènes de transport.

Ses premiers travaux sont guidés par l'idée maîtresse selon laquelle l'Hydrodynamique peut servir de cadre unificateur, de théorie génératrice de

³ Sur les premières théories cinétiques, voir par exemple: C. Truesdell, "Early Kinetic Theories of Gases", *Archive for the History of Exact Sciences*, 15 (1975), 1-66; E. Mendoza, "The Kinetic Theory of Matter 1845-1855", *Archives internationales d'histoire des sciences*, 32 (1982), 184-220. Pour avoir une vue d'ensemble de l'histoire de la théorie cinétique, on pourra se référer à: S.G. Brush, *The Kind of Motion We Call Heat*, *ouvr. cité*. Signalons enfin deux ouvrages qui mettent l'accent sur la formalisation mathématique de la théorie cinétique: le traité classique de S. Chapman, T.G. Cowling, *The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases*, Cambridge, Cambridge University Press, 1952 (reprinted with additions and corrections); et l'ouvrage de C. Truesdell, R.G. Muncaster, *Fundamentals of Maxwell's Kinetic Theory of Simple Monatomic Gas, Treated as a Branch of Rational Mechanics*, New York, London, Academic Press, 1980.

⁴ Le nouveau 'modèle dynamique' est appliqué non seulement à la chaleur, mais aussi à l'électricité. Ainsi, par exemple, dans la deuxième version de son électrodynamique (1861-1862), Maxwell considère l'électricité, non comme un fluide, mais comme un état de mouvement, qui passe du corps électrique à l'éther environnant; voir, sur ce point: R. Locqueneux, B. Maitte et B. Pourprix, "Les statuts épistémologiques des modèles de la théorie des gaz dans les oeuvres de Maxwell et Boltzmann", *Fundamenta scientiae*, 4 (1983), 29-54. Helmholtz et Stefan sont les deux premiers physiciens du continent à propager les idées électrodynamiques de Maxwell.

modèles, pour la formalisation des propriétés internes des fluides. Mais l'accent mis sur l'Hydrodynamique ne doit pas être interprété comme une prise de position en faveur du continuïsme, opposé à l'atomisme. Stefan pense au contraire qu'en s'appuyant sur les lois d'une discipline déjà bien établie, il dispose du moyen le plus sûr pour valider la nouvelle théorie des gaz et parvenir à la connaissance de la structure moléculaire de la matière. La formalisation analytique des phénomènes de transport dans le langage de l'Hydrodynamique continue peut jouer un rôle régulateur, dans la mesure où elle soumet les entités imagées de la nouvelle représentation des gaz à des contraintes déterminantes. Ainsi la connaissance de la matière paraît-elle 'déduite des phénomènes'.

En fait, Stefan vise un double objectif: 1° construire, à la place de la Mécanique abstraite, qu'il appelle "Mécanique analytique", une Mécanique physique permettant d'intégrer, notamment, le phénomène de propagation de la chaleur; 2° obtenir des éclaircissements sur la constitution intime de la matière. Partant de principes empiriques, il leur donne d'abord une interprétation moléculaire intuitive au moyen du nouveau modèle dynamique, puis une formulation analytique dans le cadre d'une Hydrodynamique rénovée. C'est cette étroite connexion entre l'Hydrodynamique phénoménologique et la 'théorie dynamique des gaz' que nous nous proposons maintenant de mettre en lumière dans l'oeuvre de Stefan.

3. LA JONCTION DE L'HYDRODYNAMIQUE ET DE LA THÉORIE DYNAMIQUE DES GAZ

Entre 1860 et le début des années 1870, Stefan procède à la modélisation des principaux phénomènes de transport: viscosité des fluides, propagation thermique dans les gaz, diffusion gazeuse. C'est à travers cette modélisation que nous tentons de discerner ce qui caractérise, chez Stefan, la rencontre entre l'Hydrodynamique phénoménologique et la dynamique moléculaire.

3.1. *La viscosité des fluides*

Stefan élabore une théorie du frottement interne dans les liquides [7], qu'il applique ensuite aux gaz [8]. Il se fixe deux objectifs. En premier lieu, il s'agit de substituer aux équations habituelles de l'Hydrodynamique générale des équations prenant en compte la friction interne. Les nouvelles équations, plus proches de la réalité physique, sont obtenues en intégrant un principe empirique, énoncé par Newton, aux équations hydrodynamiques usuelles. En second lieu, il s'agit de déduire de ces équations les mouvements moléculaires impliqués

dans le frottement interne. L'hypothèse d'un mouvement de rotation des molécules est extraite du phénomène, et non posée *a priori*. C'est seulement à cette condition que la nouvelle 'théorie dynamique des gaz' pourra être considérée comme suffisamment fondée.

Mais la reconstruction de la pratique scientifique de Stefan ne peut se faire uniquement à partir d'une analyse de sa théorie formalisée.

Il nous faut montrer le cheminement réel de sa pensée sans omettre ses intuitions initiales. Or, pour établir l'existence nécessaire des rotations moléculaires, Stefan doit puiser d'abord à ces deux sources d'intuitions que sont la représentation moléculaire du phénomène et la pensée par analogie (ici, l'extension, à la viscosité des liquides, des règles opératoires du formalisme mathématique qui a déjà fait ses preuves dans l'étude de l'élasticité des solides).

3.1.1. Une représentation imagée du principe de Newton

Le principe de Newton décrit le frottement entre deux couches liquides contiguës, animées de vitesses différentes. Il affirme que l'accélération de la couche la plus lente par la couche la plus rapide est proportionnelle à la différence des vitesses des deux couches. Stefan tente d'interpréter ce principe au moyen des idées nouvelles. Dans la théorie dynamique des gaz de Maxwell, la viscosité est due au transfert de quantité de mouvement entre deux couches contiguës, soit par passage de molécules d'une couche à l'autre, soit par simple choc entre les molécules des deux couches. L'échange de vitesse entre deux couches a lieu d'autant plus vite que les mouvements propres des molécules sont plus rapides. Puisque la température est une mesure de la force vive des mouvements moléculaires, le frottement devrait augmenter avec la température. Or les observations faites sur les liquides, et notamment celles de Poiseuille (1846-1847), indiquent l'effet inverse. L'insuccès de cette tentative d'interprétation est à rapprocher de l'anomalie déjà signalée pour la viscosité gazeuse. Dès lors Stefan se croit autorisé à suspecter le modèle de sphère élastique lisse de Maxwell.

Ainsi l' 'évidence' invalide le modèle particulier de Maxwell, mais pas le modèle dynamique en général. Une autre représentation de la molécule, moins simplifiée, prenant en compte son mouvement de rotation, doit permettre de réinterpréter les faits disponibles, de manière à sauver et renforcer la théorie dynamique. Le modèle de Stefan rappelle celui de Clausius (en fait, il s'inscrit dans la tradition germanique): la molécule est composée d'un noyau d'atomes pondérables et d'une coque sphérique d'atomes d'éther. Alors

nous pouvons supposer, *avec Stefan*, que les molécules d'un liquide se trouvent si proches les unes des autres que leurs sphères d'éther se

pénètrent partiellement (...). Le frottement consiste donc, non seulement en un partage du mouvement progressif (*i.e.* de translation) d'une couche à l'autre, mais aussi, en même temps, en une transformation du mouvement progressif en un mouvement de rotation de la molécule.

Stefan doit maintenant confirmer son intuition que le frottement interne des fluides est de nature rotatoire. Son point de départ est le principe de Newton, auquel il donne une formulation analytique appropriée, permettant son incorporation dans le cadre de l'Hydrodynamique.

3.1.2. *Le rôle de l'analogie dans la formulation analytique du principe de Newton*

C'est grâce à sa conjecture d'une analogie formelle entre la théorie de la viscosité des liquides et la théorie de l'élasticité des solides, que Stefan parvient à traduire en langage mathématique ses intuitions atomistiques.

Il est ici opportun de remarquer que Stefan, au début de sa carrière universitaire, mène de front des recherches sur le mouvement des liquides et sur l'élasticité des solides. Son épreuve d'habilitation comme *Privatdozent* à l'Université de Vienne, en 1858, porte sur l'élasticité. La même année, il publie un article sur la pression que l'eau en mouvement exerce perpendiculairement à la direction du courant [6], et un autre sur les vibrations transversales d'une barre élastique [9]. Le cas de Stefan n'est pas isolé. Il reflète l'idée, qui prévaut à partir du second quart du 19^{ème} siècle, qu'une conception d'ensemble d'une mécanique des milieux continus peut être atteinte³.

Se plaçant dans cette perspective, Stefan effectue un rapprochement fécond entre les principes posés à la base des deux théories: tandis que la théorie de l'élasticité repose sur la proposition fondamentale de Hooke, selon laquelle la force élastique est proportionnelle au déplacement relatif des parties du solide, la théorie du mouvement des liquides s'appuie sur le principe analogue de Newton, selon lequel la force de viscosité est proportionnelle à la vitesse relative des parties du liquide. Stefan donne alors au principe de Newton une extension comparable à celle donnée au principe de Hooke pour pouvoir traiter le problème à trois dimensions: il établit les expressions des composantes du frottement sous une forme analogue à celles de la tension dans la théorie de l'élasticité (les déplacements des éléments matériels étant maintenant remplacés par les

³ Il est opportun de rappeler ici les travaux de Cauchy, à partir de 1822, visant à élaborer un langage commun à la mécanique des fluides et à l'élasticité, ceux de Navier ("Mémoire sur les lois de l'équilibre et du mouvement des corps élastiques", lu en 1821, publié dans les *Mémoires de l'Académie Royale des Sciences*, VIII, 1827) et la théorie générale de l'élasticité édifée par Lamé (*Leçons sur la thorie mathématique de l'élasticité des corps solides*, Paris, 1852).

vitesses). Puis il introduit, dans les équations hydrodynamiques usuelles, comme termes correctifs, les composantes de l'accélération provenant du frottement. Il en déduit que

les (*nouvelles*) équations hydrodynamiques, dérivées du principe de Newton, admettent une transformation qui montre que, dans un liquide où a lieu un frottement entre des couches isolées, les rotations des plus petites parties du liquide accompagnent nécessairement chaque mouvement, et inversement l'influence du frottement peut être déterminée par ces rotations.

Ainsi l'Hydrodynamique permet-elle de confirmer l'intuition initiale de Stefan, selon laquelle la rotation moléculaire est responsable du frottement interne. Mais, bien entendu, elle ne peut fournir aucun éclairage sur la grandeur des particules impliquées dans ce phénomène (s'agit-il de la molécule elle-même, ou d'un groupe de molécules?).

C'est par une démarche similaire que Stefan parvient à modéliser la propagation thermique dans les gaz.

3.2. *La propagation thermique dans les gaz*

3.2.1. *Une nouvelle interprétation moléculaire du principe d'égalisation des températures*

Dans la théorie dynamique des gaz, la conduction thermique est interprétée en terme de force vive, transportée par le mouvement moléculaire propre, et transférée d'une molécule à l'autre lors d'une collision. Certains auteurs, et notamment Jochmann [10], ont objecté que, si le modèle dynamique était vrai, un excédent local de température dans un gaz devrait disparaître presque instantanément. En effet, si l'on considère la propagation de la force vive dans une rangée de boules élastiques identiques, chaque boule échange sa vitesse par un choc central avec la boule la plus proche, et l'excédent de vitesse se propage le long de la rangée avec la même vitesse que celle du mouvement de la boule; or cette dernière, calculée d'après la théorie dynamique, est bien trop grande pour rendre compte de la conduction thermique dans les gaz. Clausius a répondu à cette objection, en prétendant que la petitesse du pouvoir de conduction des gaz a son fondement dans l'irrégularité des mouvements des molécules [11].

La réponse de Clausius n'apparaît pas suffisamment convaincante aux yeux de Stefan, qui publie aussitôt ses remarques sur la nouvelle théorie des gaz [12]. Il se donne une représentation imagée du mécanisme de collision entre deux molécules. Dans une distribution irrégulière de molécules, un choc oblique est plus probable qu'un choc central. Un modèle de 'collision faible' (transfert partiel de l'excédent de force vive d'une molécule sur l'autre) semble donc plus

pertinent que le modèle de 'collision forte' (transfert intégral de l'excédent de force vive) adopté jusqu'alors. Puisque les mouvements de deux molécules peuvent avoir toutes les directions possibles par rapport à la droite qui joint leurs centres à l'instant du choc, c'est seulement la moitié de l'excédent de force vive qui, en moyenne, est transférée d'une molécule à l'autre. Ainsi le principe empirique d'égalisation des températures par conduction thermique peut être interprété comme une égalisation (au lieu d'un échange) des forces vives des molécules de deux couches contiguës. Stefan doit maintenant prouver que son interprétation intuitive est fondée.

3.2.2. *Une expression analytique du principe d'égalisation des températures, calquée sur le modèle hydrodynamique*

Dans un article qu'il publie en 1863, Stefan se propose d'établir "la loi du mouvement de la température" dans un corps conducteur [13]. L'Hydrodynamique est le modèle, ou paradigme, qui fournit à Stefan son problème et ses termes, les questions qu'il doit poser et les concepts nécessaires à leur résolution. En particulier, il formule une question inédite jusqu'alors: quelle est la grandeur de la vitesse de propagation de la chaleur? La 'théorie analytique de la chaleur' de Fourier ne fournit aucun élément de réponse: une lecture superficielle semble indiquer que la vitesse de propagation est infiniment grande, mais c'est parce que l'on confond le pouvoir de conduction avec la vitesse de propagation, laquelle est étrangère au cadre de la théorie de Fourier. Si le concept de pouvoir de conduction peut revendiquer une définition phénoménologique, ou opérationnaliste (impliquant la mesure de la quantité de chaleur qui traverse une surface donnée en un temps donné), celui de vitesse de propagation, en revanche, porte la marque spécifique du cadre théorique qui l'a engendré. Chez Stefan, la vitesse de propagation de la chaleur est définie comme (et égale à) celle du son: la vitesse de propagation du mouvement progressif uniforme de la chaleur est la distance sur laquelle une élévation de température, provoquée quelque part dans un corps, propage son influence dans l'espace d'une seconde. Au reste, "la nature de la chaleur doit être en relation intime avec celle du son" [13].⁶

La formalisation mathématique de la propagation thermique repose sur une représentation spatio-temporelle pseudo-discrète. Le milieu est divisé en cou-

⁶ C'est encore une fois par l'intermédiaire d'intuitions atomistiques que Stefan effectue un rapprochement entre la propagation du son et celle de la chaleur (si la vitesse de propagation est la même dans les deux cas, le type de choc moléculaire est cependant différent: 'collision forte' pour le son, 'collision faible' pour la chaleur). On peut soupçonner que Stefan, très lié à Loschmidt, un représentant majeur de l'école atomiste-réaliste de Vienne, est influencé par ses spéculations atomistiques (dont on peut avoir un aperçu significatif à la lecture de l'article suivant: J. Loschmidt, "Zur Theorie der Gase", *Sitzungsberichte*, 54 [1866], 646-662).

ches élémentaires, d'égale épaisseur λ , numérotées $0, \pm 1, \dots, \pm n, \dots$. Le temps est lui-même divisé en intervalles élémentaires, de même durée τ , choisie convenablement. C'est à ce niveau que se situe l'articulation entre la représentation moléculaire dynamique de la propagation thermique, et sa formulation analytique: Stefan choisit pour valeur de τ le laps de temps nécessaire à l'égalisation des températures de deux couches adjacentes, et il admet la relation $\lambda = V\tau$ où V désigne la vitesse de propagation thermique. Si la température de la $n^{\text{ième}}$ couche à la fin du $m^{\text{ième}}$ intervalle de temps est désignée par $a_{\pm n}^{(m)}$, alors le problème de Stefan est le suivant: déterminer les températures $a_{\pm 1}^{(1)}, a_{\pm 1}^{(2)}, \dots, a_{\pm n}^{(1)}, \dots$ en fonction des températures $a_0^{[0]}, a_{\pm 1}^{[0]}, \dots, a_{\pm n}^{[0]}, \dots$. Il établit des relations de récurrence et démontre que, dans un corps de pouvoir conducteur k , une quantité déterminée de chaleur se propage en un temps t sur une distance proportionnelle à \sqrt{kt} . Stefan retrouve ainsi une loi déjà obtenue par Fourier.

On mesure la portée de ce résultat: non seulement il constitue une validation supplémentaire de la théorie dynamique des gaz, mais il prouve aussi, suivant Stefan, que l'étude des phénomènes de propagation de la chaleur relève désormais d'une nouvelle branche de l'Hydrodynamique. C'est aussi par combinaison d'éléments de dynamique moléculaire et d'Hydrodynamique que Stefan va élaborer sa théorie de la diffusion gazeuse.

3.3. La diffusion gazeuse

En 1833, le chimiste T. Graham établit la première loi quantitative de la diffusion gazeuse, c'est-à-dire du mélange spontané de deux gaz [14]. Sa représentation de la diffusion comme un processus d'échange, particule par particule, entre deux gaz, évoque une combinaison chimique, atome par atome. C'est parce qu'il conçoit la diffusion sur le mode d'un processus chimique qu'il 'découvre' une relation entre les diffusibilités des gaz et leurs densités, loi analogue à la loi chimique des proportions fixes [15].

L'interprétation de la diffusion par la théorie dynamique des gaz est radicalement distincte de la précédente. En effet, dans le modèle dynamique, la mobilité est une propriété première, essentielle, de chaque particule. De plus, comme l'a montré Maxwell, il existe une relation mathématique entre la diffusion et les deux autres phénomènes de transport (conduction thermique et viscosité). Une connaissance plus approfondie de la diffusion est donc d'un intérêt capital pour la mise en place de la nouvelle théorie des gaz. Loschmidt est l'un des premiers à s'engager dans cette voie: en déterminant les diamètres moléculaires [16] et en établissant les lois de la diffusion gazeuse [17], il fournit une base empirique à la théorie dynamique ⁷.

⁷ Il serait intéressant de comparer les expériences de Loschmidt et de Graham sur la diffusion gazeuse, à la lumière de leurs cadres théoriques respectifs. Dans l'expérience de Graham, le mélange des deux gaz s'effectue à travers une substance poreuse (le seul rôle de cette dernière

Les recherches de Stefan s'inscrivent dans la même perspective. Il montre d'abord que les équations habituelles de l'Hydrodynamique générale, pour peu qu'on leur adjoigne deux principes empiriques simples, conduisent à des prévisions, et notamment l'équation de diffusion, identiques à celles que Maxwell a obtenues à partir d'hypothèses spéciales sur la constitution de la matière [18]. Considérant ce résultat comme une validation de la théorie dynamique des gaz, Stefan se croit alors autorisé à en déduire certaines caractéristiques moléculaires [19].

3.3.1. Une formulation nouvelle du principe de Dalton

La théorie de Dalton des mélanges de gaz en équilibre repose sur le principe que la pression totale d'un mélange est égale à la somme des pressions partielles de ses constituants, et elle donne, de ce principe, l'interprétation suivante: "les particules d'un gaz ne sont pas élastiques ou répulsives à l'égard des particules d'un autre gaz, mais seulement à l'égard des particules de leur propre espèce" [20]. Cette interprétation parut toujours étrange, et les successeurs de Dalton se contentèrent, le plus souvent, de l'hypothèse simplifiée selon laquelle 'chaque gaz est un vide pour tout autre gaz d'espèce différente'.

L'intention de Stefan est d'édifier une théorie des mélanges de gaz, calquée sur le modèle de la mécanique du fluide simple. Il propose une lecture nouvelle de la loi de Dalton des pressions partielles, qui reste aussi près que possible de l'expérience. À l'idée que 'chaque constituant est un vide pour tout autre constituant d'espèce différente', il substitue celle que chaque constituant est en équilibre, chacun pour soi, comme s'il était seul présent dans tout l'espace occupé par le mélange. Suivant le principe d'égalité de l'action et de la réaction, "chaque constituant, considéré séparément, est comprimé autant qu'il comprime lui-même". Stefan en déduit les équations d'équilibre, de la forme $\rho_n X_n - (dp_n/dx) = 0$, où ρ_n est la densité du gaz n , p_n sa pression partielle et X_n la composante, suivant l'axe x , de la force extérieure agissant sur l'unité de masse de ce gaz. Ces équations ne sont rien d'autre que l'expression analytique du principe de Dalton, réinterprété en termes mécaniques en vue de son intégration au cadre de la statique des fluides continus.

étant de permettre le maintien d'une pression constante pendant l'expérience). Suivant la loi de Graham, la vitesse de diffusion d'un gaz est inversement proportionnelle à la racine carrée de sa densité. La diffusion de Loschmidt, en revanche, consiste dans le simple mélange de deux gaz placés en contact direct dans un espace clos. En 1870, Loschmidt établit expérimentalement que l'expression du coefficient de diffusion doit être de la forme: $k = k_0 (T^2/p)$, avec $k_0 = k'(m_1 m_2)^{1/2}$; T est la température, p la pression, m_1 et m_2 sont les masses moléculaires; k' est un coefficient qui doit dépendre des dimensions moléculaires. Sur les différentes sortes de diffusion gazeuse, voir par exemple: A.D. Kirk, "The Range of Validity of Graham's Law", *Journal of Chemical Education*, 44 (1967), 745-750; E.A. Mason, P.G. Wright, "Graham's laws", *Contemporary Physics*, 12 (1971), 179-186.

3.3.2. *Le mouvement des mélanges de gaz et la diffusion: le principe de la résistance*

Si la théorie de Dalton rend bien compte de l'état d'équilibre d'un mélange, en revanche elle apparaît hautement suspecte dès qu'on l'applique au mélange hors d'équilibre. En effet l'expérience montre que le mélange de deux gaz s'effectue beaucoup plus lentement que ne le laisse prévoir l'hypothèse selon laquelle 'chaque gaz est un vide pour tout autre gaz d'espèce différente'. Ce fait a été utilisé, de tous temps, comme une arme contre la théorie de Dalton. T. Graham, en particulier, concevait la diffusion mutuelle de deux gaz à l'image d'un processus chimique, refusant de lui accorder le statut de phénomène hydrodynamique [14] [15].

Stefan estime, quant à lui, que le problème du mélange hors d'équilibre peut être traité par l'Hydrodynamique, à condition d'incorporer dans ce cadre deux principes empiriques. En premier lieu, il étend le principe de Dalton de l'aérotatique à l'aérodynamique. Les forces motrices qui agissent sur un constituant, aussi bien les forces extérieures que celles provenant des différences de pression, doivent être calculées en faisant comme si ce constituant était seul présent dans l'espace rempli par le mélange. En second lieu, il admet que l'unité de volume de chaque gaz éprouve, de la part de l'autre gaz, une force de résistance proportionnelle aux densités et à la vitesse relative des deux gaz. Suivant Stefan, ce principe de la résistance est si simple qu'il s'impose de lui-même (!). En réalité, Stefan s'appuie sur la théorie dynamique des gaz de Maxwell, qui interprète la résistance comme la quantité de mouvement transférée, par unité de temps et de volume, des particules d'une espèce aux particules de l'autre espèce lors des chocs. Dans un écrit ultérieur, Stefan sera plus explicite sur ce point: "j'ai résumé le résultat des calculs de Maxwell dans une proposition simple et, conjointement avec le principe de Dalton qui détermine l'équilibre d'un mélange de gaz, je l'ai choisie comme fondement pour *la nouvelle partie de l'Hydrodynamique*" [21].

Les forces de résistance qu'éprouvent les deux gaz, par unité de volume, ont pour expressions $w_1 = -A_{12} \rho_1 \rho_2 (v_1 - v_2)$ et $w_2 = -A_{21} \rho_1 \rho_2 (v_2 - v_1)$. "Puisque les forces w_1 et w_2 proviennent des actions mutuelles entre les particules du premier et du second gaz qui se trouvent au même instant dans l'élément $dx dy dz$, elles ne modifient pas le mouvement du centre de gravité de cet élément" [18]. Par cet argument, qui conduit à l'équation $A_{12} \rho_1 \rho_2 (v_1 - v_2) + A_{21} \rho_1 \rho_2 (v_2 - v_1) = 0$, Stefan démontre la relation de symétrie $A_{12} = A_{21}$ (constante qui dépend de la nature des deux gaz)⁸.

⁸ Pour être plus complet, il convient d'ajouter que Stefan étend son étude au mélange de trois gaz; il admet alors que cette relation de symétrie reste valable. Les forces de résistance ont pour expressions $w_1 = -A_{12} \rho_1 \rho_2 (v_1 - v_2) - A_{13} \rho_1 \rho_3 (v_1 - v_3)$, $w_2 = \dots$, $w_3 = \dots$, avec $A_{12} = A_{21}$,

En appliquant la loi fondamentale de la Dynamique, Stefan obtient l'équation du mouvement de chaque gaz. Dans le cas particulier de la diffusion, la force extérieure est nulle, et l'accélération négligeable; les équations du mouvement se réduisent à:

$$\frac{dp_1}{dx} + A_{12} \rho_1 \rho_2 (v_1 - v_2) = 0, \quad \frac{dp_2}{dx} + A_{12} \rho_1 \rho_2 (v_2 - v_1) = 0.$$

En tenant compte des équations de continuité des fluides

$$\frac{d\rho_1}{dt} + \frac{d(\rho_1 v_1)}{dx} = 0, \quad \frac{d\rho_2}{dt} + \frac{d(\rho_2 v_2)}{dx} = 0$$

et de la loi des gaz parfaits

$$\rho_1 = \rho_{01} \left(\frac{T_0}{p_0} \right) \left(\frac{p_1}{T} \right), \quad \rho_2 = \rho_{02} \left(\frac{T_0}{p_0} \right) \left(\frac{p_2}{T} \right),$$

où ρ_{01} et ρ_{02} sont les densités dans les conditions normales (T_0, p_0) de température et de pression, Stefan obtient les équations de diffusion:

$$\frac{dp_1}{dt} = k \frac{d^2 p_1}{dx^2}, \quad \frac{dp_2}{dt} = k \frac{d^2 p_2}{dx^2}.$$

Le coefficient de diffusion k de chaque constituant, à la température T et à la pression $p = p_1 + p_2$, a pour expression:

$$k = \frac{1}{A_{12}} \frac{1}{\rho_{01} \rho_{02}} \left(\frac{p_0}{T_0} \right)^2 \frac{T^2}{p}.$$

Ainsi Stefan réussit-il à atteindre ses deux objectifs: en intégrant le phénomène de diffusion à l'Hydrodynamique, il contribue à son renouvellement, à son

$A_{13} = A_{31}, A_{23} = A_{32}$. C. Truesdell ("Mechanical Basis of Diffusion", *The Journal of Chemical Physics*, 37 [1962], 2336-2344) montrera que l'argument utilisé pour le mélange binaire ne suffit pas pour impliquer la symétrie des coefficients s'il y a trois constituants, ou plus, dans le mélange. Travaillant dans le cadre de la mécanique rationnelle, il proposera une théorie générale de la diffusion, basée sur la notion d' 'adhérences diffusives' (diffusive drags), conçues comme des forces qui produisent des mouvements. La formalisation d'une hypothèse d' 'adhérences' binaires le conduira aux relations de symétrie proposées par Stefan.

adaptation au traitement des propriétés internes des fluides; en confirmant les prédictions de Maxwell au moyen d'une théorie déjà bien établie, l'Hydrodynamique, il donne davantage de crédit à la nouvelle théorie des gaz⁹.

3.3.3. *Une approche empiriste de la diffusion*

La théorie de la diffusion de Stefan repose sur deux principes empiriques, la loi des pressions partielles et celle de la résistance. Le mot 'empirique' n'est pas utilisé ici pour qualifier une méthode qui s'appuierait principalement sur l'expérience. Ces principes sont empiriques, dans la mesure où leur énoncé est indépendant d'hypothèses spéciales sur la structure intime de la matière, mais ils portent la marque de leur cadre théorique d'origine. En effet il n'est pas douteux que la nouvelle théorie des gaz alimente l'intuition de Stefan. Elle le persuade de la nécessité d'adjoindre, à la loi des pressions partielles, un second principe rendant compte de l'interaction entre les constituants du mélange. Elle donne sens et épaisseur à sa formulation mathématique des deux principes: alors que la force motrice de la diffusion est en rapport avec le mouvement propre de chaque espèce de particules, la force de résistance est en rapport avec la quantité de mouvement transférée, des particules d'une espèce aux particules de l'autre espèce, lors des chocs. On voit mal comment le principe de la résistance, tel qu'il est énoncé par Stefan, aurait pu naître dans un cadre strictement empirique et continuiste.

En outre, dans sa manière de définir l'élément matériel du calcul infinitésimal, Stefan s'appuie implicitement sur le modèle moléculaire de la théorie dynamique des gaz. Il considère que les particules situées dans un élément de volume du mélange peuvent être réunies, séparément, en autant d'éléments de masse que de constituants du mélange. Le calcul peut ignorer le détail des mouvements des molécules individuelles, mais il ne peut être exécuté dans un cadre strictement continuiste: c'est par ce compromis sur la structure de la matière que Stefan peut réaliser la jonction entre la théorie dynamique des gaz et l'Hydrodynamique. Il fait comme si un autre niveau d'organisation microscopique

⁹ Pour obtenir une expression du coefficient de diffusion, Maxwell est obligé de supposer que la distribution des vitesses moléculaires est celle de l'état stationnaire, composée avec la vitesse de translation du gaz en masse. En 1872, Boltzmann réussit à éliminer cette hypothèse simplificatrice. Mais le calcul du coefficient de diffusion à partir de l' 'équation de transport' de Boltzmann (équation intégrale-différentielle générale, valable pour toutes les sortes d'interactions moléculaires) s'avère impossible dans le cas général. La théorie de Stefan présente donc un avantage majeur sur celles de Maxwell et de Boltzmann: elle permet la prédiction du coefficient de diffusion sans faire d'hypothèses moléculaires.

rique pouvait être défini, celui des 'molécules moyennes', intermédiaire entre les molécules individuelles et les particules sensibles, assurant la transition entre l'atomisme et le continuisme. Ce 'réductionnisme faible', sorte d'atomisme empirique, plus opératoire que représentatif, aide à l'ajustement réciproque de la théorie dynamique des gaz et de l'Hydrodynamique: il est une composante essentielle de l'approche empiriste de Stefan.

Mais la voie empiriste, aussi satisfaisante soit-elle, conduit à une limite infranchissable: elle ne permet pas de relier la diffusion aux deux autres phénomènes de transport. Le moment est donc venu d'en appeler à la théorie dynamique des gaz pour déterminer le coefficient A_{12} en fonction de paramètres plus fondamentaux, caractéristiques des deux gaz.

3.3.4. *Des principes empiriques aux principes fondamentaux*

a. Stefan, un physicien 'théoricien'

À l'époque de ses travaux sur la diffusion gazeuse (1871-1872), Stefan dispose de deux formes de la théorie dynamique des gaz, proposées successivement par Maxwell: dans la première, le modèle moléculaire est constitué par des sphères élastiques, en interaction seulement lors de leurs collisions [4]; dans la seconde, les molécules sont considérées comme des centres de forces, qui exercent en permanence les uns sur les autres des forces répulsives inversement proportionnelles à la 5^{ème} puissance de la distance [22].¹⁰ Il peut paraître curieux que Stefan donne la préférence à la forme primitive, alors qu'elle s'accorde moins bien avec l'expérience. Quelle objection adresse-t-il à l'encontre du second modèle de Maxwell?

Ce modèle prédit un coefficient de diffusion de la forme $k = k_0 (T^2/p)$, où k_0 est fonction de l'intensité de répulsion mutuelle, laquelle dépend de la nature des deux gaz. Or cette intensité ne peut, en aucune manière, être reliée à celles

¹⁰ La première théorie de Maxwell prévoit que la viscosité d'un gaz doit varier comme la racine carrée de la température. Dans sa seconde théorie, la viscosité est directement proportionnelle à la température, ce que semblent confirmer les résultats expérimentaux: "J'ai été conduit à cette modification de la théorie après avoir fait des expériences sur la viscosité de l'air à différentes températures, et j'ai déduit de mes expériences que la répulsion est comme l'inverse de la 5^{ème} puissance de la distance" [22]. En fait, Maxwell invente un modèle spécialement adapté à la résolution d'une difficulté mathématique: l'équation qui permet le calcul du coefficient de viscosité ne peut être résolue que si la force de répulsion est comme l'inverse de la 5^{ème} puissance de la distance. Ce qu'il recherche tout d'abord, ce n'est pas un modèle schématisant aussi fidèlement que possible le réel, mais un moyen heuristique permettant d'établir une formalisation mathématique des phénomènes de transport.

que l'on déduit des mesures de viscosité, puisque ces dernières ne permettent de déterminer que les intensités des forces répulsives entre des molécules de même nature. En d'autres termes, les recherches sur la diffusion peuvent servir à déterminer les intensités des forces répulsives s'exerçant entre molécules de nature différente, comme les recherches sur la viscosité peuvent servir à déterminer les intensités des répulsions entre molécules de même nature, mais aucun rapport n'est à attendre entre ces deux sortes de données. Le modèle a permis de poser un certain type de questions, en terme d'intensités des forces répulsives, mais il manque en partie son but premier, qui est d'unifier les propriétés internes des gaz: c'est là, pour Stefan, une raison suffisante d'invalidation du modèle.

L'objection formulée par Stefan est significative de sa conception du rôle du physicien:

Stefan était, avant tout, physicien théoricien, *remarque Boltzmann*. Qu'est-ce qu'un physicien théoricien? La physique théorique, comme on disait autrefois, doit rechercher les principes fondamentaux des phénomènes, ou comme on dit plus volontiers aujourd'hui, elle doit *rassembler sous un point de vue unitaire* les résultats expérimentaux obtenus, les classer et les décrire le plus clairement et le plus simplement possible. [23]

b. Un point de vue unitaire déduit des phénomènes

Le premier modèle de Maxwell ne présente pas le défaut souligné par Stefan: à partir des coefficients de friction de deux gaz simples, on peut calculer leur coefficient de diffusion. En effet, au lieu des intensités des forces répulsives, entrent maintenant en jeu les diamètres des sphères représentant les molécules. Ces diamètres, déterminés à partir des mesures de viscosité, sont ceux qui interviennent aussi dans l'expression du coefficient de diffusion, sans qu'il soit nécessaire d'introduire une nouvelle constante particulière au couple des gaz choisis. Mais, pour que la modélisation par des sphères élastiques s'accorde avec les données expérimentales sur les variations, en fonction de la température, des coefficients de friction et de diffusion, il faut, suivant Stefan, accepter de ne plus entendre, par diamètre moléculaire, l'acception étroite de diamètre invariable d'une sphère dure, et admettre que le diamètre dépend de la température, en fait qu'il diminue quand la température augmente ¹¹.

¹¹ L'idée que le diamètre d'une molécule diminue quand la température augmente, paraît plutôt bizarre, si l'on conçoit la molécule comme un petit corps dur. En revanche, cette idée a une signification mécanique tout à fait claire pour Stefan qui raisonne en termes de 'sphère de force': cela revient à dire que la force répulsive entre deux molécules entrant en 'collision' doit agir sur une distance plus grande pour effectuer le travail résistant nécessaire à l'annulation d'une plus grande force vive.

Cette manière de déduire la connaissance de la structure microscopique de la matière à partir de l' 'évidence' expérimentale paraît originale, car elle tranche avec une méthodologie hypothético-déductive fondée sur une représentation moléculaire a priori¹². Il convient toutefois de tempérer un tel jugement, dans la mesure où la représentation de Stefan est aussi sous-tendue par des convictions atomistiques préalables. Dans sa quête d'une représentation unifiée de la structure intime de la matière, Stefan obéit non seulement à des exigences d'ordre méthodologique, mais aussi à des motivations d'ordre ontologique. À ses yeux, les représentations moléculaires ne peuvent pas être des hypothèses indifférentes. La molécule-sphère-de-force n'est pas une pure figure allégorique ou une simple hypothèse heuristique. C'est une réalité matérielle, un assemblage d'atomes de matière pondérable et d'éther, conformément à la tradition germanique, dont s'inspire l'École atomiste-réaliste de Vienne dans les années 1860.¹³

Mais, vers 1870, l'insuffisance de la théorie atomiste-mécaniste commence à se faire jour. Il apparaît de plus en plus nécessaire de restreindre l'ambition explicative exhaustive du mécanisme intégral. Dans quelle mesure l'oeuvre de Stefan reflète-t-elle ce nouveau contexte?

4. L'ORIGINALITÉ DU MODÈLE DE LA DIFFUSION CHEZ STEFAN À PARTIR DES ANNÉES 1870

4.1. *Le contexte historique: le problème de l'irréversibilité*

Les théories de Clausius et de Maxwell, mentionnées ci-dessus, sont les premiers exemples importants d'explication probabiliste ou statistique en physi-

¹² C'est une position proche de Stefan que Maxwell adopte à la même époque. Après avoir rompu avec la méthode hypothético-déductive de ses premiers écrits [4] [22], il va tenter de montrer que le mouvement moléculaire thermique peut être déduit des phénomènes, c'est-à-dire qu'on peut arriver à un fondement non-spéculatif pour la théorie cinétique des gaz.

¹³ L'atomisme réaliste imprègne profondément le climat intellectuel de l'Université de Vienne dans les années 1860. Il consiste dans la croyance que les atomes existent réellement et que tous les phénomènes sont explicables sur une base atomiste et mécaniste. Loschmidt (1821-1895), Stefan (1835-1893) et Boltzmann (1844-1906) comptent parmi les physiciens les plus représentatifs de cette tendance. Smoluchowski (1872-1917) en est un représentant tardif; son interprétation du mouvement brownien, dans le cadre de la théorie cinétique des gaz (1906), contribue, avec l'interprétation mécanique statistique d'Einstein (1905), à faire reconnaître la réalité objective des molécules et des atomes. On connaît les positions anti-atomistes de Mach (1838-1916), mais on oublie souvent sa première adhésion à l'hypothèse atomiste-réaliste: c'est à Vienne qu'il reçoit sa formation universitaire et qu'il passe son doctorat en 1860. L'article de W.W. Swoboda, "Physics, Physiology and Psychophysics: The Origins of Ernst Mach's Empiricism", *Rivista di filosofia*, 73 (1982), 234-274, traite de cette première époque scientifique de Mach, généralement négligée. Pour suivre l'évolution de Mach, on pourra aussi se reporter à l'édition critique, établie par P.L. Assoun, de la thèse de Robert Musil, *Pour une évaluation des doctrines de Mach*, Paris, PUF, 1985.

que. Dans ces théories, le terme 'statistique' a une signification tout à fait compatible avec la croyance dans un déterminisme sous-jacent. En effet, à l'origine, c'est seulement parce que les molécules considérées sont trop nombreuses pour être traitées individuellement, que la méthode statistique est employée. Mais l'idée que les molécules se meuvent de manière déterministe, conformément aux lois de la mécanique newtonienne, sera progressivement abandonnée, et l'on sera conduit à mettre l'accent sur les propriétés essentiellement statistiques des molécules elles-mêmes: ce n'est plus seulement notre connaissance du monde qui est statistique, mais le monde lui-même. Cette conception métaphysique nouvelle est la réponse aux tentatives, jamais pleinement satisfaisantes, pour réduire la Seconde Loi de la Thermodynamique à un principe purement mécanique.

Dès 1867, Maxwell émet l'idée que la Seconde Loi n'est peut-être pas une loi absolue de la nature. On peut en effet concevoir de la violer: le fameux 'Démon de Maxwell', capable de classer les molécules individuelles suivant leurs vitesses, peut s'opposer à l'irréversibilité des phénomènes réels. Ainsi la Seconde Loi se contenterait de décrire les phénomènes 'observables', et aurait un statut beaucoup moins fondamental que la Première Loi, qui affirme le double caractère de réversibilité et de conservativité à l'échelle de l'"inobservable". Mais Maxwell en vient bientôt à se défier du transfert des lois de la dynamique aux mouvements des molécules individuelles [24]. Vers 1870, il suggère déjà une connexion entre l'irréversibilité et le hasard. Cette évolution vers une interprétation stochastique de la Seconde Loi ira en s'accroissant [25].

Pour W. Thomson, l'irréversibilité des phénomènes naturels se traduit par une "dissipation d'énergie mécanique", c'est-à-dire par une perte de la qualité de l'énergie. Cette idée, suggérée dès 1852, n'est pas exposée sous forme explicite avant 1874 dans sa "Théorie cinétique de la dissipation d'énergie" [26]. Thomson distingue nettement la 'dynamique abstraite', qui considère les changements comme réversibles, de la 'dynamique physique', qui prend en compte l'irréversibilité dans la nature. L'objet de son article est de montrer que les phénomènes irréversibles (viscosité des fluides, conduction de la chaleur, diffusion de la matière, etc.) peuvent être intégrés dans un cadre dynamique, redéfini comme une 'dynamique physique'. À l'aide du concept de 'Démon de Maxwell', il reconnaît la nature statistique de la Seconde Loi et l'interprète comme un principe de dégradation de l'énergie. Les deux principes de conservation et de 'dissipation' de l'énergie sont à la base d'une restructuration du champ de la Dynamique [27].¹⁴

¹⁴ C'est dans le *Treatise on Natural Philosophy* (Cambridge, 1867), que W. Thomson et P.G. Tait formulent cette restructuration majeure de la Dynamique, qui devait conduire à la nouvelle physique de l'énergie, et à la Thermodynamique en particulier. Désormais la Dynamique est la science de la force et de la puissance. Il est faux de la croire en contraste avec la Statique. La Dynamique embrasse à la fois la Statique et la Cinétique: elle est définie comme la science qui

Le parcours intellectuel de Boltzmann est particulièrement significatif des réticences de nombreux physiciens, et notamment Clausius, à reconnaître que l'irréversibilité repose sur des fondations statistiques [25] [28] [29]. Boltzmann tente d'abord de réduire la Seconde Loi à un principe purement mécanique. En 1866, il réussit à établir, au moyen de la théorie dynamique des gaz, un théorème mécanique correspondant à cette loi. En 1876, Loschmidt trouve paradoxal que la théorie dynamique des gaz puisse apparemment expliquer les processus irréversibles, alors qu'elle est basée sur les lois de la mécanique newtonienne, qui traite seulement des processus réversibles. Pour échapper à cette objection, Boltzmann, en 1877, propose de faire de la Seconde Loi, non plus un théorème de mécanique analytique, mais une proposition directement liée au calcul des probabilités.

C'est dans ce contexte d'une importance croissante du problème de l'irréversibilité que s'inscrivent les recherches de Stefan sur la diffusion.

4.2. *Un instrument heuristique fécond: la loi de Fourier*

Tout au long des années 1870 et 1880, Stefan poursuit son projet d'intégrer les phénomènes irréversibles dans sa nouvelle Hydrodynamique. Sans participer ouvertement au débat sur les fondements de l'irréversibilité, il procède à une large investigation de la diffusion – type même de processus irréversible – dans ses diverses manifestations phénoménales: conduction de la chaleur [30]; diffusion d'un gaz dans un liquide [31], d'un sel dans un liquide [32], d'un acide dans une base [33]; vaporisation [34]; relation entre vaporisation et capillarité [35], entre vaporisation et dissolution [21]; formation de la glace [36]. Les recherches de Stefan sont guidées par l'idée que l'analyse mathématique de Fourier exprime parfaitement la statistique du processus de diffusion dans chaque cas. Déjà, en 1855, le biophysicien allemand Fick avait établi expérimentalement la loi fondamentale de l'hydrodiffusion (diffusion d'un corps dissous dans un liquide), par analogie avec la loi de Fourier de propagation de la chaleur [37] [38]. Mais, chez Stefan, il s'agit d'autre chose qu'un raisonnement par analogie: l'extension de la loi de Fourier hors de son cadre d'origine, son application répétée à des situations variées, signifient qu'il conçoit cette loi comme un principe général pouvant servir à unifier toute une classe de phénomènes.

Le modèle de Fourier impose ses schèmes, ses questions, et dicte les expériences à réaliser. C'est le cas notamment pour la conduction thermique dans les gaz,

traite de l'action de la force, qu'elle produise le repos relatif (comme en Statique) ou l'accélération du mouvement relatif (comme en Cinétique). La nouvelle expression 'théorie cinétique des gaz' – à la place de 'théorie dynamique des gaz' – qu'on rencontre dans les publications postérieures à 1867, est en rapport avec cette nouvelle définition de la Dynamique.

dont Stefan fournit la première preuve expérimentale solide [30]. De même, ses expériences sur la vaporisation et la dissolution privilégient l'aspect 'phénomène de transport', plutôt que l'aspect 'changement d'état' [21] [34]. Elles sont organisées en vue de montrer le rôle essentiel que joue la diffusion dans ces phénomènes. En fait, elles sont calquées sur une expérience de propagation de la chaleur. La colonne de liquide à vaporiser, ou le prisme de sel à dissoudre, jouent le même rôle que la source de chaleur. L'expérience montre que la variation de hauteur de la colonne ou du prisme est proportionnelle à la racine carrée du temps ($x \sim \sqrt{kt}$, k coefficient de diffusion). Ainsi le résultat empirique semble produit par le cadre théorique: il y a loin de la méthodologie de Stefan à l'inductivisme.

Une autre expérience revêt une importance particulière: la diffusion du gaz carbonique dans l'eau [31]. Stefan établit que la masse de gaz qui pénètre, pendant un temps t , dans une colonne cylindrique infiniment longue, constituée par un liquide initialement pur, a pour expression $A = 2a \sqrt{kt}/\pi$, où k est le coefficient de diffusion, et a la masse volumique du gaz absorbé dans la première couche de la colonne. Au lieu de soumettre le modèle de Fourier à une expérience cruciale, et de lui faire courir le risque d'une invalidation, Stefan, suivant une pratique courante, utilise le modèle pour opérer une classification dans le monde des phénomènes. Il sépare d'abord, pour mieux les relier ensuite, les phénomènes de diffusion et d'absorption. En fait, cette manière d'envisager le rapport entre la diffusion et l'absorption nous introduit au coeur même de son cadre conceptuel.

4.3. *La base conceptuelle de la théorie de Stefan*

4.3.1. *La diffusion comme effet des mouvements moléculaires propres*

Suivant Stefan,

les molécules d'un gaz, à l'intérieur d'un corps absorbant, se meuvent par elles-mêmes, et non pas liées avec les molécules du corps absorbant (...). Les propriétés caractéristiques des gaz simples, quant à la grandeur de leur mouvement moléculaire à l'état libre, sont encore conservées par les gaz à l'intérieur des liquides dans lesquels ils sont absorbés. La vitesse de diffusion d'un gaz à travers un liquide est déterminée principalement par le mouvement moléculaire particulier aux molécules diffusantes, tandis que la densité du courant de diffusion dépend de la plus ou moins grande capacité d'absorption du gaz dans chaque cas. [31]

À première vue, cette interprétation peut apparaître comme une simple adaptation des conceptions mécaniques de Dalton à la nouvelle théorie des gaz.

Au début du siècle, Dalton supposait en effet que les gaz, quand ils sont absorbés par les liquides, restent enfermés dans ces derniers seulement mécaniquement, sans perdre une propriété qui leur appartient en tant que gaz; il s'opposait au modèle chimique d'une affinité entre le gaz et le liquide. Mais, contrairement à Dalton, Stefan ne nie pas l'existence d'une force d'attraction entre le gaz et le solvant. Il affirme simplement que la diffusion et l'absorption sont des phénomènes séparés: la diffusion est l'effet des mouvements moléculaires propres, tandis que l'absorption est l'effet de la force d'attraction moléculaire entre le solvant et le soluté.

Ainsi la thèse de Stefan, que tous les phénomènes de diffusion sont réductibles à la théorie dynamique des gaz, repose sur la présupposition que l'étude de la diffusion d'une substance peut être déconnectée de l'étude de son interaction avec le milieu dans lequel elle diffuse: c'est sur une base conceptuelle analogue que Fourier a édifié sa nouvelle science autonome de la propagation de la chaleur [39].

4.3.2. *Le problème des forces intermoléculaires*

On peut se demander cependant si la fidélité à un modèle ne signifie pas, dans une certaine mesure, l'emprisonnement dans un système. Cette question surgit dès lors qu'on met en regard le point de vue de Stefan et celui des auteurs qui, à la suite de Van der Waals [40], tiennent compte explicitement des forces intermoléculaires. C'est le cas notamment de Wroblewski qui, vers 1880, publie une série d'articles sur la diffusion et l'absorption dans les liquides [41].

Wroblewski part du constat que la diffusion d'une solution salée a toujours été considérée d'une manière unilatérale: tandis que les partisans de l'hypothèse chimique ont attribué la diffusion à l'influence exclusive des forces d'interaction entre l'eau et la solution, les tenants des diverses interprétations mécaniques – avant ou après la nouvelle théorie des gaz – ont totalement écarté cette influence. Wroblewski estime que ni l'une ni l'autre de ces hypothèses n'est, à elle seule, pertinente. Selon lui, le processus de diffusion est déterminé, autant par l'action des forces intermoléculaires, que par la vitesse propre des molécules¹⁵.

¹⁵ Notons incidemment que, peu de temps avant l'émergence de la théorie des solutions de Van't Hoff et Arrhenius, celui qui sera le porte-parole le plus intransigent de la Chimie physique, le créateur de l'Énergétisme, W. Ostwald, semble donner crédit aux idées de Wroblewski (toutefois, en les infléchissant dans le sens de sa propre grille interprétative): "Quant à l'explication des phénomènes de diffusion sur des bases de mécanique moléculaire, elle n'en est qu'au commencement. En majeure partie les mouvements moléculaires doivent être la cause des phénomènes, notamment quand il s'agit de la diffusion de gaz dissous dans l'eau. Ces phénomènes ont été récemment étudiés par Wroblewski (...) Mais pour la diffusion des sels dans l'eau, il doit

Cette nouvelle hypothèse ouvre de larges perspectives. En changeant le taux de dilution, on peut modifier à volonté le processus de diffusion. Dans le cas d'une solution saturée, le coefficient de diffusion doit dépendre en grande partie des forces moléculaires; dans le cas inverse d'une solution infiniment diluée, le coefficient de diffusion doit converger vers la valeur qu'il prendrait si la diffusion était due au seul mouvement propre des molécules. Ainsi devient-il possible de déterminer, non seulement l'intensité et les lois des forces moléculaires, mais aussi la sorte de mouvement moléculaire dans les liquides: c'est bien quelque chose comme l'esquisse d'une théorie cinétique des liquides qui est ici tracé par Wroblewski ¹⁶.

En même temps se trouve de nouveau posé le problème très controversé de la constitution moléculaire des solutions. Il est logique que l'hypothèse des forces intermoléculaires rejaille sur le problème de la composition: si ces forces sont en partie responsables de la diffusion, elles créent aussi des liens entre les particules de sel et d'eau, qui ne peuvent donc pas diffuser isolément. "Dans la diffusion des solutions de sel – affirme Wroblewski – c'est la dissolution, et non le sel, qui diffuse à travers l'eau pure. Plus la solution employée est diluée, plus on s'approche du cas limite où l'eau pure se diffuse dans l'eau pure".

Ainsi la conjecture de Wroblewski est-elle le noyau d'un système conceptuel en gestation, dans lequel on peut voir, non pas la simple réminiscence d'opinions communes ou dépassées sur la constitution des solutions et leur propagation, mais le reflet de tentatives similaires, entreprises par certains chercheurs de cette époque, pour accéder à une théorie des liquides et des solutions qui ne soit pas la simple transposition de la théorie dynamique des gaz ¹⁷.

pourtant y avoir encore d'autres causes déterminantes, en particulier l'attraction entre les molécules de sel et d'eau (...) Pour les substances colloïdales, cette attraction est petite, et le poids moléculaire, selon toute probabilité, est très grand, et par conséquent la vitesse moléculaire est petite; les deux causes agissent en commun pour diminuer la vitesse de diffusion" (W. Ostwald, *Lehrbuch der allgemeinen Chemie* [Leipzig, 1885], Vol. 1, chapitre 9: 'Diffusion und Osmose').

¹⁶ Cf. ce passage important d'un article de Wroblewski: "Il reste à voir par l'expérience si la valeur limite du coefficient de diffusibilité pour les dissolutions infiniment faibles dépend de la nature de la substance dissoute ou n'en dépend pas. Dans ce dernier cas, on serait en droit de dire que cette valeur limite est le coefficient de diffusibilité de l'eau pure dans l'eau pure (...) Dans les phénomènes de la diffusion d'un sel dans l'eau, c'est la dissolution, et non le sel, qui se propage. Plus la solution employée est diluée, plus l'on s'approche du cas limite où l'eau pure se diffuse dans l'eau pure. J'ignore jusqu'à quel point je me suis rapproché de ce cas. Mais je ne doute pas que le coefficient de diffusibilité d'un liquide dans lui-même, déterminé par la méthode indiquée, ne puisse servir un jour à fonder la théorie cinétique des liquides, de même que les coefficients de diffusibilité des gaz, mesurés par Loschmidt, ont servi à Maxwell à développer la théorie cinétique des gaz" [41].

¹⁷ En fait, l'oeuvre de Wroblewski s'inscrit dans la voie ouverte par Van der Waals. Dans sa thèse *Sur la continuité des états gazeux et liquides*, publiée en 1873, Van der Waals adapte la théorie

4.3.3. Comment Stefan esquivé le problème des forces intermoléculaires

Eu égard aux difficultés rencontrées par Wroblewski et les physiciens qui tentent d'édifier une théorie cinétique des liquides, la voie indiquée par Stefan paraît encore prometteuse dans les années 1880. Par exemple, ses investigations sur les rapports entre capillarité et vaporisation montrent que la théorie dynamique des gaz, en tant que modèle fournissant des problèmes types et des solutions, est loin d'avoir été complètement exploitée [35].

L'étude de la capillarité et des phénomènes de surface connaît un regain d'intérêt dans le dernier quart du 19^{ème} siècle¹⁸. De prime abord, ces phénomènes paraissent éminemment aptes à tester l'hypothèse moléculaire dans les liquides, par le biais de la force d'attraction moléculaire. Mais les espoirs des physiciens engagés dans cette recherche sont en partie déçus, car la capillarité ne permet pas, à elle seule, d'effectuer un choix entre trois hypothèses concurrentes: l'hypothèse de Laplace d'une attraction à distance et d'un grand nombre de molécules à l'intérieur de la sphère d'action de chacune d'elles; l'hypothèse 'électrochimique' d'une force d'affinité, ou attraction entre molécules premières voisines; l'hypothèse de Clausius d'une force attractive combinée à l'action de la chaleur, c'est-à-dire au mouvement moléculaire propre.

Or Stefan indique une nouvelle clé pour sortir de cette impasse:

un certain travail est nécessaire pour transporter une particule depuis l'intérieur du liquide jusqu'à sa surface libre. D'après ce qui a été dit de l'attraction du liquide sur une particule de vapeur, exactement le même travail est nécessaire pour déplacer une particule depuis la surface libre jusqu'à l'extérieur de la sphère d'action du liquide. Cette proposition traduit, de la manière la plus simple, le rapport qui existe entre les théories de la capillarité et de la vaporisation. [35]

dynamique des gaz aux fluides denses. Il puise son inspiration chez Clausius, tant dans sa manière d'envisager les différents états d'agrégation de la matière, que dans sa formalisation mathématique fondée sur le théorème du viriel (J. De Boer, "Van der Waals in His Time and the Present Revival Opening Address", *Physica*, 73 [1974], 1-27; M.J. Klein, "The Historical Origins of the Van der Waals Equation", *Physica*, 73 [1974], 28-47, in *Proceedings of the Van der Waals Centennial Conference on Statistical Mechanics*, Amsterdam, 27-31 August 1973). La théorie de Van der Waals est caractérisée par l'usage de deux grandeurs dissymétriques: d'une part, le mouvement moléculaire propre, ou mouvement thermique, qui réagit contre une diminution de volume et se comporte donc comme une force répulsive; d'autre part, la force intermoléculaire attractive à longue portée. La force répulsive est en rapport avec la *pression cinétique*, alors que la force attractive intervient seule dans la *pression de cohésion*, maintenant appelée *pression interne*.

¹⁸ Sur l'histoire des phénomènes de capillarité au 19^{ème} siècle, voir par exemple: A. Rüger, "Die Molekularhypothese in der Theorie der Kapillarscheinungen (1805-1873)", *Centaurus*, 28 (1985), 244-276.

Ainsi, suivant sa méthode habituelle, Stefan soumet le calcul des phénomènes de capillarité à un principe indépendant d'hypothèses spéciales sur la nature des forces moléculaires.

Si Stefan concède à ces forces un intérêt heuristique dans l'intuition des phénomènes qui se produisent au voisinage de la surface de séparation entre le liquide et la vapeur, en revanche il ne leur accorde aucun rôle à l'intérieur du liquide, suffisamment loin de sa surface libre (c'est-à-dire à une distance supérieure au rayon de la sphère d'action). En effet, loin de cette surface, une particule peut être déplacée de tous côtés sans production ou consommation de travail: il n'est donc pas nécessaire d'avoir recours à d'autres concepts que ceux de la théorie dynamique des gaz. C'est pour cette raison que Stefan croit pouvoir étendre, à la diffusion liquide, le champ d'application de sa théorie de la diffusion gazeuse [21]. Mais il se trouve alors confronté à une théorie nouvelle et d'importance considérable: c'est en effet sur le terrain des solutions liquides que s'édifie une discipline qui va connaître très vite un grand succès, la Chimie physique.

4.4. *La théorie de Stefan confrontée à la théorie des solutions*

Dans les années 1880 émerge, en marge de la théorie cinétique des gaz, une théorie des solutions, qui sera la pierre angulaire de la Chimie physique naissante. C'est dans ce cadre conceptuel que Nernst propose, en 1888, une nouvelle interprétation de la diffusion liquide. Mais, si l'interprétation est différente, pour ce qui concerne la méthodologie, un rapprochement avec la théorie de Stefan paraît s'imposer, qui pourrait être significatif d'une attitude nouvelle à l'égard de l'atomisme en cette fin de siècle.

4.4.1. *La diffusion, du point de vue de la théorie des solutions*

La théorie de Nernst repose sur deux piliers: la théorie des solutions de Van't Hoff et la théorie de la dissociation électrolytique d'Arrhenius. Van't Hoff [42] est le premier à formaliser de manière rigoureuse l'analogie entre les solutions et les gaz, perçue plus ou moins clairement depuis longtemps. Il adopte le point de vue de la Thermodynamique générale, et lui adjoint la règle d'Avogadro. Dans sa théorie, la pression osmotique d'une solution joue un rôle analogue à la pression gazeuse, et les molécules de corps dissous sont traitées comme les molécules d'un gaz parfait qui remplirait le même volume V dans les mêmes conditions de température T et de pression p . Il observe toutefois que certaines solutions ne satisfont pas pleinement aux lois des gaz parfaits; dans son équation $pV = iRT$, le facteur i (> 1) traduit ce désaccord. Quand Arrhenius [43] prend connaissance des travaux de Van't Hoff, en 1887, il voit immédiatement, dans

l'écart i , une validation supplémentaire de son modèle de la dissociation permanente des électrolytes ¹⁹.

Avec Van't Hoff, Arrhenius et Ostwald, W. Nernst (1864-1941) est de ceux qui ont le plus contribué à la fondation de la Chimie physique et à ses premiers développements. Comme eux, il espère en la possibilité de trouver un langage commun, basé sur les atomes, entre les mondes de la Physique et de la Chimie. Mais, plus qu'aucun autre, il semble croire aux idées atomistiques, notamment celles de Boltzmann, avec lequel il a été en contact à Graz pendant la préparation de sa thèse. Sa manière d'aborder les problèmes physico-chimiques est une combinaison d'idées atomistiques avec les principes de la Thermodynamique générale. Nernst réalise très vite que l'électrochimie permet de relier ces deux lignes de pensée. Dès 1888, il publie sa théorie de la diffusion, qui peut être considérée comme l'un des plus beaux succès de la Chimie physique [44] [45].

La théorie de Nernst est basée sur l'idée que la propagation d'un corps dissous dans un liquide, d'un endroit où la concentration est plus forte vers un autre où elle est plus faible, est un effet de la différence des pressions osmotiques entre ces deux endroits ²⁰. À première vue, cette idée semble provenir directement de la théorie de Van't Hoff, qui affirme que la pression osmotique, proportionnelle

¹⁹ Suivant ce modèle, tout électrolyte en solution aqueuse est constitué de molécules *actives*, dissociées en ions, et de molécules *inactives*, non dissociées. En effectuant un rapprochement entre les valeurs mesurées de la conductivité électrolytique et de la pression osmotique, Arrhenius montre la pertinence de l'idée que, dans une solution, les molécules conductrices sont aussi celles qui sont chimiquement actives. Sur la nouvelle théorie des solutions, voir par exemple: R.G.A. Dolby, "Debates Over the Theory of Solution: A Study of Dissent in Physical Chemistry in the English-Speaking World in the Late Nineteenth and Early Twentieth Centuries", *Historical Studies in the Physical Sciences*, 7 (1976), 297-404.

²⁰ Traçons l'esquisse de la démonstration de Nernst. Un corps dissous diffuse dans une colonne cylindrique de section s . À la hauteur x , le nombre (par unité de volume) de molécules de corps dissous est $n(x)$, la pression osmotique est $p(x)$. Les molécules contenues dans la tranche élémentaire $(x, x + dx)$ sont au nombre de $n s dx$, et leur force expansive est $-s dp$. Nernst croit pouvoir en déduire que la force motrice s'exerçant sur chaque molécule a pour valeur $-(1/n)(dp/dx)$. Puisque la pression osmotique est proportionnelle à la concentration ($p = p_0 n$), la force motrice s'écrit aussi $-(p_0/n)(dn/dx)$. Sous l'action de cette force, chaque molécule de corps dissous acquiert une vitesse limite v (limite due à la résistance de frottement de la molécule et du solvant):

$$v = - (1/F) (p_0/n) (dn/dx) ,$$

où F désigne la force qui communique à une molécule la vitesse unité. Le nombre de molécules qui traversent l'unité de section dans l'unité de temps est donc:

$$N = - (p_0/F) (dn/dx).$$

Ce résultat est conforme à la loi de Fick de l'hydrodiffusion.

à la concentration du corps dissous, joue un rôle analogue à la pression gazeuse. Mais il y a en plus, chez Nernst, la supposition implicite que la pression osmotique s'exerce sur les molécules mêmes du corps dissous²¹.

On peut se demander ce qui a poussé Nernst à modifier de la sorte le concept de pression osmotique. Un ioniste convaincu comme Nernst a le devoir d'expliquer aussi bien la diffusion des électrolytes que des non-électrolytes. L'analogie, déjà perçue par Long [46], entre la diffusion et la conduction électrolytique, doit être traduite dans le langage de la théorie électro-chimique. Dès lors, les concepts de la diffusion, imposés par le cadre théorique, sont calqués sur ceux qui décrivent le mouvement des ions dans un champ électrique: aux concepts de force et de potentiel électrostatiques, Nernst fait correspondre ceux de force et de potentiel osmotiques. Ainsi la force osmotique, comme la force électrostatique, est-elle une force motrice qui s'exerce directement sur chaque molécule du corps dissous.

4.4.2. *La réponse de Stefan à la théorie des solutions*

En exposant pour la seconde fois sa théorie analytique de la diffusion en 1889, un an seulement après Nernst, Stefan veut montrer que le concept de pression partielle étendu aux solutions permet de faire l'économie de cette obscure notion de pression osmotique. La théorie de Stefan [21] se présente comme une extension, à la phase liquide, des idées maîtresses de sa théorie de la diffusion gazeuse. Pour être opératoires, les hypothèses atomistiques, qui constituent l'infrastructure cachée de la théorie, doivent être traduites dans le langage de l'Hydrodynamique. À l'hypothèse du 'mouvement moléculaire propre' (à laquelle est associée l'idée que 'la chaleur est une sorte de mouvement'), Stefan fait correspondre le principe de la 'pression partielle' de chaque constituant du mélange. Quant au principe de la 'résistance' d'un constituant au mouvement de

²¹ Le Cours de J. Duclaux sur la *Diffusion dans les liquides* (*Actualités scientifiques et industrielles*, n° 349 [1936]), laisse entrevoir les traits caractéristiques – heuristique et non-réaliste – de l'atomisme de Nernst: "Comme beaucoup de théories originales, celle de Nernst repose plutôt sur une série d'intuitions que sur une base absolument logique (...) Cette hypothèse (que la pression s'exerce sur les molécules mêmes du corps dissous) est justifiée par les résultats; il serait fort difficile de la justifier théoriquement. On peut même dire qu'elle ne correspond à aucune réalité physique: car, en solution étendue, une molécule dissoute est entourée de tous côtés par les molécules du solvant qui sont les mêmes de tous les côtés. Par raison de symétrie, il ne peut s'exercer aucune force sur cette molécule, quelles que puissent être les différences de concentration dans son voisinage. La pression imaginée par Nernst n'est donc pas une pression réelle, mais une sorte d'artifice mathématique; tout ce qui touche à la pression osmotique des solutions participe du même caractère d'arbitraire et d'obscurité, qui d'ailleurs, sans doute par l'effet d'une bienveillance spéciale du Créateur, ne nuit aucunement aux applications que nous aurons à en faire".

l'autre constituant, il correspond à l'idée que le processus irréversible fondamental est un mélange d'entités différentes (particules de deux espèces, dans le cas de la diffusion de matière). Dans cette manière de traiter la diffusion, le corps dissous et le solvant jouent des rôles identiques: ils ont pour pressions partielles $p_1 = cv_1 n_1$ et $p_2 = cv_2 n_2$, pour équations de diffusion $(dn_1/dt) = k(d^2 n_1/dx^2)$ et $(dn_2/dt) = k(d^2 n_2/dx^2)$. n_1 et n_2 désignent les nombres de molécules par unité de volume, v_1 et v_2 les volumes disponibles pour chaque molécule (le cas particulier $v_1 = v_2$ correspond à la loi d'Avogadro); le coefficient de diffusion a pour expression $k = cv_1 v_2 / A_{12} m_1 m_2$, où m_1 et m_2 sont les masses des deux molécules et A_{12} est le coefficient de résistance.

De sa théorie générale de la diffusion, Stefan déduit ensuite des théories particulières, et notamment les théories de l'évaporation, de la dissolution des sels, de la diffusion mutuelle d'un acide et d'une base, qui permettent la détermination analytique de ces phénomènes. Ce faisant, il veut montrer que la diffusion est un principe unificateur aussi performant que la pression osmotique dans la nouvelle théorie des solutions. Cette tendance de Stefan à privilégier le principe par rapport à l'hypothèse atomistique n'est pas nouvelle: ses premiers travaux, dans les années 1860, montrent déjà qu'il est conscient des limites du réductionnisme atomiste-mécaniste dans l'interprétation des phénomènes irréversibles. Mais ce n'est pas un hasard si cette tendance s'accroît dans le dernier quart du siècle: on peut soupçonner que Stefan trouve, dans la méthodologie de son temps, la justification de sa propre démarche.

4.4.3. Le nouveau statut de l'atomisme

La théorie de Stefan ignore l'appareil conceptuel de Nernst et de la Chimie physique: pression osmotique, dissociation permanente des électrolytes, loi d'Avogadro étendue aux solutions. En fait, son approche *hydrodynamique* se présente comme une tentative parallèle à l'approche *thermodynamique* nouvelle, fondée sur des considérations énergétiques.

Pourtant un rapprochement paraît s'imposer, d'ordre méthodologique. Chacun des deux systèmes théoriques est construit, non pas à partir d'hypothèses sur la constitution intime de la matière, mais sur la base de principes empiriques reconnus. Il y a plus: on ne cherche même pas à dériver des informations sur la structure de la molécule. C'est en effet l'époque où l'inconsistance des modèles moléculaires mécaniques apparaît au grand jour [47] et où s'avère nécessaire une réévaluation du rôle imparti à l'hypothèse atomique [48].

Toutefois les initiateurs de la Chimie physique, tout comme Stefan, ne renoncent pas à utiliser les ressources heuristiques de la théorie cinétique (qu'ils dissocient des théories sur la structure des molécules). Ainsi Van't Hoff, s'interrogeant sur la nature de la pression osmotique, est placé devant l'alternative suivante: ou bien la pression osmotique est l'effet d'une attraction entre le sel et l'eau, ou bien elle est d'origine cinétique, c'est-à-dire qu'elle provient des

impacts des molécules dissoutes. Mais il utilise indifféremment ces deux hypothèses, à la fois comme source d'intuition et comme instrument pédagogique, sans prendre parti sur le fond, car ni l'un ni l'autre des mécanismes n'est essentiel à sa théorie, basée notamment sur l'hypothèse d'Avogadro érigée en principe. De même Arrhenius ne dénie pas à l'atomisme cinétique son intérêt heuristique²². Mais son mérite n'est pas tant d'avoir fait renaître l'hypothèse de Clausius sur la dissociation ionique, que de l'avoir traduite en une conjecture expérimentalement testable, en un principe empirique placé à la base de sa théorie électro-chimique. Tel est le principe de la méthode utilisée, à l'origine, par les créateurs de la Chimie physique: intégrer à la Chimie les idées cinétiques nouvelles, tout en garantissant à l'expérience le rôle d'instance constituante. À cet égard leur méthode est comparable à celle de Stefan, qui s'applique à rapprocher les points de vue de la théorie dynamique des gaz et de l'Hydrodynamique continuiste, en s'appuyant sur des principes empiriques²³.

²² Arrhenius déclare: "Avec Clausius, *Pogg. Annalen der Physik und Chemie*, 101, 338-360 (1857), on peut supposer, pour l'explication des phénomènes électrolytiques, qu'une partie des molécules d'un électrolyte est dissociée en ses ions, qui possèdent des mouvements indépendants les uns des autres. Puisque la pression osmotique qu'exerce un corps dissous dans un liquide contre les parois du récipient qui le contient, peut être conçue, suivant les vues cinétiques modernes, comme le résultat des chocs que les plus petites parties de ce corps exercent par leur mouvement contre les parois du récipient, alors on peut tout aussi bien supposer qu'une molécule dissociée exerce contre les parois du récipient une pression aussi grande que celle qu'exerceraient ses ions à l'état libre" [43].

²³ Les positions anti-atomistes ultérieures d'un Mach ou d'un Ostwald contribueront à dénaturer la véritable méthode de la Chimie physique à sa fondation, et à accrédi ter durablement l'idée fallacieuse de son opposition radicale à l'atomisme. C'est là peut-être l'intérêt majeur que présente aujourd'hui la lecture de l'oeuvre de Stefan: elle aide à mieux saisir les rapports que les théories physiques entretiennent avec l'atomisme dans le dernier quart du 19^{ème} siècle. L'atomisme de la Chimie physique peut aussi être rapproché de celui de Stefan, dans la mesure où il tranche sur les conceptions de la Chimie traditionnelle. En effet, l'extension de la loi d'Avogadro aux solutions permet de poser le problème de leur composition en termes nouveaux. En premier lieu, cette loi assigne un contenu bien défini au concept de molécule en solution: les molécules inactives se présentent dans la solution comme des molécules simples, et non pas réunies en complexes moléculaires de plus grande taille, comme le chimiste le pense alors couramment (Lothar Meyer, *Die modernen Theorien der Chemie*, Breslau, 1864; 5^{ème} édition, 1884; *Les théories modernes de la Chimie et leur application à la mécanique chimique*, traduit sur la 5^{ème} édition par A. Bloch, Paris, 1887-1889). En second lieu, la loi d'Avogadro fait jouer un rôle majeur au nombre de molécules dissoutes, et elle néglige les instruments conceptuels en rapport avec la nature chimique des substances, notamment l'*affinité* entre solvant et soluté. L'accent mis sur le nombre et le rôle mineur de la force attestent que ces nouveaux chimistes ont subi l'influence des idées cinétiques des physiciens. Il est significatif que les critiques les plus sévères formulées contre la nouvelle théorie des solutions proviennent, non pas des physiciens – Stefan fait mine d'ignorer la théorie de Nernst –, mais des chimistes, comme le montre bien l'étude de R.G.A. Dolby (cf. note 19). Le mythe d'une marche triomphante de la Chimie physique sur la voie ouverte par la Thermodynamique phénoménologique occultera les résistances rencontrées par la nouvelle discipline à sa fondation.

Le parcours intellectuel de Boltzmann témoigne aussi de cette évolution vers un nouvel atomisme. Vers la fin du siècle, il abandonne l'hypothèse réaliste ou existentielle – typique de l'École atomiste-réaliste de Vienne dans les années 1860 – et développe sa conception de 'l'atomisme comme image mentale' [29]. Son interprétation cinétique de la pression osmotique et de la diffusion liquide, vers 1890, laisse déjà percevoir sa nouvelle attitude: il démontre, dans le cadre de la théorie cinétique des gaz, que 'tout se passe comme si' les molécules du corps dissous emplissaient seules, sous forme gazeuse, à la même température, l'espace occupé par la solution [49].

Selon toute apparence, Stefan abandonne l'hypothèse réaliste bien avant Boltzmann. Il a tendance, de plus en plus, à passer sous silence l'hypothèse atomique. Dans certains écrits [36], il paraît même se limiter à l'établissement de relations numériques entre des grandeurs directement mesurables, donnant prise ainsi à une lecture positiviste de son oeuvre. Pourtant, à aucun moment, il ne renie l'atomisme. Car, en limitant sa pratique réductionniste à un niveau d'organisation de la matière intermédiaire entre l'échelle des micro- et des macrophénomènes, et en accordant à ce réductionnisme une valeur pragmatique, plutôt que métaphysique, Stefan peut traverser, mieux que d'autres, les remous d'idées de la fin du siècle (contrairement à Boltzmann, il n'est pas en butte aux attaques des énergétistes et autres phénoménalistes). Il évite ainsi, non seulement la question de la structure moléculaire, mais aussi celle du fondement statistique de l'irréversibilité des phénomènes naturels. Son approche ambivalente lui permet d'accentuer, tantôt l'aspect continuiste, tantôt l'aspect atomiste, tout en restant fidèle au même modèle, à savoir l'Hydrodynamique fécondée par la théorie dynamique des gaz.

Au terme de cette étude, l'oeuvre de Stefan nous apparaît comme une illustration exemplaire des tentatives de certains physiciens, et notamment Maxwell, Helmholtz et J.J. Thomson, visant à incorporer les lois physiques fondamentales dans le cadre de l'Hydrodynamique continuiste. Vers 1890, cette voie peut encore apparaître prometteuse. En effet, elle constitue un succédané pour l'approche atomique-cinétique, au même titre que l'approche thermodynamique adoptée en Chimie physique; et, de plus, elle est parfaitement adaptée au nouvel atomisme de cette fin de siècle.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] H. Navier: "Mémoire sur les lois du mouvement des fluides", *Mémoires de l'Académie*, VI (1826), 389-440.
- [2] W. Weber: "Elektrodynamische Maassbestimmungen", *Abb. bei Begründung der K.S. Gesellschaft der Wissenschaften* (1846); Auszug in *Pogg. Annalen der Physik und Chemie*, 73 (1848), 193-240.
- [3] R. Clausius: "Über die Art der Bewegung, welche wir Wärme nennen", *Pogg. Annalen der*

- Physik und Chemie*, 100 (1857), 353-380; "Über die mittlere Länge der Wege, welche bei der Molecularbewegung gasförmiger Körper von den einzelnen Moleculen zurückgelegt werden", *Pogg. Annalen der Physik und Chemie*, 105 (1858), 239-258.
- [14] J.C. Maxwell: "Illustrations of the Dynamical Theory of Gases", *Philosophical Magazine*, 19 (1860), 19-32; 20 (1860), 21-37.
- [15] E.W. Garber: "Clausius and Maxwell's Kinetic Theory of Gases", *Historical Studies in the Physical Sciences*, 2 (1970), 299-319.
- [16] C. Ludwig und J. Stefan: "Über den Druck, den das fließende Wasser senkrecht zu seiner Stromrichtung ausübt", *Sitzungsberichte der Akademie zu Wien*, 32 (1858), 25-42.
- [17] J. Stefan: "Über die Bewegung flüssiger Körper", *Sitzungsberichte*, 46 (1862), 8-31, 495-520.
- [18] J. Stefan: "Über den Einfluss der inneren Reibung in der Luft auf die Schallbewegung", *Sitzungsberichte*, 53 (1866), 529-537.
- [19] J. Stefan: "Über die Transversalschwingungen eines elastischen Stabes", *Sitzungsberichte*, 32 (1858), 207-241.
- [10] E. Jochmann: "Über die Molecularconstitution der Gas", *Pogg. Annalen der Physik und Chemie*, 108 (1859), 153-162.
- [11] R. Clausius: "Über die Wärmeleitung gasförmiger Körper", *Pogg. Annalen der Physik und Chemie*, 115 (1862), 1-56; "On the Conduction of Heat by Gases", *Philosophical Magazine*, 23 (1862), 417-435, 512-534.
- [12] J. Stefan: "Bemerkungen zur Theorie der Gase", *Sitzungsberichte*, 47 (1863), 81-97.
- [13] J. Stefan: "Über die Fortpflanzung der Wärme", *Sitzungsberichte*, 47 (1863), 326-345.
- [14] T. Graham: "On the Law of the Diffusion of Gases", *Philosophical Magazine*, 2 (1833), 175-190, 269-276, 351-358.
- [15] B. Pourprix et R. Locqueneux: "Thomas Graham (1805-1869) et la diffusion, gazeuse et liquide: une contribution au débat sur la structure de la matière", *Fundamenta scientiae*, 6 (1985), 179-207.
- [16] J. Loschmidt: "Zur Grösse der Luftmolecüle", *Sitzungsberichte*, 52 (1865), 395-413.
- [17] J. Loschmidt: "Experimental-Untersuchungen über die Diffusion von Gasen ohne poröse Scheidewände", *Sitzungsberichte*, 61 (1870), 367-380; 62 (1870), 468-478.
- [18] J. Stefan: "Über das Gleichgewicht und die Bewegung, insbesondere die Diffusion von Gasgemengen", *Sitzungsberichte*, 63 (1871), 63-124.
- [19] J. Stefan: "Über die dynamische Theorie der Diffusion der Gase", *Sitzungsberichte*, 65 (1872), 323-363.
- [20] J. Dalton: "New Theory of the Constitution of Mixed Aeriform Fluids, and Particularly of the Atmosphere", *J. Nat. Phil. Chem. Arts*, 5 (1801), 241-244; *id.*: "Experimental Essays on the Constitution of Mixed Gases and on the Expansion of Gases by Heat", *Manchester Memoirs*, 5 (1802), 535-603.
- [21] J. Stefan: "Ueber die Verdampfung und die Auflösung als Vorgänge der Diffusion", *Sitzungsberichte*, 98 (1889), 1418-1442.
- [22] J.C. Maxwell: "On the Dynamical Theory of Gases", *Philosophical Transactions*, 157 (1867), 49-88.
- [23] L. Boltzmann: "Josef Stefan: Rede gehalten bei der Enthüllung des Stefan-Denkmales am 8 Dez. 1895", in *Populäre Schriften* (Leipzig, 1905), 92-103; traduit dans: L. Boltzmann, *Voyage d'un professeur allemand en Eldorado (et autres "écrits populaires")*, Actes Sud, 1987.
- [24] P.M. Heimann: "Molecular Forces, Statistical Representation and Maxwell's Demon", *Studies in the History and Philosophy of Science* 1 (1970), 189-211.
- [25] S.G. Brush: *The Kind of Motion We Call Heat*, 2 vols. Amsterdam, New York, Oxford: North-Holland Publishing Company, 1976.

- [26] W. Thomson: "The Kinetic Theory of the Dissipation of Energy", *Proceedings of the Royal Society of Edinburgh*, 8 (1874), 325-334.
- [27] C. Smith: "A New Chart for British Natural Philosophy: the Development of Energy Physics in the Nineteenth Century", *History of Science*, 16 (1978), 231-279.
- [28] R. Dugas: *La théorie physique au sens de Boltzmann*. Neuchâtel: Griffon, 1959.
- [29] Y. Elkana: "Boltzmann's Scientific Research Program and its Alternatives", in Y. Elkana (ed.), *The Interaction Between Science and Philosophy* (Atlantic Highlands, N.J.: Humanities Press, 1974), 243-279.
- [30] J. Stefan: "Untersuchungen über die Wärmeleitung in Gasen, Erste Abhandlung", *Sitzungsberichte*, 65 (1872), 45-69; *id.*: "Zweite Abhandlung, Relative Bestimmungen der Wärmeleitungsvermögen verschiedener Gase", *Sitzungsberichte*, 72 (1875), 69-101.
- [31] J. Stefan: "Über die Diffusion der Kohlensäure durch Wasser und Alkohol", *Sitzungsberichte*, 77 (1878), 371-409.
- [32] J. Stefan: "Über die Diffusion der Flüssigkeiten, I. Über die optischen Beobachtungsmethoden", *Sitzungsberichte*, 78 (1878), 957-975; "Über die Diffusion der Flüssigkeiten, II. Berechnung der Graham'schen Versuche", *Sitzungsberichte*, 79 (1879), 161-214.
- [33] J. Stefan: "Über die Diffusion von Säuren und Basen gegen einander", *Sitzungsberichte*, 98 (1889), 616-634.
- [34] J. Stefan: "Versuche über die Verdampfung", *Sitzungsberichte*, 68 (1873), 385-423.
- [35] J. Stefan: "Ueber die Beziehung zwischen den Theorien der Capillarität und der Verdampfung", *Sitzungsberichte*, 94 (1886), 4-14.
- [36] J. Stefan: "Über einige Probleme der Theorie der Wärmeleitung", *Sitzungsberichte*, 98 (1889), 473-484; *id.*: "Über die Theorie der Eisbildung, insbesondere über die Eisbildung im Polarmeere", *Sitzungsberichte*, 98 (1889), 965-983.
- [37] A. Fick: "Ueber Diffusion", *Pogg. Annalen der Physik und Chemie*, 94 (1855), 59-86.
- [38] B. Pourprix, R. Locqueneux: "Adolf Fick (1829-1901) et la diffusion liquide: l'alliance entre une pratique scientifique et une philosophie idéaliste", *Fundamenta scientiae*, 8 (1987), 147-171.
- [39] R.M. Friedman: "The Creation of a New Science: Joseph Fourier's Analytical Theory of Heat", *Historical Studies in the Physical Sciences*, 8 (1977), 73-99.
- [40] J. Van der Waals: *Over de continuïteit van den gas - en vloeïstoftoestand*. Leiden, 1873 (*Die Continuität des Gasförmigen und Flüssigen Zustandes*, traduction de F. Roth, Leipzig, 1881; *La continuité des états gazeux et liquide*, traduit de l'allemand par Dommer et Pomey, Paris, 1894).
- [41] S. Wroblewski: "Ueber die Gesetze, nach welchen die Gase sich in flüssigen, festflüssigen und festen Körpern verbreiten", *Wied. Annalen der Physik und Chemie*, 2 (1877), 481-513; *id.*: "Ueber die Natur der Absorption der Gase", *Wied. Annalen der Physik und Chemie*, 8 (1879), 29-52; *id.*: "Ueber die Anwendung der Photometrie auf das Studium der Diffusionserscheinungen bei den Flüssigkeiten", *Wied. Annalen der Physik und Chemie*, 13 (1881), 606-623; *id.*: "Sur l'application de la photométrie à l'étude des phénomènes de la diffusion des liquides", *Journal de Physique*, 1 (1882), 39-42.
- [42] J.H. Van't Hoff: "L'équilibre chimique dans les systèmes gazeux ou dissous à l'état dilué", *Archives néerlandaises des sciences exactes et naturelles*, 20 (1886), 239-302; "Die Rolle des osmotischen Druckes in der Analogie zwischen Lösungen und Gasen", *Zeitschrift für physikalische Chemie*, 1 (1887), 481-508.
- [43] S. Arrhenius: "Ueber die Dissociation der in Wasser gelösten Stoffe", *Zeitschrift für physikalische Chemie*, 1 (1887), 631-648.
- [44] W. Nernst: "Zur Kinetik der in Lösung befindlichen Körper", *Zeitschrift für physikalische Chemie*, 2 (1888), 613-637, 948-963.

- [45] W. Nernst: *Theoretische Chemie vom Standpunkte der Avogadroschen Regel und der Thermodynamik*. Göttingen, 1893 (*Traité de Chimie Générale*, traduit sur la 6^{ème} édition allemande par A. Corvisy, Paris, 1911).
- [46] J.H. Long: "Ueber Diffusion von Salzen in wässriger Lösung", *Wied. Annalen der Physik und Chemie*, 9 (1880), 613-641; *id.*: *On the Diffusion of Liquids*, Dissertation, Tübingen, 1879.
- [47] E. Garber: "Molecular Science in Late-Nineteenth-Century Britain", *Historical Studies in the Physical Sciences*, 9 (1978), 265-297.
- [48] M.J. Nye: "The Nineteenth-Century Atomic Debates and the Dilemma of an 'Indifferent Hypothesis' ", *Studies in History and Philosophy of Science*, 7 (1976), 245-268.
- [49] L. Boltzmann: "Die Hypothese Van't Hoff's über den osmotischen Druck vom Standpunkte der kinetischen Gastheorie", *Zeitschrift für physikalische Chemie*, 6 (1890), 474-480; *id.*: "Nachtrag zur Betrachtung der Hypothese Van't Hoff's vom Standpunkte der kinetischen Gastheorie", *Zeitschrift für physikalische Chemie*, 7 (1891), 88-90.

CHAPITRE VII

EPILOGUE

1 - INTRODUCTION

Les mouvements tremblants, capricieux, en zigzag, qu'exécutent des particules très petites en suspension dans les liquides ont été l'objet de nombreuses recherches depuis l'année 1827 où le botaniste Brown les a signalés le premier ¹.

Mais c'est seulement dans la première décennie du 20ème siècle qu'on mesure l'importance réelle de ce phénomène. Le mouvement brownien constitue en quelque sorte une "*expérience cruciale*" : c'est la première fois qu'est mis en évidence un écart par rapport aux règles de la Thermodynamique phénoménologique, et affirmées sans équivoque la pertinence des concepts atomiques et la réalité des atomes. Après une mise en perspective historique des travaux d'Einstein sur le mouvement brownien, une retombée majeure de cette découverte fondamentale retiendra notre attention : celle de l'application des concepts du mouvement brownien à l'interprétation des phénomènes de diffusion et de transport.

2 - DE LA THEORIE CINETIQUE A LA MECANIQUE STATISTIQUE

2.1. Depuis maintenant près de cinquante ans que la théorie cinétique des gaz a vu le jour, deux méthodes principales ont été employées : la *méthode des chemins moyens*, introduite par Clausius en 1858, et la *méthode dynamique*, proposée par Maxwell en 1867. Clausius s'appuie sur des considérations probabilistes pour ne considérer que les vitesses moyennes des molécules. Concrète et suggestive, sa méthode permet, sans trop d'efforts analytiques, de relier le nombre des chocs à la grosseur des molécules et à leur vitesse moyenne. Mais elle a le défaut d'ignorer les conditions dynamiques de la collision : tous les chocs sont censés jouer le même rôle, quelle que soit l'importance de la perturbation qu'ils apportent dans la vitesse des molécules.

Les travaux de Smoluchowski sur la diffusion et le mouvement brownien, en 1906, se rattachent à cette première méthode. Le problème fondamental, posé par Smoluchowski, est l'étude des mouvements moléculaires formés de parcours libres successifs, séparés par des chocs instantanés (1). Dans le mouvement brownien, affirme Smoluchowski, « nous admettrons que ce qu'on voit constitue l'effet des collisions

accidentelles des particules avec les molécules du liquide» (2). Mais les chocs agissant de tous côtés ne devraient-ils pas annuler leurs effets, conduire à aucun résultat perceptible? Smoluchowski réfute cette objection sur la base des idées de la théorie des probabilités : ce qui importe ici, ce n'est pas la première moyenne, mais la déviation par rapport à la première moyenne, et la valeur moyenne de cette déviation².

Par opposition à la *méthode des chemins moyens*, la *méthode dynamique* de Maxwell fait intervenir les circonstances variables du choc. Mais elle convient seulement pour décrire les propriétés des gaz à l'équilibre. Pour ce qui est des propriétés de transport, elle conduit à des calculs inextricables, sauf dans le cas particulier où les molécules agissent l'une sur l'autre en raison inverse de la cinquième puissance de la distance. La grande simplification introduite par la loi de la cinquième puissance tient au fait qu'il est inutile, dans ce cas, de connaître la répartition des vitesses entre les molécules. Mais l'idée de Maxwell est sujette à caution : pourquoi la loi d'action serait-elle celle qui permet les calculs les plus simples?

2.2. C'est alors que Boltzmann, préoccupé par la question de l'évolution d'un système vers son état d'équilibre, propose en 1872 sa fameuse "*équation cinétique*" ou "*équation de transport*"(3). Cette équation intégral-différentielle, valable pour toutes sortes d'interactions moléculaires, gouverne la fonction de distribution des vitesses dans un gaz hors de l'équilibre. Cette fonction varie, d'une part en raison du mouvement continu des molécules, considérées comme indépendantes, d'autre part à la suite des collisions moléculaires. Il s'agit, en fait, d'une généralisation du traitement de Maxwell.

Mais, pour dépasser le paradoxe de la réversibilité mis en évidence par Loschmidt - il semble contradictoire de vouloir expliquer les phénomènes irréversibles par le comportement réversible de systèmes mécaniques microscopiques -, Boltzmann adopte, à partir de 1877, un point de vue franchement nouveau (4). Son argumentation porte non plus sur les trajectoires moléculaires individuelles, mais sur le nombre de configurations possibles d'une population nombreuse à un instant déterminé, qu'il évalue au moyen des techniques de l'analyse combinatoire. De ce point de vue, l'état d'équilibre d'un système est

l'état le plus probable, parce qu'il a le plus grand nombre de configurations.

2.3. La *Mécanique statistique*, élaborée simultanément et indépendamment par Gibbs (5) et Einstein (6), apparaît comme le prolongement naturel de la tentative de Boltzmann. Mais alors que, dans l'oeuvre de Boltzmann, l'analyse détaillée des collisions moléculaires joue encore un grand rôle, on n'en trouve plus trace ni chez Gibbs, ni chez Einstein.

Gibbs évite toute hypothèse sur la constitution intime de la matière et renonce à suivre un système particulier dans la succession de ses configurations et de ses vitesses. Il s'attache au contraire à décrire la manière dont un *ensemble de systèmes* de même nature se distribue entre toutes les phases possibles à chaque instant, à partir d'une distribution à un instant donné.

3 - LA THEORIE D'EINSTEIN

3.1. La théorie du mouvement brownien d'Einstein est basée sur une méthode similaire (7) (8). Alors que la théorie de Smoluchowski est une *théorie cinétique probabiliste*, qui repose sur un modèle physique de mouvements moléculaires soumis à une fréquence régulière de chocs aléatoires, celle d'Einstein est une *théorie mécanique statistique*, en ce sens qu'elle est basée sur une conception abstraite des propriétés statistiques postulées du système de particules. Bien qu'elle admette l'idée de mouvements moléculaires thermiques, la théorie d'Einstein n'est pas une théorie cinétique, en ce sens qu'elle ne fait pas intervenir, au moins directement, les vitesses des particules ni leurs quantités de mouvement; seules interviennent leurs coordonnées, qui déterminent la probabilité d'une configuration particulière du système.

Einstein montre, tout d'abord, les limites de la Thermodynamique classique. Si une solution, formée d'une substance dissoute dans un solvant, est séparée du solvant pur par une membrane

semi-perméable (perméable au solvant, mais imperméable au soluté), la Thermodynamique classique prédit l'existence d'une pression osmotique sur la membrane. Elle prédit aussi que, si la substance en solution est remplacée par des particules microscopiques en suspension dans le solvant, aucune force ne devrait s'exercer sur la paroi semi-perméable. Ce dernier résultat surprend Einstein. En effet, du point de vue de la théorie moléculaire de la chaleur, la seule différence entre une molécule de soluté et une particule visible au microscope est une différence de dimensions. Pourquoi N particules microscopiques ne produiraient-elles pas, elles aussi, une pression osmotique, égale à celle produite par N molécules de soluté? En approfondissant le concept de pression osmotique dans le cadre de sa Mécanique statistique, Einstein établit, effectivement, l'existence d'une pression osmotique pour des particules en suspension, et il montre que, *«chaque fois que la pression osmotique est concernée, des molécules de soluté et des particules en suspension ont un comportement identique aux grandes dilutions»*.

3.2. Pour notre propos spécifique, la caractéristique majeure de la théorie d'Einstein est certainement le pont qu'elle établit entre le mouvement brownien et la diffusion. Ce que cherche Einstein, c'est une formulation mathématique de son idée fondamentale selon laquelle *«des particules en suspension dans un liquide exécutent des mouvements irréguliers causés par les mouvements moléculaires thermiques du liquide»*. A cet effet, il introduit trois concepts: l'intervalle de temps τ au bout duquel la particule a perdu la mémoire de son mouvement antérieur; la variation Δ de la coordonnée x de la particule pendant le temps τ ; la probabilité $\Phi(\Delta) d\Delta$ pour que la variation de position soit comprise entre les valeurs Δ et $\Delta + d\Delta$. Il est clair que, sur l'axe x , les variations de position Δ et $-\Delta$ sont équiprobables: $\Phi(-\Delta) = \Phi(\Delta)$. L'équation d'évolution du nombre de particules dans la tranche comprise entre les abscisses x et $x + dx$, pendant le temps τ , est donc de la forme:

$$n(x, t + \tau) dx = dx \int_{\Delta = -\infty}^{\Delta = +\infty} n(x - \Delta, t) \cdot \Phi(\Delta) \cdot d\Delta$$

Einstein admet que les très petites variations Δ sont les seules à avoir une probabilité non nulle. Dès lors, en développant chaque membre de l'équation d'évolution en série de Taylor, il obtient:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} \text{ avec } D = \frac{1}{2\tau} \int_{-\infty}^{+\infty} \Delta^2 \cdot \Phi(\Delta) \cdot d\Delta$$

On reconnaît là l'équation classique de la diffusion. Pour Einstein, ce résultat est la preuve que le processus macroscopique de diffusion résulte de la superposition des déplacements irréguliers des particules individuelles⁴.

Mais il y a plus: toute *molécule* en solution dans un liquide peut être considérée comme une particule brownienne. Dès lors, la diffusion d'une substance dissoute dans un solvant peut être interprétée comme la conséquence des mouvements browniens de ses molécules. Einstein démontre ainsi l'équivalence des deux problèmes de diffusion et de mouvement brownien: la diffusion est l'aspect macroscopique, décrit par la théorie classique basée sur l'équation de diffusion; le mouvement brownien est l'aspect microscopique, décrit par la théorie mécanique statistique.

Cependant, l'équivalence entre la diffusion et le mouvement brownien ne doit pas être interprétée à contresens. La conception de la diffusion - mouvement brownien est une illustration exemplaire du paradoxe d'irréversibilité macroscopique- réversibilité microscopique. Dans la théorie classique, la diffusion a toujours lieu de la zone à forte concentration vers la zone à faible concentration. En revanche, dans la théorie moléculaire, les fluctuations ne sont jamais nulles, il n'y a pas d'équilibre définitif: sans cesse des particules quittent certaines régions pour passer dans d'autres, plus concentrées, en sens inverse de la diffusion normale. Ainsi, par exemple, dans la répartition en hauteur d'une émulsion, sans cesse des particules s'élèvent au-dessus du fond, en sens inverse de la pesanteur, contrairement à la prévision de la Thermodynamique classique, selon laquelle toutes les particules devraient finir par se trouver au fond. Pour des volumes visibles, le retour en arrière est irréalisable; au contraire, à l'échelle microscopique, les notions de diffusion et d'irréversibilité n'ont plus cours. On mesure maintenant toute l'importance du problème de la diffusion -mouvement brownien: la mise en évidence d'une déviation par rapport aux règles de la Thermodynamique classique est une remarquable confirmation de la pertinence de la nouvelle approche mécanique statistique.

4 - ESQUISSE DES DEVELOPPEMENTS ULTERIEURS A LA MANIERE DES "HISTORIQUES" DEVELOPPES DANS LES ARTICLES SCIENTIFIQUES DE NOTRE TEMPS

Cependant on peut objecter que la théorie d'Einstein ne pénètre pas suffisamment loin dans la structure intime de la matière. Elle n'apporte aucun renseignement sur les forces intermoléculaires et sur les collisions qui déterminent les transitions d'une configuration à une autre. Or, peu de temps après les travaux fondamentaux d'Einstein et de Smoluchowski, Langevin fait une suggestion qui devait se révéler féconde (9). Il propose de décrire le mouvement d'une particule brownienne par l'équation phénoménologique $dv/dt = -fv + A(t)$. Selon cette équation, l'influence du milieu environnant est séparée en deux parties: une partie *systematique*, $-fv$, qui représente la friction dynamique, régie par la loi de Stokes $-fv = -6\pi a\eta v$, où f désigne le coefficient de friction, a le rayon de la particule sphérique, v sa vitesse, η le coefficient de viscosité du liquide; une partie *aléatoire*, $A(t)$, caractéristique du mouvement brownien. Dans le terme de *dissipation* $-fv$, la discontinuité de la matière et des événements est ignorée; dans le terme de *fluctuation* $A(t)$, elle est au contraire essentielle. Il est clair qu'il doit exister une relation entre ces deux termes, puisqu'ils ont la même origine. Mais la théorie de Langevin n'est pas très explicite sur ce point.

En fait, l'équation de Langevin est une simple hypothèse *ad hoc*. C'est Kirkwood qui en donne une démonstration rigoureuse dans le cadre de la Mécanique statistique (10). Plus précisément, il établit les conditions de validité de l'équation de Langevin et, ce qui est plus important, il montre que le coefficient de friction est déterminé par la moyenne statistique $\langle F(0).F(t) \rangle$, appelée fonction de corrélation temporelle de la force intermoléculaire $F(t)$ agissant sur une molécule donnée à l'instant t . Kirkwood obtient la formule:

$f = (m/3kT) \int_0^{+\infty} \langle F(0).F(t) \rangle dt$, où m désigne la masse de la molécule, T la température absolue et k la constante de Boltzmann.

Mais ce n'est là qu'un cas particulier d'un théorème plus général, qui sera établi par Kubo: le "*théorème de fluctuation-dissipation*"(11). Ce théorème fondamental affirme que la réponse linéaire d'un système à une perturbation externe peut être exprimée en

termes de fluctuations internes de certaines quantités physiques. Ainsi l'étude d'un processus irréversible, à condition qu'il ne soit pas trop éloigné de l'équilibre thermique -c'est le sens de l'expression "*réponse linéaire*"-, se ramène-t-elle au calcul de certaines fluctuations temporelles à l'équilibre thermique. Inversement, la caractérisation expérimentale du processus irréversible fournit des informations sur son comportement microscopique⁵.

Ce survol de l'activité scientifique au 20ème siècle se trouve en contraste net avec l'examen historique auquel nous nous sommes livré dans les chapitres précédents. Il ne faut pas en conclure hâtivement que l'histoire de la science, au siècle présent, a une plus grande simplicité, ou qu'une conception positiviste de son évolution convient mieux à la caractérisation de cette période. En raison de la disparition progressive des particularités nationales, il est possible que la situation se présente de manière quelque peu différente. En tout état de cause, seule une analyse approfondie peut nous garantir d'une erreur de perspective.

NOTES

- 1 - Sur l'histoire du mouvement brownien, voir par exemple:
J. Duclaux, Cours sur le mouvement brownien, Actualités scientifiques et industrielles, n° 529 (1937), n° 700 (1938); S.G. Brush, A history of random processes, I, Brownian movement from Brown to Perrin, Archive for History of Exact Sciences, 5, 1-36 (1968).

- 2 - Dans son article sur *Marian Smoluchowski and the theory of probabilities in physics, American Journal of Physics, 25, 475-81 (1957)*, S. Ulam souligne la contribution fondamentale de Smoluchowski à l'étude du rôle des fluctuations statistiques dans les phénomènes impliquant des assemblées de particules: «on peut dire que, avant lui, la plupart des études s'intéressaient aux variables thermodynamiques représentant les premières moyennes, ou des valeurs attendues des variables aléatoires pertinentes. Parce qu'il alla plus loin dans l'examen des déviations et des seconds moments, le travail de Smoluchowski fournit une confirmation supplémentaire de la réalité d'une description cinétique de la matière». Voir aussi: A. Teske, An outline account of the work of Marian Smoluchowski 1872-1917, Etudes consacrées à Maria Sklodowska-Curie et à Marian Smoluchowski, 14-20, Wroclaw-Warszawa-Krakov (1970).

- 3 - Sur l'évolution du point de vue de Boltzmann, voir: *R. Dugas, La théorie physique au sens de Boltzmann, Griffon (1959).*

- 4 - Le déplacement moyen de la particule, à partir de la position qu'elle occupe à l'instant $t = 0$, s'en déduit:
$$L = \langle x^2 \rangle = \sqrt{2Dt}$$
. D'autre part, Einstein établit la relation macroscopique $D = RT/Nf$ entre le coefficient de diffusion D et le coefficient de friction f , où R désigne la constante des gaz parfaits, N le nombre d'Avogadro, T la température absolue. En admettant que la friction est régie par la loi de Stokes, $f = 6\pi a\eta$, où a représente le rayon de la particule

sphérique et η le coefficient de viscosité du liquide, il obtient la relation $L = \sqrt{RT/N3\pi a\eta} \cdot \sqrt{t}$. Einstein prévoit que ce déplacement est mesurable. On voit l'intérêt de ce résultat : le mouvement brownien fournit une preuve sensible de la validité de la théorie moléculaire de la chaleur et de l'hypothèse moléculaire elle-même; les particules en suspension, ayant la même énergie cinétique moyenne que les molécules, «*fonctionnent comme des molécules visibles*» (Jean Perrin). De plus, ce résultat offre la possibilité de déterminer, pour la première fois, le nombre d'Avogadro à partir des propriétés d'un liquide.

5 - Kubo montre que l'expression $D = (1/2\tau) \int_{-\infty}^{+\infty} \Delta^2 \cdot \Phi(\Delta) \cdot d\Delta$,

établie par Einstein, peut être transformée en celle du temps de corrélation de la vitesse $\int_0^{+\infty} \langle v(t_0)v(t_0 + t) \rangle dt$, où la moyenne $\langle \rangle$ est prise sur un ensemble en équilibre thermique. La relation d'Einstein $D = RT/Nf$ s'écrit alors $\mu = 1/f = ND/RT = (N/RT) \int_0^{+\infty} \langle v(t_0)v(t_0 + t) \rangle dt$. Elle signifie que la mobilité, c'est-à-dire l'inverse du coefficient de friction, est reliée à la fluctuation de vitesse du mouvement brownien. Rétrospectivement, la relation d'Einstein apparaît donc comme la première manifestation du théorème de fluctuation-dissipation.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- (1) Smoluchowski M., Sur le chemin moyen parcouru par les molécules d'un gaz et sur son rapport avec la théorie de la diffusion, *Bulletin international de l'Académie des Sciences de Cracovie, Classe des sciences mathématiques et naturelles*, 202-13 (1906)
- (2) Smoluchowski M., Essai d'une théorie cinétique du mouvement brownien et des milieux troubles, *Bulletin international de l'Académie der sciences de Cracovie*, 577-602 (1906); Zur kinetischen Theorie der Brownschen Molekularbewegung und der Suspensionen, *Annalen der Physik und Chemie*, 21, 756-80 (1906)
- (3) Boltzmann L., Weitere Studien über das Wärmegleichgewicht unter Gasmolekülen, *Wiener Berichte*, 66, 275-370 (1872)
- (4) Boltzmann L., Über die Beziehung zwischen dem zweiten Hauptsatze der mechanischen Wärmetheorie und der Wahrscheinlichkeitsrechnung respektive den Sätzen über das Wärmegleichgewicht, *Wiener Berichte*, 76, 373-435 (1877)
- (5) Gibbs J.W., Elementary Principles in Statistical Mechanics, Yale University Press, New Haven (1902), traduction française par F.Cosserat, revue et complétée par J.Rossignol, Hermann, Paris (1926)
- (6) Einstein A., Kinetische Theorie des Wärmegleichgewichtes und des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik, *Annalen der Physik und Chemie*, 9, 417-33(1902); eine Theorie der Grundlagen der Thermodynamik, *Annalen der Physik und Chemie*, 11, 170-87 (1903)
- (7) Einstein A., Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen, *Annalen der Physik und Chemie*, 17, 549-60 (1905)
- (8) Einstein A., *Investigations on the theory of the brownian*

movement, translated by A.D.Cowper, Methuen and Co. (1926),
reprinted by Dover Publications (1956)

- (9) Langevin P., Sur la théorie du mouvement brownien, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris*, 146, 530 (1908)
- (10) Kirkwood J.G., The statistical mechanical theory of transport processes.I. General theory, *Journal of Chemical Physics*, 14, 180-201 (1946); also in J.G. Kirkwood, *Selected topics in statistical mechanics*, Gordon and Breach, New-York (1967)
- (11) Kubo R., Statistical-mechanical theory of irreversible processes.I. General theory and simple applications to magnetic and conduction problems, *Journal of the Physical Society of Japan*, 12, n°6, 570-86 (1957); The fluctuation-dissipation theorem, *Reports on progress in physics*, 29, Part 1, 255-84 (1966).

CONCLUSION

La physique laplacienne était dominée par un idéal, celui d'une réduction de tous les phénomènes naturels à des actions à distance de molécule à molécule, et de leur mathématisation sur la base de la considération de ces actions. L'échec du programme laplacien a pour effet durable une grande méfiance à l'égard des synthèses forcées comme des hypothèses *a priori*. C'est en revenant à des méthodes positives, appuyées sur l'expérience et l'analyse mathématique, qu'on met en évidence les lois fondamentales des phénomènes. La démarche féconde est souvent celle d'un raisonnement par analogie, portant sur des faits considérés *a priori* comme irréductibles. Elle conduit à une description mathématique des processus, formellement indépendante d'hypothèses spéciales sur la constitution de la matière.

Mais la description mathématique du phénomène est généralement sous-tendue par une représentation physique des mécanismes moléculaires, même si la liaison du schéma et du calcul n'apparaît pas toujours clairement. Peut-être l'histoire de la diffusion est-elle, à cet égard, exemplaire.

On peut même soupçonner que les représentations physiques de la diffusion ont joué un rôle majeur dans la transition de la vision *statique* à la vision *dynamique* de la constitution des corps. Nous avons fait allusion aux théories statiques de Laplace et de Dalton: dans un corps quelconque (solide, liquide ou gaz) en équilibre, une molécule déterminée, soumise continuellement à un jeu de forces attractives et répulsives, reste au voisinage d'une position d'équilibre fixe. La théorie dynamique de Clausius et de Maxwell se constitue contre ce point de vue. La notion de mouvement moléculaire thermique remplace alors définitivement celle de calorique, et l'explication en termes de matière et mouvement supplante l'explication en termes de matière et force. Ainsi, par exemple, un fluide en équilibre est désormais conçu comme un pêle-mêle de molécules en agitation désordonnée et continue. Cette vision d'un fourmillement, caractéristique de la multitude, est accompagnée d'une représentation du mouvement à l'échelon de la molécule individuelle: deux phases de "*mouvement libre*" sont séparées par un "*choc*" au sens large du terme, c'est-à-dire le passage de la molécule dans la sphère d'action d'une ou de plusieurs de ses voisines. En fait,

ce modèle à deux états ne constitue pas en soi une nouveauté absolue. Nous avons vu, en effet, que la diffusion est généralement interprétée comme une alternance de deux processus moléculaires, un état de mouvement libre de la "substance" qui diffuse, et un état d'interaction de cette "substance" avec le milieu dans lequel elle diffuse. C'est ainsi que Fourier fait la distinction entre le mouvement libre de l'agent calorifique et sa liaison avec la matière pondérable; de même, Ohm traite le mouvement de la force électroscopique libre indépendamment du problème de la force électroscopique liée, laquelle est indispensable à la constitution des corps. Par la suite, cette idée de modèle à deux états se retrouve dans la théorie ondulatoire de la chaleur, sorte de transition entre la théorie calorifique et la théorie cinétique; par exemple, dans la théorie de Wilhelmy, la propagation de la chaleur est conçue comme un transport de force vive par l'intermédiaire des atomes d'éther, l'inélasticité de la matière pondérable étant prise en compte séparément pour tempérer l'intensité de ce transport¹. En résumé, quand on examine les premiers schémas de la diffusion, on s'aperçoit qu'ils présentent une ressemblance frappante avec celui qui constituera l'ossature de la théorie cinétique de la matière. Du reste, il est vraisemblable que le modèle statique est vite apparu mal adapté au traitement des phénomènes dynamiques.

Dans un même ordre d'idées, on peut penser que les recherches sur la diffusion ont hâté le déclin des explications en termes de force considérée comme cause du mouvement. On attribue souvent à Fourier l'audace de s'être affranchi de cette tradition et d'avoir situé son approche au niveau des effets, sans considération des causes. Mais le mérite d'un Ohm, d'un Graham ou d'un Fick n'est pas moindre. Ainsi, par exemple, dans le cas de la diffusion liquide, il fallait aller à l'encontre de croyances, solidement enracinées, sur la composition des solutions et leur propagation: on était convaincu que l'attraction entre le sel et l'eau permettait, à elle seule, d'expliquer la diffusion. Chez Graham, en revanche, le concept de force ne joue qu'un rôle souterrain; à la place d'une échelle d'intensités de la force attractive, Graham propose une échelle des "densités" des sels en solution, analogue à l'échelle des densités des gaz et des vapeurs. Plus remarquable encore

¹ - Rappelons que, pour élaborer sa loi de l'hydrodiffusion, Fick s'inspire de la théorie ondulatoire de la chaleur de Wilhelmy.

est peut-être le trajet de Fick: de la loi de l'hydrodiffusion à sa nouvelle *Mécanique*, Fick met en place progressivement une représentation du monde tout à fait originale, fondée sur l'identification de la cause et de l'effet, et sur la réduction de l'atome au concept purement géométrique de centre ponctuel de force, où la force est identifiée à l'étendue de l'espace.

Nous avons montré que la notion de force, au sens usuel du terme, n'intervient pas dans l'élaboration des lois de la diffusion. Mais d'un autre côté, on pourrait penser que la description mathématique des phénomènes engendre une idée abstraite de "*force motrice*". C'est ainsi que, dans une perspective "*positiviste*" de "*reconstruction logique*" de l'histoire, l'oeuvre de Fourier s'amplifie des recherches qu'elle suscite, des influences qu'elle exerce. La loi de Fourier, généralisée par Ohm, Fick et Stefan, décrit un processus de propagation spécifique, irréductible aux lois du mouvement réversible de la mécanique newtonienne. Dans le mouvement de la chaleur, de l'électricité ou d'un corps dissous, les forces fondamentales de la nature agissent de la même manière dans la production de leurs effets: le flux de chaleur, d'électricité ou de corps dissous est proportionnel au gradient de température, de potentiel ou de concentration. Cette loi, aussi générale que la loi fondamentale de la dynamique de Newton, régit un mouvement irréversible dont la cause immédiate - la force motrice - semble être le gradient de "*substance*". Ainsi émerge une conception abstraite de la diffusion, indépendante d'une représentation physique particulière, et centrée sur la notion de flux.

Au surplus, la théorie de Fourier apparaît comme une solution originale à la mathématisation des processus qui mettent en jeu les interactions d'un très grand nombre de particules. Les interactions chaleur-matière, électricité-matière, ou corps dissous-solvant, sont des événements tellement imprévisibles et désordonnés, qu'il semble d'abord illusoire de chercher à les décrire dans le cadre d'une théorie mécanique déterministe. Ce qui caractérise les processus de diffusion, c'est leur incohérence fondamentale au niveau moléculaire, incohérence due à la multiplicité des interactions avec la matière pondérable. C'est pourquoi, dans les différentes théories mathématiques de la diffusion, le mouvement libre de la "*substance*" (chaleur, électricité ou corps dissous) et

son interaction avec le milieu dans lequel elle se propage ont pu être considérés séparément.

En fait, si l'oeuvre de Fourier peut apparaître comme le point de départ d'une interrogation sur le lien entre diffusion et désordre, c'est aux auteurs de la synthèse *dynamique* de la seconde moitié du siècle qu'il revient d'élucider cette question essentielle. En ce qui concerne plus particulièrement la différence entre la propagation par onde (ordonnée) et la diffusion (désordonnée), la théorie dynamique des gaz fournit une interprétation satisfaisante, comme en témoignent les travaux de Loschmidt et de Stefan sur la propagation de son et celle de la chaleur². Mais auparavant, la comparaison entre la propagation de la lumière et celle de la chaleur, dans le cadre d'une théorie ondulatoire, apporte déjà les premiers éclaircissements. A cet égard, la théorie ondulatoire de la chaleur de Wilhelmy présente un intérêt particulier: une analyse plus approfondie de cette théorie peut jeter une lumière nouvelle sur la manière dont est perçue, au moment de la transition du modèle statique au modèle dynamique, la relation entre diffusion et désordre sous-jacente à la théorie de Fourier³.

L'interprétation des différentes théories de la diffusion au moyen des concepts de flux et de désordre est séduisante, sans doute, parce qu'elle donne un sens à l'ensemble du processus de mathématisation. Mais elle ne permet pas pour autant d'expliquer la formation de chaque théorie en particulier. Nous avons vu, par exemple, que les auteurs germaniques n'utilisent pas le concept de flux, et que leur notion de pouvoir de conduction n'est en aucun cas réductible à celle de Fourier. Aussi l'examen historique auquel nous nous sommes livré ne nous permet guère de nous limiter à cette interprétation.

Si l'on privilégie le durable par rapport à l'éphémère, on risque de tomber plus facilement dans le piège de l'illusion rétrospective; on se prive, en tout cas, des moyens de comprendre comment s'effectue réellement l'élaboration d'une oeuvre, sa problématique et le cadre conceptuel dans lequel elle s'inscrit. On peut certes suivre avec

2 - Voir sur ce point le chapitre VI, paragraphe 3.2, du présent ouvrage.

3 - Les idées-forces du physicien allemand L. Wilhelmy se retrouvent en partie dans l'oeuvre du physicien français J. Boussinesq, et notamment dans sa *Théorie analytique de la chaleur mise en harmonie avec la thermodynamique et avec la théorie mécanique de la lumière*, Gauthier-Villars, Paris (1901); voir, au sujet de cette oeuvre de Boussinesq: G. Bachelard, *Etude sur l'évolution d'un problème de physique - La propagation thermique dans les solides*, Vrin, Paris (1928), réédition (1973). L'analyse de Boussinesq, plus détaillée que celle de Wilhelmy, permet de comprendre, en particulier, dans quelles conditions un mouvement cesse d'être ondulatoire pour devenir une agitation irrégulière.

un grand intérêt la démonstration de ceux qui considèrent l'approche physico-mathématique abstraite comme une méthode d'invention en physique, sans se sentir pour autant enclin à admettre que cette conception est décisive d'une manière quelconque avant que certains champs de phénomènes soient suffisamment débroussaillés par le biais d'intuitions physiques, de présupposés métaphysiques, etc. Or ce sont précisément ces champs à peine touchés par la mathématisation qui constituent l'objet principal de la présente étude.

Ce qui est objet de mathématisation, pour l'auteur d'une théorie, c'est le phénomène physique vu à travers le filtre de sa grille interprétative. Or le réel ne peut être appréhendé sans idées préconçues qui s'efforcent de le rendre intelligible. Dans l'étude d'un problème scientifique précis, interviennent différentes composantes qui concourent à lui donner un sens: d'une part, des concepts et des lois présupposés, résultats d'une démarche scientifique antérieure ou d'idées communément reçues à une époque donnée, d'autre part, des concepts bâtis pour décrire, de manière plus ou moins illusoire, les apparences, ou, tout simplement, pour les sauver. C'est pourquoi cet ouvrage n'est pas à proprement parler, une étude sur l'évolution d'un problème de physique, mais bien plutôt un essai de description rigoureuse des approches variées d'un sujet de connaissance.

La diversité des regards portés sur la diffusion fait apparaître le caractère par trop réducteur de certaines analyses historiques qui, idéalisant sous couleur de décrire, insèrent de force une pensée physique riche et complexe dans le cadre étroit d'un modèle abstrait: «le» dynamisme opposé à «l'»atomisme, «le» mécanisme opposé à «l'»énergétisme, etc. Sans doute la pensée scientifique ne peut-elle comprendre un phénomène qu'en l'incorporant à un système, ou du moins en le soumettant aux règles d'une méthode. Mais la pratique réelle ne se réduit pas pour autant à un développement systématique à partir de grands principes rigides. On peut même affirmer, que dans la phase d'élaboration d'une théorie physique, le pragmatisme est de règle. Le raisonnement expérimental du chimiste Graham est, à cet égard, exemplaire. Mais la démarche de Fick l'est aussi, qui allie, par une sorte de pragmatisme tempéré, le réalisme d'une pratique de biophysicien avec l'idéalisme d'une philosophie mécanique d'inspiration kantienne.

Au surplus, l'histoire de la diffusion nous montre la possible

coexistence, chez un même auteur, de plusieurs types de schémas explicatifs: principe phénoménologique général, représentation physique fondamentale, vision métaphysique du monde. A ce propos, des questions sont revenues comme des thèmes obsédants à travers cet ouvrage, notamment la question des rapports entre ces différents niveaux d'explication, ou celle de la distance qui sépare le modèle du système physique qu'il est censé représenter: le modèle est-il un simple moyen heuristique permettant d'établir une formalisation "*purement mathématique*" du phénomène, ou bien est-il une schématisation plus ou moins poussée d'une réalité sous-jacente? Il est sans doute illusoire de vouloir trouver, à chaque étape de l'édification d'une oeuvre, la continuité à tout prix entre les diverses schématisations utilisées pour rendre compte des phénomènes naturels: le but premier du chercheur n'est-il pas en effet de résoudre un problème scientifique précis, plutôt que de développer un système du monde cohérent? Cependant, quand on examine l'histoire de la diffusion sur une longue durée, de la théorie de Fourier jusqu'à l'interprétation du mouvement brownien, on s'aperçoit que les attitudes intellectuelles à l'égard des statuts épistémologiques des modèles évoluent d'une conception "*instrumentaliste*" vers une conception "*réaliste*"⁴. Du reste, la même évolution se retrouve dans la plupart des oeuvres. Mais ce sont sans doute les scientifiques façonnés par la culture germanique qui, plus que les autres, sont tourmentés par l'urgence d'une nécessaire articulation en profondeur entre le monde phénoménal et celui de la représentation.⁵

4 - Nous rejoignons ainsi la thèse de M.R.Gardner, *Realism and instrumentalism in 19th-century atomism*, *Philosophy of Science*, 46, 1-34 (1979). Suivant cet auteur, le 19ème siècle a été une période de vives controverses sur la nature des explications fondamentales. Dans une interprétation "*réaliste*", une théorie est considérée comme littéralement vraie; dans une interprétation "*instrumentaliste*", elle est simplement un dispositif commode pour résumer, systématiser, déduire un ensemble de faits observables. Gardner dégage les raisons pour lesquelles il y a eu transition graduelle d'une conception instrumentaliste à une conception réaliste de la théorie atomique.

5 - Voir aussi, à ce sujet, l'article de R.Locqueneux, B.Maitte et B.Pourprix, *Les statuts épistémologiques des modèles de la théorie des gaz dans les oeuvres de Maxwell et Boltzmann*, *Fundamenta Scientiae*, 4, 29-54 (1983).

INDEX

Symboles

P Prologue: Chapitre I
G Graham: Chapitre II
Fo Fourier: Chapitre III
O Ohm: Chapitre IV
Fi Fick: Chapitre V
S Stefan: Chapitre VI
E Epilogue: Chapitre VII
n note

Absorption. — Gn.12, S 4.2, S 4.3

Action à distance. — Fick, Fi 4.2, Fi 6;
Laplace, Fo 1, Fo 4.1; Newton, P 1.1; Poisson,
Fi 4.1

Action de contact. — Descartes, P 1.1;
Faraday, Fo n.17; Fourier, Fo 2.3, Fo 3.1, Fo
3.3, Fo 4.1; Ohm, O 5, O 6; Thomson W., Fo
5.1, Fo 5.2

Affinité. — Affinité chimique, P 2.1, G
2.3.2, G n.12, G 3.1, G 3.2, G n.14, Fo n.3,
Fi 5, S 4.3.1

Analogie(s). —

BERTHOLLET: chimie et mécanique, Fo 2.3; propa-
gation de l'action de dissolution et propa-
gation de la chaleur, Fi n.6; **CAUCHY:** —
mathématiques entre phénomènes variés, Fo 4.2;
FICK: diffusion liquide et propagation de la
chaleur, Fi 3, Fi 5; **FOURIER:** — mathématique
et Analyse mathématique, Fo 2.1; mouvement
libre de la chaleur et celui de la lumière, Fo
2.3; **GAY-LUSSAC** dissolution et vaporisation, G
3.2, G n.15; **GRAHAM:** diffusion gazeuse et pro-
cessus chimique, G 2.3.2, S 3.3; diffusion
liquide et diffusion gazeuse, G 3; **LAPLACE:**
gravitation et chaleur, Fo n.13; **LONG:** dif-
fusion liquide et conduction électrolytique, S
4.4.1; **OHM:** tension électrique et tension
mécanique, O 4, O 5; propagation de l'électri-
cité et propagation de la chaleur, O 6.1, O
7.1; **POISSON:** équation de continuité d'un
fluide, Fo n.13; **STEFAN:** viscosité des
liquides et élasticité des solides, S
3.1.2; modèle de Fourier appliqué à des
phénomènes variés, S 4.2; **THOMSON W.:** action
électrostatique et propagation de la chaleur,
Fo 5; **VAN'T HOFF:** dissolution liquide et gaz,
G n.20, S 4.4.1

Atomisme — Voir Mécanique, Dynamisme. —

AVOGADRO (hypothèse d'), G 2.2, G n.9, G n.20,
S 4.4, E n.4; **BERZELIUS,** G 2.2, G n.8;
BOLTZMANN, S 4.4.3, E 2.2; **CLAUSIUS,** S 2.3, E
2.1; **DALTON,** P n.4, G 2.1, G.2.2; **DUMAS,** G
n.19; **EINSTEIN,** E 2.3, E 3, E n.4; **LAPLACE,** Fo
1; **LOSCHMIDT,** S 3.3; **LOTHAR MEYER,** G n.19;
MAXWELL, S 2.3, S 3.3.4.a, E 2.1; **NEWTON,** P
1.1; **POISSON,** Fo 1, Fi 4.1; **VAN'T HOFF,**
ARRHENIUS et **NERNST,** S 4.4.3; **atomisme physique**
vs. atomisme chimique, G n.7; — **empirique,** G
2.2, S 3.3.3; — **réaliste,** G 2.2, Fi 4.1, S
n.13, S 4.4.3; — **a priori,** G 3.5.2, G 3.6, Fi
4.1, Fi 6

Attraction. — Voir **Répulsion.** —

— dans la physique laplacienne, Fo 1, S 4.3.3;
— dans la physique germanique post-
laplacienne, Fi 4; — et dissolution: idée
commune, G 3.1, G 3.2; **BEILSTEIN,** Fi 5;
BRÜCKE, Fi 2; **FICK,** Fi 4.2; **GAY-LUSSAC,** G
3.2; **GRAHAM,** G 3.1, G 3.2; **OSTWALD,** S n.15;
STEFAN, S 4.3; **THOMSON T.S.,** G 3.2, G n.14;
VAN DER WAALS, S 4.3.2, S n.17; **WROBLEWSKI,** S
4.3.2

Calorique. — Voir **Chaleur.** —

— et autres impondérables, P 1.2, P 3.5, Fo
1, Fo 2.3, O 3, S 2.2; — chez : **CAUCHY,** Fo
4.2; **DALTON,** G 2.1.1; **FOURIER,** Fo 2.3;
LAPLACE, Fo 1; **POISSON,** Fi 4.1, Fi n.8, Fi
4.2, Fi n.9

Capillarité. — Fo 1, S 4.3.3

Causes(s). — Cause efficiente, P 1.1; —
physiques: attitudes de Laplace et Fourier, P
2.2, Fo 1, Fo 2.2, Fo 2.3, Fo 4.1; la
physique germanique (1800-1830) et la
recherche des —, O 2; Causalité dans la
tradition kantienne, Fi 6, Fi n.14; identité
de la — et de l'effet, O 7.6; simultanéité de
la — et de l'effet, Fi 6

Chaleur. — Feu, substance dissolvante,
Fi 1; rayons de —, Fo 2.3; conservation de la
—, Fo 2.3, Fo 3.2, Fo 3.3; théorie émissive
ou calorique de la —, Fi 4.1, Fi 4.2, Fi n.9,
S 2.1, S 2.2; théorie ondulatoire de la —, Fi
4.1, Fi 4.2, Fi n.9, S 2.2, S n.2; théorie
mécanique moléculaire de la —, Fo 5.2, O 7.4,
Fi 4.1, S 2.1, S 2.2, S 2.3, E n.4; théorie
cinétique moléculaire de la —, G 3.5.2, G
n.23, Fi 4.2

Cinétique. — Voir **Dynamique, Chaleur.** —

Théorie — des gaz, P 3.5, G 2.3.1, G 3.5.2, G
n.22, G n.23, S 2.3, S n.3, S 4.1, S 14, E
2.1; théorie — des liquides, S 4.3.2, S n.16,
S n.17, E 3.1

Densité. — Densité des gaz, G 2.1, G
n.3, G 2.3.2; — de matière attractive dans le
problème de la gravitation, Fo n.15; — du
fluide calorique de Cauchy, Fo 4.2; — des
particules de Graham, G 2.2, G 3.1, G 3.3, Fi
2; — d'une solution, Fi 3, Fi 5; — de force,
Fi 5

Dynamique. — Voir **Statique, Cinétique.** —

— et Philosophie mécanique britannique, P
1.3, Fo 5.2, S 4.1, S n.14; modèle — des gaz,
P 3.5, S 2.2, S 3; théorie — des gaz de
Maxwell, P 3.5, S 2.3, S 3.1.1, S 3.3.4 a, E
2.1; hydrodynamique continuiste, G 2.1.1, S
2.4, S 3

Dynamisme. — Voir **Atomisme.** —

une tradition germanique, P 3.3, O 2.1, O
6.2, Fi 4.1, Fi 4.2, Fi 5

Effusion (vs. diffusion). — G 2.3, Gn.11

Elasticité . — Théorie de l'élasticité des solides, Fo 4.2, O 4, O 5, S 3.1.2; fluide élastique, G 2.1, G 3.2, Fo 2.3, S 3.3.1; choc élastique, S 3.2.1

Electricité . — nature de l'—, O 3, O 7; — voltaïque (hypothèse chimique et hypothèse de contact), O 3, O 8; théorie électrique de l'osmose de Dutrochet, Fi 2; particule électrique de Fick, Fi 6

Electrochimie (théorie) . — BERZELIUS O 3; ARRHENIUS et NERNST, S 4.4.1, S n.19, S 4.4.3

Electrodynamique . — Loi — de Weber, Fi 6, Fi n.16, S 2.2; théorie — de Maxwell, S 2.4, S n.4

Electrostatique . — Théorie — de W. Thomson, Fo 5.1, Fo n.16; théorie — de Faraday, Fo 5.1, Fo n.17; rapports entre galvanisme et action —, O 3, O 5

Energie . — Voir *Dynamique, Force* . — P 3.4, P 3.5, Fo n.18, O n.8, Fi 5, Fi n.12, S n.14

Ether . — P 1.1, Fo 5.1, Fi 4.1, Fi 4.2, S 2.3, S 3.1.1, S 3.3.4. b

Force — Voir *Attraction, Répulsion, Dynamisme, Cause, Energie* . — — conçue comme dérivée de la matière, Fi 4.1; — conçue comme substance, O 6.1, O 6.2, O n.8, Fi 5, Fi n.11; — conçue comme rapport spatial, Fi 6; particule conçue comme centre de —, O 6.3, Fi 4.1, Fi 5, S 3.3.4; conservation de la —, O n.8, Fi 4.1, Fi 5, Fi n.12, Fi n.14; loi de — non newtonienne, Fi 6, S 2.2; — vive, Fo 5.2, S 3.1.1, S 3.2.1

Irréversibilité (processus irréversible) . — P 2.2, S 4.1, S 4.2, S 4.4.3, E 2.2, E 2.3, E 3.2, E 4

Mécanique (Mécanisme) . — Voir *Atomisme* . — philosophie —, P 1, P 3; mécanisme cartésien, P 1.1; — analytique de Lagrange, Fo 1; — physique de Laplace et Poisson, Fo 1, O 6.3, Fi 2; — kantienne, O 7.6, Fi 6; — de Fick, "fondée sur une nouvelle base métaphysique", Fi 6, Fi n.15; force —, G n.14, O 2.1, O 7; réductionnisme mécaniste, Fo 1, Fo 4.2, O 2.1, O 6.3, O 7; matérialisme mécaniste de Dutrochet, Fi 2; théorie — de Brücke, Fi 2; théorie — de Dalton, G 2.1.1, G n.12, S 3.3.1; théorie — de la chaleur (Voir *Chaleur*); théorie — statistique, E 2.3, E 3, E 4

Modèle réduit . — G 2.2, G 3.5.1, Fo 2.3, Fo 4.1

Mouvement propre (mouvement libre) . — Voir *Cinétique* (théorie) . — — de la chaleur, Fo 2.3; — de l'électricité, O 6.2, O 7.1; — moléculaire (mouvement thermique), P 3.5, S 2.2, S 3.1.1, S 3.2.1, S 3.3, S 4.3, S n.15, S n.16, S n.17; impulsion primitive de la particule ultime, G 3.5.2

Osmose . — Travaux de Dutrochet, G 3.1, Fi 1, Fi 2; pression osmotique, G n.20, S 4.4, E 3.1

Particule ultime . — FICK, Fi 6; GRAHAM, G 2.2, G 3.5.2; WILHELMY, Fi 4.1

Pression . — — partielle dans un mélange de gaz (Dalton), G 2.1, S 3.3.1; — partielle d'un corps dissous (Stefan), S 4.4.2; — cinétique (Van der Waals), S n.17

Psychophysique . — loi — de Fechner, Fi n.15

Répulsion . — Voir *Attraction* . — DALTON: hypothèse répulsive, G 2.1, G 2.3.1, G 3.2, S 3.3.1; FICK: modèle moléculaire, Fi 4.2; LAPLACE: cause répulsive, Fo 1, Fo 2.3; MAXWELL: modèles moléculaires, S 3.3.4; NEWTON: représentation newtonienne, S 2.2; OHM: interactions moléculaires, O 7.3; POISSON: jeu de forces, O 3, Fi 4.1, Fi n.8; SCHELLING: forces primitives, O 2.1; WILHELMY: jeu de forces, Fi 4.1, Fi n.8

Romantisme (Naturphilosophie) . — O 2.1, O n.8, Fi 2, Fi 5, Fi 6

Solutions . — Constitution des —, G 3.1, G 3.2, G 3.3, G 3.4, Fi 1, Fi 2, Fi 4.2, Fi 5, S 4.3.2; théorie des — de Van't Hoff, G n.20, S 4.4

Son (propagation du) . — S 3.2.2

Statique . — Voir *Dynamique* . — modèle — des gaz, G 2.1.1, G n.4, S 2.2; hydro —, Fo 4.2

Thermodynamique (phénoménologique) . — P 3.5, S 4.4, E 1, E 3

Vaporisation . — G 2.3.1, G n.12, G 3.2, S 4.2, S 4.3.3

Vide . — — séparant les molécules, Fo 2.3; expansion dans un —, G 2.1, G 2.3.1; propulsion dans un —, G 3.2

REPERES CHRONOLOGIQUES

- 1788 LAGRANGE: *Mécanique Analytique*
- 1796 LAPLACE: *Exposé du système du monde*
- 1799-1804 LAPLACE: *Mécanique Céleste*
- 1800 VOLTA: invention de la pile
- 1801 DALTON: première théorie des mélanges de gaz
- 1802 THOMSON (Thomas): *System of Chemistry*
- 1803 BERTHOLLET: *Essai de Statique Chimique*
- 1805 DALTON: deuxième théorie des mélanges de gaz
- 1805 FOURIER: premier mémoire sur la chaleur
- 1807 FOURIER: flux de chaleur
- 1807 DALTON: théorie atomique
- 1808 GAY-LUSSAC: règles volumiques des combinaisons chimiques en phase gazeuse
- 1811 hypothèse d'Avogadro
- 1811 FOURIER: mémoire sur la chaleur couronné par l'Institut
- 1811 POISSON: potentiel électrostatique
- 1813 BERZELIUS: théorie électro-chimique
- 1816 BIOT: *Traité de Physique expérimentale et mathématique*
- 1818 BERZELIUS: *Essai sur la théorie des proportions chimiques*
(trad.fr.1819)
- 1819 FRESNEL: mémoire sur les phénomènes de diffraction de la lumière
- 1819 expérience d'OERSTED
- 1822 FOURIER: *Théorie analytique de la chaleur*
- 1822 FARADAY: théorie de la propagation de l'action électrostatique
- 1823 CAUCHY: théorie de l'élasticité
- 1824 Sadi CARNOT: *Réflexions sur la Puissance motrice du Feu*

- 1825-1826 OHM: lois de l'électricité galvanique
- 1825-1827 AMPERE: *Théorie mathématique des phénomènes électrodynamiques*
- 1826 DUTROCHET: théorie électrique des courants d'osmose
- 1826 COMTE: premier *Cours de philosophie positive*
- 1827 OHM: *Théorie mathématique du circuit galvanique*
- 1827 BROWN: découverte du mouvement brownien
- 1831-1837 POUILLET: lois des courants électriques
- 1833 GRAHAM: loi de la diffusion gazeuse à travers une paroi poreuse
- 1834 FARADAY: lois d'équivalence de l'électrolyse
- 1835 POISSON: *Théorie mathématique de la chaleur*
- 1840 THOMSON (William): théorie de la propagation de l'action électrostatique
- 1842 MAYER: théorie de la conservation de la "force" (énergie)
- 1842-1850 JOULE: équivalence mécanique de la chaleur et des différentes formes d'"énergie"
- 1846-1847 POISEUILLE: expériences sur l'écoulement des liquides dans les tubes capillaires
- 1846 WEBER (Wilhelm): théorie électrodynamique
- 1847 HELMHOLTZ: mémoire sur la conservation de la "force" (énergie)
- 1850 CLAUSIUS: second principe de la thermodynamique
- 1850 GRAHAM: théorie de la diffusion liquide
- 1851 WILHELMY: théorie ondulatoire de la chaleur
- 1855 FICK: loi de la diffusion liquide
- 1855 RANKINE: la science de l'énergétique
- 1857 CLAUSIUS: *"une espèce de mouvement qu'on nomme chaleur"*
- 1858 CLAUSIUS: *"libre parcours moyen"* des molécules dans un gaz
- 1860 MAXWELL: première théorie dynamique des gaz
- 1860 Congrès de Karlsruhe et reconnaissance de l'hypothèse d'Avogadro
- 1860 FECHNER: *Eléments de psychophysique*

- 1865 LOSCHMIDT: détermination des dimensions des molécules à l'état gazeux
- 1867 MAXWELL: deuxième théorie dynamique des gaz
- 1867 THOMSON et TAIT: *Treatise on natural philosophy*
- 1869 MENDELEIEV: première classification périodique des éléments
- 1870 LOSCHMIDT: expériences de diffusion gazeuse sans paroi poreuse
- 1871-1872 STEFAN: théorie des mélanges de gaz
- 1872 STEFAN: mesure de la conductibilité thermique des gaz
- 1872 BOLTZMANN: équation de transport
- 1873 VAN DER WAALS: théorie de la continuité des états gazeux et liquide
- 1873 MAXWELL: *Traité d'électricité et de magnétisme*
- 1874 THOMSON (William): théorie cinétique de la dissipation d'énergie
- 1877 BOLTZMANN: relation entre entropie et probabilités
- 1879 STEFAN: loi du rayonnement thermique
- 1883 MACH: *La Mécanique, exposé historique et critique de son développement* (trad. fr. 1904)
- 1886 VAN'T HOFF: pression osmotique et théorie des solutions
- 1887 ARRHENIUS: théorie de la dissociation électrolytique
- 1888 NERNST: théorie de la diffusion liquide
- 1895 OSTWALD: *"la déroute de l'atomisme contemporain"*
- 1895 LORENTZ: théorie des électrons
- 1905 EINSTEIN: théorie mécanique statistique du mouvement brownien
- 1906 SMOLUCHOWSKI: interprétation du mouvement brownien dans le cadre de la théorie cinétique des gaz



Nous retraçons ici l'histoire des approches variées des phénomènes de diffusion durant un siècle, de la théorie des mélanges de gaz de Dalton à celle du mouvement brownien d'Einstein. Cette histoire est intimement liée à celles de l'atomisme, du dynamisme et de la philosophie mécanique. Ce qui est objet de mathématisation, pour l'auteur d'une théorie, c'est le phénomène vu à travers le filtre d'une grille interprétative. Nous dégageons les facteurs conceptuels, physiques et métaphysiques qui jouent un rôle dans l'élaboration de chaque théorie. Cette analyse nous permet d'apprécier, dans chaque cas, la distance qui sépare le modèle mathématique du système physique qu'il est censé représenter. Nous étudions plus particulièrement les oeuvres de Graham sur la diffusion gazeuse et liquide, Fourier sur la propagation de la chaleur, Ohm sur la propagation de l'électricité, Fick sur l'hydrodiffusion, Stefan sur les phénomènes de transport dans les fluides.

Parmi les résultats obtenus, nous citerons la mise en évidence chez Graham d'une approche chimique de la diffusion associée à la construction d'instruments conceptuels en étroite corrélation avec sa pratique expérimentale ; la démonstration chez Ohm et Fick que l'analogie avec la théorie de Fourier ne se réduit pas à un simple isomorphisme mathématique ni à une représentation abstraite de la diffusion, mais que le contenu conceptuel de leurs théories porte l'empreinte de la tradition dynamiste germanique (la théorie d'Ohm est construite suivant un modèle mécanique qui présente des analogies avec la Mécanique kantienne ; la loi de Fick est l'expression de la propagation et de la conservation de la "force" : sous-tendue par une conception particulière de la causalité, elle reflète la forme kantienne de sa philosophie mécanique idéaliste) ; citons encore la mise en évidence dans la modélisation de Stefan, d'une approche réductionniste originale, intermédiaire entre le continuisme et l'atomisme, qui lui permet d'assurer la jonction entre une hydrodynamique rénovée et la théorie cinétique des gaz encore incertaine.
