

Jusqu'à la fin du XIX<sup>e</sup> siècle, les ondes électromagnétiques – caractérisées par leur amplitude, leur longueur d'onde et la vitesse de la lumière – et les particules matérielles – définies par leur masse et leur vitesse – constituaient deux domaines scientifiques totalement indépendants. Dans les deux cas, l'énergie ne pouvait varier que de façon continue : *Natura non facit saltum*, «la nature ne fait pas de saut», constituait l'un des principes de la mécanique newtonienne.

La mise en évidence de nouveaux faits expérimentaux a éliminé cette distinction et montré que ces deux domaines se rejoignent dans la dualité onde-corpuscule : caractère corpusculaire pour la lumière (photon, Einstein) ; caractère ondulatoire pour les particules élémentaires de la matière (de Broglie). Ainsi, le rayonnement du corps noir, le spectre de l'hydrogène et l'effet photoélectrique montrent que, à l'échelle atomique, l'énergie est discontinue et quantifiée.

Il a donc été nécessaire «d'inventer» une nouvelle mécanique adaptée à la description de l'infiniment petit, appelée «mécanique quantique». Celle-ci a été élaborée de deux manières totalement distinctes et indépendantes, mais reposant toutes les deux sur l'hypothèse de de Broglie :

- par Schrödinger, qui développa sa théorie à partir d'un formalisme basé sur des équations différentielles appliquées à un système particulaire ;
- par Heisenberg, qui développa cette dernière à partir d'une approche ondulatoire et d'un formalisme basé sur l'algèbre des matrices.

Ces deux formulations se montrèrent très rapidement équivalentes.

Dans cet ouvrage, nous avons essayé de présenter l'aspect quantique de l'atome en étant aussi précis et concis que possible de façon à ce que les étudiants disposent ainsi d'un outil pratique qui leur serve de support pour l'étude du cours magistral et d'aide-mémoire pendant leurs études scientifiques. Dans ces conditions, certains raccourcis ou simplifications pourront paraître abusifs aux spécialistes, nous les prions de nous en excuser par avance.

Nous accueillerons avec intérêt toute remarque qui nous sera adressée par courrier électronique à l'adresse suivante : [editorial@editions-breal.fr](mailto:editorial@editions-breal.fr)

## ► 1 Historique

### ► 1.1. De la Grèce antique au Moyen Âge

- La théorie atomique trouve son origine en des temps très reculés. Pour Leucippe (v. 460-370 av. J.-C.) et son élève Démocrite (v. 460-360 av. J.-C.), la définition de la matière implique celle de la non-matière, donc du vide absolu. La matière peut donc être divisée en ses pleins et son vide. Les parties pleines sont appelées «atomes» ce qui signifie «indivisibles».

- L'exposé le plus complet sur l'atomisme de l'Antiquité se trouve dans le *De Natura Rerum* de Lucrèce (98-55 av. J.-C.) qui décrit les conceptions des philosophes grecs précédents et d'Épicure (341-270 av. J.-C.).

Selon eux, les atomes sont compacts, recourbés et fourchus, animés d'un mouvement continu aléatoire, déterminé par leurs chocs mutuels.

Ils peuvent alors soit rebondir, soit s'agglutiner selon la congruence des formes, des grandeurs, des positions et des arrangements, et demeurer ensemble pour achever de la sorte la génération des composés.

Les corps durs doivent leur cohésion à des atomes crochus intimement entrelacés ;

les liquides sont formés d'atomes ronds et lisses pouvant couler aisément ;

les acides ont des atomes piquants et les bases des atomes râpeux, etc.

- Faute de reposer sur des bases expérimentales directes, ces conceptions tentèrent moins les esprits de l'époque que **la théorie des quatre éléments** imaginée par Empédocle (485-425 av. J.-C.) : le feu, l'air, l'eau et la terre sont associés en proportions variables sous l'influence de forces attractives et répulsives. Lorsque ces dernières dominent, il y a dissociation.

Cette théorie des quatre éléments présente ses formes les plus élaborées dans les œuvres de Platon (427-347 av. J.-C.) et d'Aristote (384-322 av. J.-C.).

Les éléments peuvent se transformer les uns dans les autres pour produire des modifications de la matière. Cette idée de transmutations d'un élément en un autre est partiellement à l'origine des efforts ultérieurs des alchimistes.

- **L'Alchimie** apparaît entre le III<sup>e</sup> et le V<sup>e</sup> siècle ap. J.-C. en Orient mais s'infiltré en Occident chrétien vers les X<sup>e</sup> et XI<sup>e</sup> siècles. Aristote avait supposé qu'il existait un substrat universel commun à toute la matière à l'origine des quatre éléments. Les alchimistes en déduisent que les transformations de la matière ne sont que des changements de propriétés.

L'Alchimie est une technique visant à transformer la matière au moyen de la «Pierre Philosophale», solide mystérieux, intermédiaire permettant d'effectuer la transmutation des métaux.

Les alchimistes connaissaient sept métaux, chacun associé à un astre : or (Soleil), argent (Lune), cuivre (Vénus), fer (Mars), plomb (Saturne), étain (Jupiter) et mercure (Mercure). Ils pensaient en effet que les planètes étaient à l'origine de la formation des minéraux : leur nature dépendait, selon eux, des influences astrales subies.

## ► 1.2. Le Phlogistique

Les chimistes disposent, au début du XVIII<sup>e</sup> siècle, d'une multitude de faits expérimentaux pour dégager la théorie de la combustion, mais il leur manque la découverte de l'oxygène, d'où l'introduction d'un nouvel élément, d'ailleurs insaisissable, «le phlogistique».

D'après Stahl (1660-1734), le phlogistique peut être considéré comme du feu fixé dans la matière, qui s'en échappe lors des combustions (il rejoint l'élément feu d'Aristote).

Lorsque l'on calcine un métal, son départ laisse «une chaux» (aujourd'hui appelé oxyde). On peut régénérer le métal si l'on transfère dans la «chaux» le phlogistique contenu dans «des corps qui en sont riches».

Cette théorie connut un grand succès. Mais les propriétés anormales du phlogistique (en particulier une masse négative !) et surtout la découverte des gaz oxygène et hydrogène provoquèrent l'abandon de cette notion.

## ► 1.3. Le renouveau de la théorie atomique

Le mérite en revient en premier à Descartes (1596-1650) et à Gassendi (1592-1655). Ce dernier attribue explicitement le nom de «molécules» à des associations d'atomes.

D'autres écrits de Hooke (1635-1703) et de Lock (1632-1704) remettent en avant la notion de structure corpusculaire de la matière.

Mais les interactions entre particules sont toujours «mécaniques».

La contribution qui fait progresser significativement la notion de liaison entre corpuscules est due à Newton (1642-1727). Celui-ci, qui découvre l'attraction universelle, suppose qu'il y a analogie entre l'infiniment petit et l'infiniment grand, mais qu'il peut y avoir aussi d'autres formes d'attractions entre atomes.

À la suite des nombreux travaux de Cavendish (1731-1810), de Priestley (1733-1804) et de Lavoisier (1743-1794), les éléments hérités de l'Antiquité ne peuvent plus être qualifiés de ce nom.

Tout devient plus clair en 1777, quand Lavoisier définit l'**élément chimique** comme le dernier terme auquel parvient l'analyse.

## 2. Lois fondamentales

### 2.1. Lois pondérales

- **Loi des proportions définies ou loi de Proust (1754-1826)**

«Les différents échantillons d'une substance contiennent toujours les mêmes proportions d'éléments.»

- **Loi des proportions multiples ou loi de Dalton (1766-1844)**

«Lorsque deux éléments se combinent pour donner plusieurs composés, les différents poids de l'un des éléments qui entrent en combinaison avec un poids donné de l'autre sont entre eux dans des rapports entiers petits.»

**Exemple** :  $N_2O$ ,  $NO$ ,  $N_2O_3$ ,  $NO_2$  ( $N_2O_4$ ) et  $N_2O_5$  contiennent les éléments azote et oxygène dans des rapports pondéraux 14 g d'azote pour 8, 16, 24, 32 et 40 g d'oxygène ; les poids d'oxygène sont entre eux dans les rapports 1 : 2 : 3 : 4 : 5.

- **Loi des nombres proportionnels**

«Les poids de deux éléments (ou de simples multiples de ces poids) qui réagissent avec le même poids d'un troisième élément peuvent aussi réagir entre eux.»

Dalton n'avait aucun moyen pour déterminer les formules correctes des composés et il choisit arbitrairement des formules aussi simples que possible, écrivant HO pour l'eau et NH pour l'ammoniac.

### 2.2. Lois volumiques

Les formules correctes sont établies grâce aux travaux de Gay-Lussac (1778-1850) et à l'hypothèse d'Avogadro (1776-1856).

- **Loi de Gay-Lussac (1808)**

«Dans une réaction chimique, les volumes de gaz qui se combinent et ceux des produits gazeux formés sont entre eux dans des rapports simples.»

L'interprétation de cette loi empirique simple sera donnée en 1811 par l'hypothèse d'Avogadro.

- **Hypothèse d'Avogadro (1811)**

«Des volumes égaux de gaz renferment dans des conditions identiques de pression et de température des nombres égaux de molécules.»

**Toutes ces lois peuvent être interprétées simplement en introduisant les notions d'atome et de molécule constitués de particules élémentaires.**

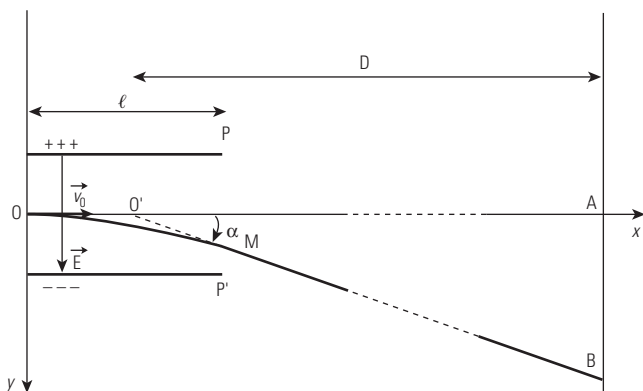
Dans les développements qui suivent, on néglige le champ de gravité.

## 1. Action d'un champ électrique $\vec{E}$

Une particule de masse  $m$  et de charge  $q$  positive est lancée dans le vide suivant l'axe  $(Ox)$  avec une vitesse initiale  $\vec{v}_0$ , entre les plateaux d'un condensateur de longueur  $\ell$ .

La tension  $V$  entre les plateaux crée un champ électrique  $\vec{E}$ .

Pendant la traversée du condensateur, la particule est soumise à une force  $\vec{F}$  perpendiculaire à  $(Ox)$ .



Selon le principe fondamental de la dynamique :

$$\vec{F} = m\vec{a} = q\vec{E} \quad (\vec{a} = \text{accélération}).$$

En projetant sur les axes  $(Ox)$  et  $(Oy)$  :

$$m \frac{d^2x}{dt^2} = 0 \quad \text{et} \quad m \frac{d^2y}{dt^2} = qE.$$

Après deux intégrations successives, on obtient :

$$x = v_0 t \quad \text{et} \quad y = \frac{1}{2} \frac{q}{m} E t^2.$$

La trajectoire est donc une parabole d'équation :

$$y = \frac{1}{2} \frac{q}{m} \frac{E}{v_0^2} x^2.$$

La particule décrit l'arc  $\widehat{OM}$ , puis à la sortie du condensateur, la droite tangente en M à la parabole ; la déviation  $\alpha$  est :

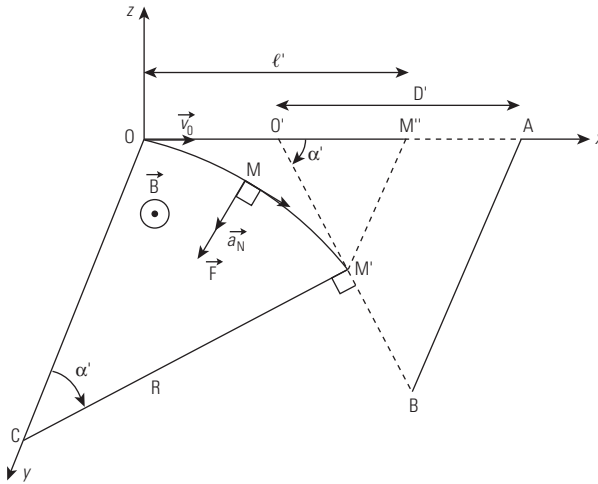
$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{q}{m v_0^2} E \ell = \frac{AB}{D}$$

d'où la déviation AB à la distance D de O' :

$$AB = \frac{qE}{m v_0^2} \ell D.$$

## 2. Action d'un champ d'induction magnétique $\vec{B}$

La particule est lancée suivant (Ox) avec la vitesse initiale  $\vec{v}_0$ , dans un champ d'induction  $\vec{B}$  perpendiculaire au plan (xOy) donc à  $\vec{v}_0$ .



D'après la loi de Laplace :  $\vec{F} = q\vec{v} \wedge \vec{B}$ .

•  $\vec{F}$  est perpendiculaire à  $\vec{B}$ , donc  $\vec{F}$  est constamment dans le plan (xOy) : la trajectoire est plane.

•  $\vec{F}$  est perpendiculaire à  $\vec{v}$  en chaque point de la trajectoire ; il en est donc de même de l'accélération  $\vec{a}$ .

Par suite, la composante tangentielle de cette dernière,  $a_T$ , est nulle ; donc la vitesse est constante et égale  $v_0$ .

$$\vec{a}_N = \frac{\vec{F}}{m} = \frac{q\vec{v}_0 \wedge \vec{B}}{m}.$$

En projetant sur la normale à la trajectoire :  $a_N = \frac{qv_0B}{m}$ .

Or :  $a_N = \frac{v_0^2}{R}$  (R : rayon de courbure) ;

d'où le rayon courbure :

$$R = \frac{v_0^2}{a_N} = \frac{v_0 m}{qB} = \text{constante}.$$

La trajectoire est donc un cercle de rayon R.

Si  $\vec{B}$  n'agit que sur une petite longueur  $\ell'$ , la trajectoire se compose d'un arc de cercle  $\widehat{OM'}$ , tangent à  $(Ox)$  en O, et d'une droite  $(M'B)$ , tangente en  $M'$  à cet arc.

Si la déviation  $\alpha'$  est petite,  $\widehat{OM'} \# OM'' = \ell'$ .

D'où :  $\alpha' = (O'M'', O'M') = (CO, CM') = \frac{\ell'}{R} = \ell' \frac{qB}{v_0 m}$ .

À une distance  $D'$  de O', milieu de  $OM''$ , la déviation AB est :

$$AB = \frac{qB}{mv_0} \ell' D'.$$

### 3. Principe d'un spectrographe de masse

Tous les spectrographes de masse utilisent l'action conjuguée de champs électrique et magnétique. Ils diffèrent essentiellement par la position relative de ces champs. Nous décrivons, à titre d'exemple, la méthode des paraboles de J. J. Thomson (1856-1940), pionnier de ce type d'appareil.

Les particules positives, lancées suivant l'axe  $(Oz)$ , sont soumises, dans une même région, à l'action conjuguée des deux champs  $\vec{E}$  et  $\vec{B}$  colinéaires, et elles arrivent sur l'écran  $(xOy)$ .

• Action de  $\vec{E}$  seul : la particule arrive en M tel que :

$$OM = y = \frac{qE}{m v_0^2} \ell D = k_1 \frac{qE}{m v_0^2} \quad [1].$$

• Action de  $\vec{B}$  seul : la particule arrive en N tel que :

$$ON = x = \frac{qB}{m v_0} \ell' D' = k_2 \frac{qB}{m v_0} \quad [2].$$

( $k_1$  et  $k_2$  sont des constantes de l'appareil.)

• Sous l'action simultanée des deux champs, la particule arrive en P de coordonnées  $x$  et  $y$ .

Si les particules ont des vitesses  $v_0$  différentes, le lieu géométrique des points d'impact sur l'écran est obtenu en éliminant  $v_0$  dans les équations [1] et [2] précédentes. Il vient :

$$y = \frac{k_1}{k_2^2} \frac{m}{q} \frac{E}{B^2} x^2.$$

– Toutes les particules de **même rapport**  $\frac{q}{m}$  décrivent la même parabole d'équation :

$$y = K \frac{E}{B^2} \frac{m}{q} x^2.$$

– Les points d'impact des particules de rapports  $\frac{q}{m}$  différents décrivent des paraboles différentes telles que OAA' et OBB'.

**On peut alors comparer directement les rapports  $\frac{q}{m}$ , donc les masses si les charges sont identiques.**

