

Bernard BAVINK

L'ATOMISTIQUE

EXPOSÉ ÉLÉMENTAIRE

suivi de la démonstration des principales formules

et traduit par

André JULIARD

PRÉFACE DE M. MARCEL BOLL

Docteur ès sciences



PARIS

GAUTHIER-VILLARS ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE

55, Quai des Grands-Augustins 55

—
1924

pourquoi cristallisation

pourquoi les ondes
et leur régularité



MAJONITION 20%
courbes des ondes
rectilignes des rayons
pourquoi

certains courants ont leur date et veulent le
faire admettre malgré la vérité

pourquoi Electron - le rapporte par des
colloïdes

Robert LELEU
Expert près la Cour d'Appel
et les Tribunaux
18, Rue de Brigode, LILLE

Bib - 401527 / -189467

IRIS - LILLIAD - Université Lille
Bibliothèque de la Faculté de Sciences
S. 101 - 102 - 103 - 104 - 105 - 106 - 107 - 108 - 109 - 110 - 111 - 112 - 113 - 114 - 115 - 116 - 117 - 118 - 119 - 120 - 121 - 122 - 123 - 124 - 125 - 126 - 127 - 128 - 129 - 130 - 131 - 132 - 133 - 134 - 135 - 136 - 137 - 138 - 139 - 140 - 141 - 142 - 143 - 144 - 145 - 146 - 147 - 148 - 149 - 150 - 151 - 152 - 153 - 154 - 155 - 156 - 157 - 158 - 159 - 160 - 161 - 162 - 163 - 164 - 165 - 166 - 167 - 168 - 169 - 170 - 171 - 172 - 173 - 174 - 175 - 176 - 177 - 178 - 179 - 180 - 181 - 182 - 183 - 184 - 185 - 186 - 187 - 188 - 189 - 190 - 191 - 192 - 193 - 194 - 195 - 196 - 197 - 198 - 199 - 200 - 201 - 202 - 203 - 204 - 205 - 206 - 207 - 208 - 209 - 210 - 211 - 212 - 213 - 214 - 215 - 216 - 217 - 218 - 219 - 220 - 221 - 222 - 223 - 224 - 225 - 226 - 227 - 228 - 229 - 230 - 231 - 232 - 233 - 234 - 235 - 236 - 237 - 238 - 239 - 240 - 241 - 242 - 243 - 244 - 245 - 246 - 247 - 248 - 249 - 250 - 251 - 252 - 253 - 254 - 255 - 256 - 257 - 258 - 259 - 260 - 261 - 262 - 263 - 264 - 265 - 266 - 267 - 268 - 269 - 270 - 271 - 272 - 273 - 274 - 275 - 276 - 277 - 278 - 279 - 280 - 281 - 282 - 283 - 284 - 285 - 286 - 287 - 288 - 289 - 290 - 291 - 292 - 293 - 294 - 295 - 296 - 297 - 298 - 299 - 300 - 301 - 302 - 303 - 304 - 305 - 306 - 307 - 308 - 309 - 310 - 311 - 312 - 313 - 314 - 315 - 316 - 317 - 318 - 319 - 320 - 321 - 322 - 323 - 324 - 325 - 326 - 327 - 328 - 329 - 330 - 331 - 332 - 333 - 334 - 335 - 336 - 337 - 338 - 339 - 340 - 341 - 342 - 343 - 344 - 345 - 346 - 347 - 348 - 349 - 350 - 351 - 352 - 353 - 354 - 355 - 356 - 357 - 358 - 359 - 360 - 361 - 362 - 363 - 364 - 365 - 366 - 367 - 368 - 369 - 370 - 371 - 372 - 373 - 374 - 375 - 376 - 377 - 378 - 379 - 380 - 381 - 382 - 383 - 384 - 385 - 386 - 387 - 388 - 389 - 390 - 391 - 392 - 393 - 394 - 395 - 396 - 397 - 398 - 399 - 400 - 401 - 402 - 403 - 404 - 405 - 406 - 407 - 408 - 409 - 410 - 411 - 412 - 413 - 414 - 415 - 416 - 417 - 418 - 419 - 420 - 421 - 422 - 423 - 424 - 425 - 426 - 427 - 428 - 429 - 430 - 431 - 432 - 433 - 434 - 435 - 436 - 437 - 438 - 439 - 440 - 441 - 442 - 443 - 444 - 445 - 446 - 447 - 448 - 449 - 450 - 451 - 452 - 453 - 454 - 455 - 456 - 457 - 458 - 459 - 460 - 461 - 462 - 463 - 464 - 465 - 466 - 467 - 468 - 469 - 470 - 471 - 472 - 473 - 474 - 475 - 476 - 477 - 478 - 479 - 480 - 481 - 482 - 483 - 484 - 485 - 486 - 487 - 488 - 489 - 490 - 491 - 492 - 493 - 494 - 495 - 496 - 497 - 498 - 499 - 500 - 501 - 502 - 503 - 504 - 505 - 506 - 507 - 508 - 509 - 510 - 511 - 512 - 513 - 514 - 515 - 516 - 517 - 518 - 519 - 520 - 521 - 522 - 523 - 524 - 525 - 526 - 527 - 528 - 529 - 530 - 531 - 532 - 533 - 534 - 535 - 536 - 537 - 538 - 539 - 540 - 541 - 542 - 543 - 544 - 545 - 546 - 547 - 548 - 549 - 550 - 551 - 552 - 553 - 554 - 555 - 556 - 557 - 558 - 559 - 560 - 561 - 562 - 563 - 564 - 565 - 566 - 567 - 568 - 569 - 570 - 571 - 572 - 573 - 574 - 575 - 576 - 577 - 578 - 579 - 580 - 581 - 582 - 583 - 584 - 585 - 586 - 587 - 588 - 589 - 590 - 591 - 592 - 593 - 594 - 595 - 596 - 597 - 598 - 599 - 600 - 601 - 602 - 603 - 604 - 605 - 606 - 607 - 608 - 609 - 610 - 611 - 612 - 613 - 614 - 615 - 616 - 617 - 618 - 619 - 620 - 621 - 622 - 623 - 624 - 625 - 626 - 627 - 628 - 629 - 630 - 631 - 632 - 633 - 634 - 635 - 636 - 637 - 638 - 639 - 640 - 641 - 642 - 643 - 644 - 645 - 646 - 647 - 648 - 649 - 650 - 651 - 652 - 653 - 654 - 655 - 656 - 657 - 658 - 659 - 660 - 661 - 662 - 663 - 664 - 665 - 666 - 667 - 668 - 669 - 670 - 671 - 672 - 673 - 674 - 675 - 676 - 677 - 678 - 679 - 680 - 681 - 682 - 683 - 684 - 685 - 686 - 687 - 688 - 689 - 690 - 691 - 692 - 693 - 694 - 695 - 696 - 697 - 698 - 699 - 700 - 701 - 702 - 703 - 704 - 705 - 706 - 707 - 708 - 709 - 710 - 711 - 712 - 713 - 714 - 715 - 716 - 717 - 718 - 719 - 720 - 721 - 722 - 723 - 724 - 725 - 726 - 727 - 728 - 729 - 730 - 731 - 732 - 733 - 734 - 735 - 736 - 737 - 738 - 739 - 740 - 741 - 742 - 743 - 744 - 745 - 746 - 747 - 748 - 749 - 750 - 751 - 752 - 753 - 754 - 755 - 756 - 757 - 758 - 759 - 760 - 761 - 762 - 763 - 764 - 765 - 766 - 767 - 768 - 769 - 770 - 771 - 772 - 773 - 774 - 775 - 776 - 777 - 778 - 779 - 780 - 781 - 782 - 783 - 784 - 785 - 786 - 787 - 788 - 789 - 790 - 791 - 792 - 793 - 794 - 795 - 796 - 797 - 798 - 799 - 800 - 801 - 802 - 803 - 804 - 805 - 806 - 807 - 808 - 809 - 810 - 811 - 812 - 813 - 814 - 815 - 816 - 817 - 818 - 819 - 820 - 821 - 822 - 823 - 824 - 825 - 826 - 827 - 828 - 829 - 830 - 831 - 832 - 833 - 834 - 835 - 836 - 837 - 838 - 839 - 840 - 841 - 842 - 843 - 844 - 845 - 846 - 847 - 848 - 849 - 850 - 851 - 852 - 853 - 854 - 855 - 856 - 857 - 858 - 859 - 860 - 861 - 862 - 863 - 864 - 865 - 866 - 867 - 868 - 869 - 870 - 871 - 872 - 873 - 874 - 875 - 876 - 877 - 878 - 879 - 880 - 881 - 882 - 883 - 884 - 885 - 886 - 887 - 888 - 889 - 890 - 891 - 892 - 893 - 894 - 895 - 896 - 897 - 898 - 899 - 900 - 901 - 902 - 903 - 904 - 905 - 906 - 907 - 908 - 909 - 910 - 911 - 912 - 913 - 914 - 915 - 916 - 917 - 918 - 919 - 920 - 921 - 922 - 923 - 924 - 925 - 926 - 927 - 928 - 929 - 930 - 931 - 932 - 933 - 934 - 935 - 936 - 937 - 938 - 939 - 940 - 941 - 942 - 943 - 944 - 945 - 946 - 947 - 948 - 949 - 950 - 951 - 952 - 953 - 954 - 955 - 956 - 957 - 958 - 959 - 960 - 961 - 962 - 963 - 964 - 965 - 966 - 967 - 968 - 969 - 970 - 971 - 972 - 973 - 974 - 975 - 976 - 977 - 978 - 979 - 980 - 981 - 982 - 983 - 984 - 985 - 986 - 987 - 988 - 989 - 990 - 991 - 992 - 993 - 994 - 995 - 996 - 997 - 998 - 999 - 1000

L'ATOMISTIQUE

PARIS. -- IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS ET C^{ie},
Quai des Grands-Augustins, 55.

69574-23

Bernard BAVINK

L'ATOMISTIQUE

EXPOSÉ ÉLÉMENTAIRE

suivi de la démonstration des principales formules

et traduit par

André JULIARD

PRÉFACE DE M. MARCEL BOLL

Docteur ès sciences



PARIS

GAUTHIER-VILLARS ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE

55, Quai des Grands-Augustins 55

Tous droits de traduction, de reproduction et d'adaptation
réservés pour tous pays.

PRÉFACE

L'atomistique, à qui incombe la tâche gigantesque d'expliquer, en partant des résultats de l'expérience, l'ensemble de la réalité, se présente sous la forme d'un faisceau convergent de théories, qui peuvent se résumer en quelques propositions fondamentales :

I. Pour des raisons encore inconnues, l'univers est parsemé de volumes où l'énergie est extrêmement condensée : ce sont précisément ceux que tout le monde appelle *matière* (théorie de l'inertie de l'énergie).

II. Cette forme de l'énergie qu'est la matière se résout en deux espèces de particules électrisées : le corpuscule d'électricité négative ou *électron* et les *noyaux*, chargés positivement. La masse du premier trouve, en majeure partie, son origine dans sa charge électrique; et il semble bien en être de même pour les seconds (théorie électrique de la matière).

III. Tandis que l'électron n'a jamais été décomposé, les phénomènes de désintégration — spontanée ou artificielle — nous révèlent les noyaux comme des agglomérations d'électrons (électrons nucléaires) et de corpuscules d'électricité positive, tous identiques, ou *protons*. L'électron et le proton sont donc les deux seuls constituants primordiaux (théorie de l'unité de la matière); le proton s'identifie avec le plus simple des noyaux, le noyau d'hydrogène.

IV. Les *atomes* sont des systèmes — électriquement neutres — constitués par un noyau autour duquel gravitent, sur plusieurs couches, un nombre d'électrons (électrons satellites) qui varie entre 1 et 92 (nombre atomique); le diamètre d'un électron n'est que la cent-millième partie du diamètre de l'orbite extrême.

V. Sous certaines influences, les atomes peuvent perdre un ou plusieurs électrons périphériques ou, inversement, fixer à leur surface un ou plusieurs électrons supplémentaires : ainsi modifiés, ils prennent le nom d'*ions* (positifs ou négatifs). La présence des ions a été mise en évidence dans les gaz (dits ionisés), dans les solutions salines et dans les cristaux.

VI. Il arrive, en particulier dans les gaz, qu'un petit nombre d'atomes se réunissent entre eux : ces assemblages, maintenus par des forces électriques, sont les *molécules*, animées de translations

rapides et désordonnées, à partir desquelles on retrouve déductivement les lois classiques qui concernent la pression, la température et l'énergie, en appliquant le calcul des probabilités aux principes de la mécanique (théorie cinétique des gaz, étendue ensuite aux solutions et aux émulsions).

VII. Les principes de la mécanique, qui avaient déjà abouti à une impasse dans le problème de l'émission et de l'absorption des ondes électromagnétiques, sont contredits par les propriétés de la matière à basse température; dans l'un et l'autre cas, il est nécessaire de « quantifier » les échanges d'énergie entre particules, de limiter à des valeurs discontinues la possibilité de tels échanges : c'est la paradoxale théorie des *quanta*, dont l'approfondissement ouvre des horizons nouveaux sur les édifices atomiques, en révélant les sauts d'électrons d'une orbite sur une autre (modèles d'atomes).

Ces vérités, il ne suffit pas de les énoncer dogmatiquement comme je viens de le faire, pour en comprendre le sens et la portée : il faut connaître leur genèse et surtout leurs justifications expérimentales. C'est le but que s'est proposé Bernard Bavink, en rédigeant un exposé très élémentaire, d'où les mathématiques sont exclues; néanmoins, l'auteur a démontré simplement, dans des Notes annexes, quelques-unes des formules qui permettent de mieux comprendre les problèmes qu'il passe en revue. La traduction qu'en offre André Juliard et qu'il m'a prié de revoir suit fidèlement le texte,

sans toutefois négliger de s'adapter à nos habitudes didactiques, ni de se tenir au courant, notamment en ce qui concerne les valeurs numériques des constantes. Cet Ouvrage contribuera certainement d'une façon heureuse à répandre dans le public de langue française l'essentiel des théories récentes, qui comptent d'ores et déjà parmi les plus importantes conquêtes de l'esprit humain.

MARCEL BOLL.

Paris, Juillet 1923.



L'ATOMISTIQUE

I.

PREUVES INDIRECTES DE LA DISCONTINUITÉ DE LA MATIÈRE.

1. **Loi des proportions multiples. Atomes.** — La théorie de la discontinuité de la matière n'a acquis droit de cité dans les sciences positives qu'à la suite des recherches quantitatives effectuées au début du XIX^e siècle, après que les bases expérimentales de la chimie furent jetées par Lavoisier. Elle prit corps à partir des études de Wenzel et de Richter sur la saturation réciproque des bases par les acides, et fut précisée plus tard par Dalton sous la forme de la loi des proportions multiples : *Les éléments chimiques ne se combinent que suivant certains rapports pondéraux fixes, qui se laissent exprimer par une série bien déterminée de nombres (un pour chaque élément) ou par les multiples simplés de ces nombres.*

Autrement dit : il est possible d'attribuer à chaque élément un nombre caractéristique [à l'hydrogène (H) : 1; à l'oxygène (O) : 16; au carbone (C) : 12; à l'azote (N) : 14; ... par exemple], tel que, dans tout composé, le rapport de la masse de cet élément à celle des autres reste toujours proportionnel à ce nombre caractéristique.

Pour l'eau, dont la composition centésimale est de 12,33 pour 100 d'hydrogène et 87,77 pour 100 d'oxygène, le

rapport de l'hydrogène à l'oxygène est de $12,33 : 87,77 = \frac{1}{8}$ ou $\frac{2}{16}$. L'eau est donc composée de deux masses d'hydrogène pour 16 d'oxygène ⁽¹⁾; l'eau oxygénée de 4 masses d'hydrogène pour 16 d'oxygène, l'anhydride carbonique de 12 de carbone pour 32 ($= 2 \times 16$) d'oxygène; l'urée, de carbone, d'azote, d'hydrogène et d'oxygène dans les rapports de $12 : 28 : 4 : 16$, etc.

Ces nombres caractéristiques s'appellent « masses de combinaison ». Leur choix offre une certaine indétermination, car la loi des proportions multiples qui permet de les établir ne les fixe qu'à un multiple près. C'est ainsi qu'il est indifférent de prendre pour l'oxygène, par exemple, 8 ou 32, ou 4, ... au lieu de 16, et d'exprimer alors les rapports de l'hydrogène à l'oxygène dans l'eau par $\frac{1}{8}$, $\frac{4}{32}$ ou $\frac{0,5}{4}$, Nous verrons sous peu comment il est possible de résoudre cette ambiguïté.

C'est pour expliquer la discontinuité bizarre, observée dans les rapports pondéraux de deux éléments qui en se combinant sont capables de former plusieurs composés que Dalton substitua la théorie de la structure granulaire de la matière à la conception métaphysique de sa continuité indéfinie, admise par tous les savants de son époque. Chaque élément serait formé d'un agglomérat de particules toutes identiques — les atomes — qui diffèrent d'un élément à l'autre (notamment par leur masse). Si l'on admet alors que les particules d'un corps composé sont formées par la réunion, dans un rapport déterminé (un de l'un pour un de l'autre; deux de l'un pour trois de l'autre, etc.) d'atomes des éléments constituants, les rapports pondéraux de ces éléments au sein du composé varieront évidemment par sauts brusques,

⁽¹⁾ Nous verrons plus loin (p. 5) pourquoi les deux termes du rapport sont multipliés par deux.

suivant le nombre d'atomes de chaque espèce que contient la molécule. Cette théorie explique du même coup la loi des proportions multiples : dans un composé, le rapport des masses de chaque élément est évidemment proportionnel à celui des atomes dans les molécules, donc aux masses atomiques ou à un de leurs multiples, selon le nombre de chaque espèce d'atome qui entre dans la molécule.

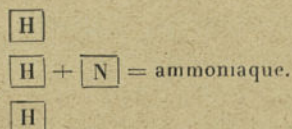
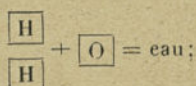
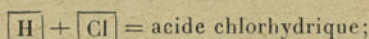
La masse atomique d'un élément, c'est-à-dire le rapport de la masse d'un atome à celle d'un autre choisi arbitrairement comme unité pourra être déterminée par l'analyse quantitative lorsque le nombre d'atomes de chaque élément contenu dans la molécule est connu. Aussi longtemps que ce problème n'est pas résolu, il est nécessaire, si l'on veut exprimer les rapports pondéraux qui existent entre les atomes, d'introduire une nouvelle convention et d'adopter arbitrairement, parmi les innombrables systèmes de multiples et de sous-multiples possibles, un système quelconque d'entre eux. C'est ce qu'exprime la loi de Wenzel et Richter.

2. Loi d'Avogadro-Ampère. Molécules. — La discontinuité observée dans les rapports gravimétriques des éléments combinés se retrouve dans leurs rapports volumétriques, quand la combinaison a lieu à l'état gazeux. Gay-Lussac, en 1808, formula la loi suivante :

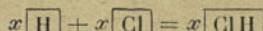
« Les volumes des gaz qui se combinent sont toujours dans un rapport simple et le volume gazeux du composé formé est lui-même en rapport simple avec les volumes des gaz composants (chacun des volumes considérés étant pris dans les mêmes conditions de pression et de température). »

Ainsi un volume d'hydrogène se combine à un volume de chlore pour donner deux volumes de gaz chlorhydrique; deux volumes d'hydrogène se combinent à un volume d'oxygène pour donner deux volumes de vapeur d'eau.

La théorie atomique permet d'expliquer la simplicité de ces rapports. Lorsque deux gaz se combinent à volumes égaux, il est logique de supposer que chaque atome de l'un s'est combiné à un atome de l'autre et, par conséquent, comme la combinaison s'effectue sans laisser un excès de l'un ou l'autre composant, que chacun des volumes (pris dans les mêmes conditions de pression et de température) contient le même nombre d'atomes. Quand la combinaison n'a pas lieu volume à volume, c'est que la molécule qui en résulte contient plus d'un atome du même composant; le rapport des volumes gazeux représente alors le rapport des atomes dans la molécule. Ces rapports se schématisent pour l'acide chlorhydrique, l'eau, l'ammoniaque, de la manière suivante :

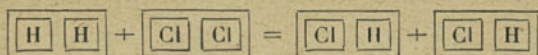


En réalité, les particules réagissantes des éléments ne sont pas des atomes simples. Pour expliquer que la combinaison de l'hydrogène avec le chlore s'effectue sans changement de volume, alors que la représentation



fait présumer une contraction de la moitié du volume, il faut admettre qu'au moment de la combinaison, chaque particule d'hydrogène et de chlore se scinde, ou, ce qui revient au même, que chacune d'elles est une molécule formée de deux

atomes identiques. La combinaison s'effectue alors suivant le schème :



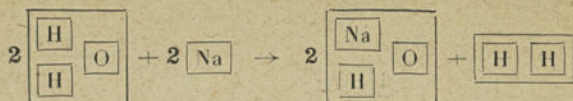
Plusieurs corps simples ont, à l'état gazeux, des molécules biatomiques (H^2 , Cl^2 , Br^2 , O^2 , N^2 , ...); quelques-uns sont tri-, quadri-, hexaatomiques (P^4 , S^6 , ...); mais un certain nombre ont des molécules monatomiques: les vapeurs des métaux (K, Na, Zn, Hg, ...) et les gaz rares de l'atmosphère qui se caractérisent par leur inertie chimique.

La loi d'Avogadro-Ampère s'exprime alors sous cette forme :

« Tous les gaz — pris dans les mêmes conditions de pression et de température — contiennent, dans des volumes égaux, un même nombre de molécules. »

Cette loi, pleinement confirmée par d'autres phénomènes dont nous parlerons dans la suite, sert actuellement de fondement à la chimie et à la physique théoriques; à l'époque où Avogadro et Ampère la formulèrent (1808), sa portée ne fut pas comprise et l'on s'appliqua à déterminer les masses de combinaison par gravimétrie sans se soucier du rapport des volumes. On adopta ainsi pour l'eau la formule HO qui est la représentation la plus simple de ce composé quand on ne tient pas compte du rapport 2 : 1 du volume de l'hydrogène à celui de l'oxygène; et comme 1 g d'hydrogène se combine à 8 g d'oxygène, l'«équivalent» de l'oxygène (par rapport à l'hydrogène pris comme unité) fut pris égal à 8. En tenant compte de la loi d'Avogadro, la formulé de l'eau sera au contraire H^2O ; elle a l'avantage d'expliquer pourquoi l'hydrogène de ce composé peut parfois réagir par moitié, comme dans sa décomposition par le sodium par

exemple :



La masse atomique de l'oxygène est alors la masse d'oxygène qui se combine à deux atomes d'hydrogène et s'élève ainsi à 16.

La loi d'Avogadro nous apprend que les corps simples eux aussi sont groupés en molécules; elle permet également de fixer la masse atomique de presque tous les éléments avec une exactitude que contrôlent de nombreuses autres méthodes.

3. Théorie de Berzélius. Charges atomiques ⁽¹⁾. —

Berzélius (1779-1848) se distingua non seulement par ses découvertes de nouveaux corps simples tels le silicium, le sélénium, le thorium, etc., et la précision avec laquelle il détermina la masse atomique d'un grand nombre d'éléments; mais en outre, comme théoricien, il exerça sur le développement de la chimie une influence considérable.

Sa théorie électrochimique, basée sur les phénomènes d'électrolyse (*fig. 1*), c'est-à-dire la décomposition des corps par le courant électrique, bien qu'elle se soit montrée insuffisante dans sa forme primitive, a été reprise dans ces dernières années, et son idée directrice trouve actuellement dans la théorie électronique son plein épanouissement.

Il enseignait que l'affinité chimique (le plus ou moins de tendance que présentent les éléments à se combiner) est d'origine électrique et qu'elle se confond avec l'attraction de

(1) On trouvera des renseignements complémentaires sur tout ce début dans : Jean PERRIN, *Les atomes*, 4^e édition (Collection Borel, Alcan, Paris, 1920).

charges de signes contraires. Il attribuait à chaque espèce d'atome une charge positive ou négative dont la valeur serait déterminée par les substitutions d'éléments (cas de la lame de fer plongée dans une solution de sulfate de cuivre et se recouvrant d'une couche de cuivre en même temps qu'une quantité équivalente de fer passe à l'état de sulfate) et a classé ainsi les éléments en une « série de tensions », en

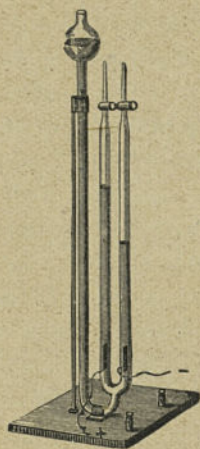


Fig. 1. — Électrolyse.

commençant par le corps le plus électropositif, le potassium, pour aboutir au plus électronégatif, l'oxygène. L'affinité entre les éléments devait être d'autant plus grande que ceux-ci se trouvent plus éloignés dans la série des tensions.

Mais ce schème dualiste ne parvint pas à une classification satisfaisante des faits observés. D'autre part, le développement de la chimie organique (milieu du XIX^e siècle) réclamait une nouvelle représentation moléculaire pour expliquer l'abondance extraordinaire de composés formés à partir du carbone, de l'hydrogène, l'oxygène et l'azote. Celle-ci n'acquit une forme définitive que vers 1860, principalement à la suite des travaux de Kékulé.

4. **Valence. Structure moléculaire.** — L'existence d'isomères, c'est-à-dire de corps de compositions chimiques identiques se distinguant pourtant par leurs propriétés (cas des deux alcools propyliques C^3H^8O), prouve que les propriétés de la molécule ne sont pas fonction uniquement de la nature et du nombre de ses atomes. Il convient de tenir compte d'un facteur supplémentaire. Ce facteur, c'est la manière dont les atomes sont disposés dans la molécule, car, en tenant compte de la structure moléculaire, *on peut prédire avec certitude tous les cas d'isoméris qui peuvent se rencontrer, et rien que ceux-là.* La détermination de la structure moléculaire est basée sur la théorie des valences due à Kékulé.

La capacité de saturation d'un atome dépend de la nature de l'atome auquel il se combine, mais l'étude comparative des composés permet de dégager, en première approximation, un invariant pour chaque élément : sa valence.

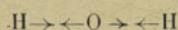
On distingue d'abord certains éléments comme l'hydrogène, les halogènes (chlore, brome, iode et fluor) et les métaux alcalins (potassium, sodium, lithium, etc.), qui, dans les composés binaires (composés de deux éléments), ne se lient *jamais* à plus d'un atome d'un autre élément : ClH , BrH , ClK , $BrNa$, Ces éléments sont dits *univalents*.

Les autres éléments se combinent à un nombre variable d'atomes, mais ils fournissent toujours, avec les éléments univalents, les composés qui en contiennent le maximum : H^2O , Cl^3Fe , CH^4 , D'où possibilité de mesurer la valence par le nombre d'atomes univalents auquel l'élément se combine. On a pris l'hydrogène comme base, et les éléments sont dits *bi-*, *tri-*, *quadri-*, ... *valents*, suivant qu'ils se lient, ou se substituent (cas des éléments qui ne donnent pas de composés hydrogénés) à deux, trois, quatre, atomes d'hydrogène.

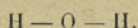
Bien que plusieurs éléments se présentent dans certains composés bien connus avec des valences différentes (cas du fer dans Cl^2Fe et Cl^3Fe), la régularité observée se vérifie

suffisamment pour qu'elle ne soit pas l'effet d'une simple coïncidence. La valence peut s'interpréter comme l'expression du nombre des forces attractives suivant lesquelles un atome s'unit aux autres pour former l'édifice moléculaire. Si l'on représente chaque valence par une flèche ($H \rightarrow$; $\leftarrow O \rightarrow$; $\leftarrow N \rightarrow$, ...), on obtient — en tenant compte que la tendance des valences à se saturer est tellement forte qu'il ne subsiste jamais de valences libres dans la molécule — une figure schématique de la disposition des atomes dans la molécule.

Ainsi la structure de la molécule d'eau qui contient deux atomes univalents et un bivalent prend l'aspect

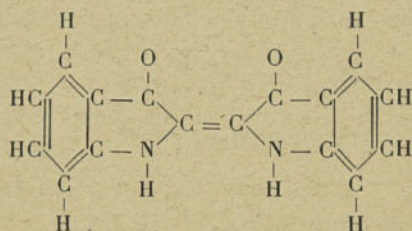


ou, en représentant l'intersaturation des valences par un trait continu,



La formule de structure de l'acide cyanhydrique qui contient un atome de carbone quadrivalent, un atome d'azote trivalent et un d'hydrogène univalent, sera nécessairement $N \equiv C - H$, d'où il ressort que l'atome d'hydrogène est directement lié à l'atome de carbone et non à celui d'azote.

Comme, en particulier, l'hypothèse de la quadrivalence du carbone se confirme dans tous ses composés, la formule de structures de la presque totalité des innombrables composés organiques a pu être fixée. La formule de l'indigo :



nous donne une idée du degré de précision atteint en ce do-

maine, puisque c'est en se basant sur cette formule qu'on est arrivé à reproduire synthétiquement ce produit.

Appliquée aux composés inorganiques, cette interprétation de la valence, bien qu'elle se soit montrée également féconde, ne cadre pas toujours aussi bien avec les faits; elle ne permet pas d'attribuer une formule de structure aux composés SO_2 , NO , NO_2 , CO , Cl^2S^2 , S^5K^2 , Cl^3I , Mais, dans ces dernières années, d'importantes modifications apportées à la théorie des valences, notamment par Werner, ont considérablement étendu sa portée ⁽¹⁾.

Le succès de la chimie structurale s'est encore accru quand

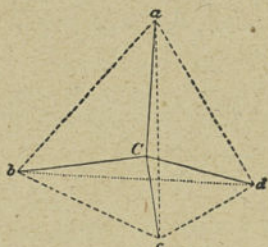


Fig. 2. — Quadrivalence de l'atome de carbone.

Le Bel et Van't Hoff obtinrent, en tenant compte de la disposition spatiale (suivant trois dimensions) des valences, l'explication de certains phénomènes d'isomérisation restés mystérieux (stéréoisomérisation). Les quatre valences du carbone sont supposées dirigées, par raison de symétrie, suivant les quatre sommets d'un tétraèdre et l'atome de carbone prend l'aspect de la figure 2.

Cette hypothèse a été pleinement confirmée, dans ces toutes dernières années, par les résultats de l'analyse des cristaux à l'aide des rayons X.

5. Système périodique (Mendeleïeff) ⁽²⁾. — D'autres faits

⁽¹⁾ Cf. Robert SCHWARZ et André JULIARD, *La Chimie des complexes inorganiques* (Dunod, Paris, 1922).

⁽²⁾ Cf. Marcel BOLL, *Cours de Chimie (Lois générales, métalloïdes)*, 2^e édition, p. 513 et suiv. (Dunod, Paris, 1920).

prouvent encore que la valence est intimement liée à la nature de l'atome.

Berzélius et Döbereiner avaient pressenti la possibilité d'une classification des éléments par leurs propriétés; ce n'est qu'en 1869 que Mendeleïeff et Meyer trouvèrent presque simultanément la loi qui permet une telle classification :

Si l'on classe les éléments par masses atomiques croissantes en rangées horizontales de huit éléments, chaque colonne verticale renferme les éléments de propriétés les plus voisines, à condition :

1° De ne pas ranger dans ce tableau les deux éléments qui figurent en tête de liste, l'hydrogène et l'hélium;

2° De réserver quelques cases pour des éléments non encore découverts;

3° De grouper dans une même case de la sixième colonne trois groupes d'éléments de propriétés très voisines;

4° D'intervertir trois fois l'ordre de deux éléments successifs à masses atomiques fort voisines;

5° De grouper tous les éléments désignés sous le nom de *terres rares*, en une série s'étendant de la case 58 à 71.

Le tableau ainsi formé réalise une classification périodique des éléments (*voir* page 82).

Dans les colonnes horizontales, nous rencontrons d'abord deux petites périodes :

Li, Be, B, C, N, O, F, Ne,

Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, Ar,

dont les éléments correspondants ont d'étroites analogies. Suivent trois grandes périodes s'étendant chacune sur deux lignes horizontales. Ici la périodicité est double : les éléments des premières et deuxième lignes se correspondant chacun à chacun. Ainsi, par exemple, pour la deuxième colonne verticale, le calcium, le strontium et le baryum

(métaux alcalinoterreux) d'une part; le zinc, le cadmium et le mercure d'autre part, ont entre eux de fortes ressemblances. Après la troisième grande période, que coupe la série des terres rares, s'ébauche encore une nouvelle période qui commence avec le radium et se prolonge actuellement jusqu'au cinquième terme, l'uranium.

Dans les colonnes verticales, les éléments se groupent comme suit :

La première colonne contient des corps à caractère métallique très marqué : le groupe des alcalins (lithium, potassium, sodium, rubidium, césium) et celui du cuivre (cuivre, argent, or). La seconde renferme les métaux alcalinoterreux (calcium, strontium, baryum et radium) et les métaux du groupe du zinc (zinc, cadmium, mercure) auxquels s'ajoutent le magnésium, dont les propriétés sont intermédiaires entre ces deux groupes et le premier corps de colonne, le glucinium, qui, comme tous les éléments de la première période, possède des propriétés quelque peu particulières. Et ainsi de suite.... Notons encore, dans la cinquième colonne, la présence de tous les éléments du groupe de l'azote (azote, phosphore, arsenic, antimoine) et, dans la septième, l'ensemble des halogènes (fluor, chlore, brome, iode).

La corrélation qui existe entre cette classification et la variation de la valence n'est pas moins remarquable.

Les métaux alcalins de la première colonne sont univalents, les alcalinoterreux de la seconde, bivalents; les éléments de la troisième colonne, tels le bore et l'aluminium, sont trivalents; ceux de la quatrième : carbone, silicium, étain, plomb, sont quadrivalents. A partir de la cinquième colonne la valence prend une double valeur : suivant qu'on l'envisage vis-à-vis de l'hydrogène ou de l'oxygène, elle décroît régulièrement dans le premier cas (NH^3 , OH^2 , FH , ou encore PH^3 , SH^2 , ClH), tandis qu'elle continue à s'élever graduellement vis-à-vis de l'oxygène (N^2O^3 , SO^3 , Cl^2O^7)

pour retomber à zéro avec les gaz rares qui ne forment aucun composé.

Actuellement, le système périodique est presque complet, mais il n'en était pas de même à l'époque où Mendelëïeff en conçut le plan : de nombreux éléments n'avaient pas encore été isolés, les gaz rares entre autres étaient inconnus. Il convient de rendre hommage au génie du savant russe, car, malgré les importantes lacunes qui rendaient une vue d'ensemble fort difficile, il est non seulement parvenu à jeter les bases d'une classification que justifie actuellement la structure électronique des atomes, mais qui alla même jusqu'à prévoir les propriétés d'éléments inconnus à son époque. La réalisation de ses prophéties, par la découverte du scandium, du gallium et du germanium, marque un triomphe pour l'esprit humain; et c'est avec droit qu'on a mis ce fait en parallèle avec la prévision de la planète Neptune (Le Verrier, 1842).

Toutefois, ce tableau ne constitue pourtant pas une synthèse satisfaisante car trop d'irrégularités en restent inexplicées. De nombreux chercheurs se sont appliqués avec acharnement à élucider le sens de cette classification; ce n'est que tout récemment que le voile semble se lever. Nous y reviendrons dans la suite.

6. **Théorie cinétique de la chaleur** ⁽¹⁾. — Avogadro, qui était physicien, avait déduit sa loi de la formule de Gay-Lussac, sans se soucier de considérations chimiques; aussi le mot *molécule* qui désignait les plus petites particules des gaz, avait-il au début un sens purement physique. L'hypo-

(1) Cf. Émile BOREL, *Le hasard*, p. 157 (Alcan, Paris, 1919); Eugène BLOCH, *La théorie cinétique des gaz* (Colin, Paris, 1921); Marcel BOLL, *Précis de Physique*, p. 355 (Dunod, Paris, 1920); Marcel BOLL, *Cours de Chimie*, t. I, p. 36 (Dunod, Paris, 1920).

Cinétique = force productrice de mouvement

thèse que la matière est formée de l'agglomération de ces petits grains, à peu près comme un tissu vivant est formé de cellules — les unités étant seulement considérablement plus petites et non discernables même à l'ultramicroscope — est acceptable en physique et explique même de nombreux phénomènes comme la diffusion des gaz et des liquides, la viscosité, la capillarité, etc. Elle donne une interprétation facile des différents états de la matière. A l'état solide les molécules sont si rapprochées que chacune d'elles est maintenue à sa place par les forces qu'elle subit de la part des molécules voisines. La chaleur produit un écartement de ces molécules (dilatation des corps) jusqu'au point où leurs actions devenant insuffisantes pour maintenir la rigidité de l'édifice, les molécules roulent les unes sur les autres et le corps passe à l'état liquide. Si l'effet de la chaleur s'accroît, les molécules finissent par perdre toute cohésion et tendent à occuper un volume aussi grand que possible : le corps passe à l'état gazeux.

Dès le début du XVIII^e siècle, quelques savants de génie, Bernoulli entre autres (1738), prétendirent que, loin de présenter une immobilité parfaite, les molécules des corps devaient se trouver dans un état de perpétuel mouvement, d'autant plus rapide que la température du corps est plus élevée. Il ne restait qu'un pas à franchir pour considérer la chaleur des corps comme la manifestation même de ce mouvement et il n'aurait pas fallu attendre près d'un siècle pour découvrir la transformation de travail mécanique (mouvement) en chaleur et la transformation inverse. Mais certains phénomènes avaient conduit précédemment à classer la chaleur, avec l'électricité et le magnétisme, parmi les fluides impondérables, et cette aberration était si ancrée que personne ne prêta attention à l'hypothèse de Bernoulli. Ce n'est qu'après la découverte du principe de la conservation de l'énergie, principalement à la suite des travaux de Mayer sur les transformations réciproques de travail méca-

nique et de chaleur, que les esprits furent assez mûrs pour comprendre les idées de Bernoulli.

Le développement de l'hypothèse que la chaleur d'un corps est l'expression de l'agitation moléculaire, constitue la théorie cinétique de la chaleur. Elle se vérifie le plus aisément sur les gaz où les molécules ne subissent d'interaction qu'au moment de leurs rencontres mutuelles; les propriétés des gaz montrent que cette action se borne à un changement dans la direction des trajectoires — choc de deux billes de billard — sans entraîner de perte d'énergie. — Ces considérations suffisent pour établir la formule fondamentale de la théorie cinétique (1)

$$p = \frac{1}{3} n m u^2,$$

qui relie la pression p au nombre n des molécules (de masse m et de vitesse moyenne u) contenues dans l'unité de volume (1 cm^3), et qui permet de déduire quantitativement la presque totalité des propriétés des gaz. Comme la température se mesure par l'énergie cinétique moyenne $\frac{1}{2} m u^2$ des molécules, on voit immédiatement qu'une même élévation de température doit produire une même augmentation de pression pour tous les gaz (loi d'Amonton, 1703); autrement dit, que la pression de deux gaz renfermés sous un même volume (1 cm^3 par exemple) à une même température ($\frac{1}{2} m u^2$) ne sera la même que si chacun de ces volumes contient le même nombre n de molécules. C'est ce qu'exprime la loi d'Avogadro, qui n'est qu'une conséquence de la théorie cinétique de la chaleur.

Si l'on tient compte de ce fait que le produit $n m$ représente la masse du gaz contenue dans l'unité de volume ou

(1) Voir Chapitre VIII, § 1.

sa densité δ , la pression $p = \frac{1}{3} \delta u^2$. D'où l'on tire $u = \sqrt{\frac{3p}{\delta}}$, relation qui permet de calculer u (δ et p étant des grandeurs mesurables). Nous possédons ainsi pour la première fois une donnée numérique se rapportant aux propriétés de la molécule. On obtient pour u des valeurs acceptables; la vitesse moyenne de translation d'une molécule vaut, pour l'hydrogène H^2 ($\delta = 0,00009 \text{ g:cm}^3$), 1834 m par seconde; cette vitesse formidable n'entraîne pourtant pas la molécule bien loin, celle-ci venant à tous moments se heurter à ses voisines.

7. Chaleur spécifique. — On désigne sous ce terme la quantité de chaleur (mesurée en calories) nécessaire pour élever d'un degré centésimal, la température de 1 g d'une substance déterminée. Pour l'eau, cette quantité de chaleur est, par définition, égale à une calorie; elle est inférieure à cette valeur pour presque tous les autres corps, comme en rend compte le tableau suivant :

Éléments.	Masse atomique \mathcal{A} .	Chaleur spécifique c .	$\mathcal{A} \cdot c$.
Na	23	0,2934	6,75
Al	27,4	0,2143	5,87
Fe	56	0,1138	6,37
Cu	63,4	0,0949	6,02
Ag	108	0,0570	6,16
I	127	0,0541	6,87
Pt	197,4	0,0325	6,42
Pb	207	0,0314	6,50

Nous constatons que les nombres de la deuxième colonne vont en décroissant alors que la masse atomique augmente. Une analyse plus minutieuse montre que cette décroissance s'effectue en raison inverse de l'augmentation de la masse atomique; le produit $\mathcal{A} \cdot c$ — troisième colonne du tableau — aura, par conséquent, une valeur constante. Cette loi, décou-

verte en 1819 par Dulong et Petit, porte le nom de ces deux physiciens. Elle offre, ainsi que nous le verrons dans la suite, un nouveau procédé de détermination de la masse atomique. Sa portée est pourtant limitée. En réalité, la chaleur spécifique d'un corps n'est pas constante lorsque varie la température; le produit $\Delta.c$, nul au zéro absolu (-273^0 centésimaux), croît avec la température, pour atteindre plus ou moins rapidement une valeur limite. Pour les éléments de masses atomiques faibles, principalement ceux qui ne présentent pas de caractères métalliques bien marqués (bore, carbone, silicium), cette limite n'est pas atteinte à la température ordinaire; aussi furent-ils considérés au début comme faisant exception à la loi de Dulong et Petit. Nous indiquerons ultérieurement les causes de la diminution du produit $\Delta.c$ avec la température; limitons-nous pour l'instant aux cas où le produit $\Delta.c$ est voisin de 6,2 à la température ordinaire et tâchons de *déchiffrer le sens de la loi de Dulong et Petit*.

Précisons d'abord deux notions couramment utilisées en chimie: l'atome-gramme d'un élément, qui est la masse de cet élément pesant un nombre de grammes égal à sa masse atomique; ce sera 56 g de fer, 63,4 g de cuivre, 16 g d'oxygène, etc. La molécule-gramme qui se définit comme l'atome-gramme et vaut par conséquent la somme des masses atomiques exprimées en grammes: ce sera 18 g d'eau (H^2O), 36,5 g d'acide chlorhydrique (ClH), 30 g d'oxyde azoteux (NO), etc. On comprend aisément que ces atomes-gramme ou ces molécules-gramme contiennent tous le même nombre d'atomes ou de molécules (puisque ces masses sont proportionnelles aux masses de l'atome ou de la molécule); par conséquent, ils occuperont tous à l'état gazeux un même volume (loi d'Avogadro). Ce « volume moléculaire » (2 g d' H^2 , 32 g d' O^2 , 18 g d' H^2O , etc.) vaut, à la température de 0^0 et à la pression d'une atmosphère, 22 410 cm^3 .

Pour élever d'un degré centésimal la température de 1 g

de fer, de cuivre ou d'un autre élément, nous devons lui fournir c calories (chaleur spécifique) : pour \mathcal{A} grammes (masse atomique), il faudra $\mathcal{A}.c$ calories et, d'après Dulong et Petit, cette quantité de chaleur est la même pour tous les éléments. Or tous les atomes-gramme contiennent le même nombre d'atomes. *Il faut donc utiliser toujours la même quantité de chaleur pour élever de 1° la température d'un même nombre d'atomes, quelle que soit la nature de ceux-ci.* Autrement dit : *la quantité de chaleur nécessaire pour élever de 1° la température d'un atome est une constante, indépendante de la nature de l'atome.*

Pour les gaz, par suite de l'importance de la dilatation, il y a lieu de distinguer une chaleur spécifique c_p à pression constante et une chaleur spécifique c_v à volume constant. Si l'augmentation de température s'effectue à pression constante — à la pression ordinaire par exemple, en séparant l'enceinte qui contient le gaz de l'extérieur à l'aide d'une goutte de mercure se déplaçant dans un tube — l'augmentation du volume s'accompagne d'un certain travail à accomplir pour surmonter la pression extérieure. Le travail, qui est homogène au produit d'une force par une distance, est égal ici au produit de la pression par l'augmentation du volume ⁽¹⁾. Cette dépense de travail doit être compensée par l'apport d'une quantité équivalente d'énergie calorifique. La chaleur spécifique c_p à pression constante sera par conséquent plus élevée que la chaleur spécifique c_v à volume constant, et la différence $c_p - c_v$, facilement mesurable, vaudra l'équivalent calorifique du travail fourni par la détente du gaz. C'est par ce procédé que Robert Mayer obtint une première valeur approchée de l'« équivalent mécanique de la calorie ». Ce qui nous intéresse ici, ce sont les données numériques qui se déduisent de la théorie cinétique et que l'expérience peut contrôler.

(1) Voir Chapitre VIII, § 1.

Nous avons posé en principe que la chaleur communiquée à un gaz a pour seul effet d'augmenter la vitesse de translation des molécules, ou de compenser son travail d'expansion. Ceci n'est rigoureusement exact que pour les gaz monatomiques (hélium, argon, etc., pour lesquels cette hypothèse se vérifie avec une précision remarquable. On calcule d'après la théorie cinétique que, pour de tels gaz, le produit de la masse moléculaire \mathcal{M} (égale ici à la masse atomique \mathcal{A}) par la chaleur spécifique c_v à volume constant doit être une constante $\mathcal{M}.c_v = 3$, de même que le rapport $\frac{c_v}{c_p}$, qu'on représente par γ , lequel vaut $\frac{5}{3} = 1,666\dots$

Le tableau suivant montre l'excellente concordance des résultats expérimentaux avec ces déductions théoriques :

	Masse atomique.	$\mathcal{M}.c_v$.	γ .
Hélium.....	4	2,95	1,65
Argon.....	39	2,998	1,667
Néon.....	20	»	1,66
Krypton.....	83	»	1,66
Xénon.....	130	»	1,66
Mercure (vapeur).....	200	2,99	1,66

La loi de Dulong et Petit se déduit également de la théorie cinétique. Les molécules des corps solides exécutent des oscillations pendulaires. Or, dans de tels mouvements, il convient de distinguer, à côté de l'énergie cinétique, une nouvelle forme d'énergie qui existe à l'état latent à certains moments dans la molécule : c'est l'énergie de position ou énergie potentielle. On admet en première approximation qu'en moyenne sur l'ensemble d'un grand nombre de molécules, cette énergie potentielle est égale à chaque instant à l'énergie cinétique totale de toutes ces molécules, et ceci quel que soit le genre d'oscillation exécutée par la molécule. Si l'on communique de l'énergie à un tel corps, par exemple

sous forme de chaleur, celle-ci sera transformée, à parts égales, en énergie cinétique et en énergie potentielle. Par conséquent, pour élever d'une même valeur la température d'un gaz et d'un solide (ce qui revient à communiquer la même augmentation de vitesse de translation aux molécules des deux corps), il faudra fournir au solide une quantité de chaleur double, car la moitié seulement de cette énergie sert à accroître la vitesse de translation des molécules, l'autre ne servant qu'à augmenter leur énergie potentielle. Le produit $\mathfrak{N}.c$ ($\mathfrak{A}.c$ pour les éléments de masse atomique \mathfrak{A}) d'un solide vaudra donc le double de celui d'un gaz, soit $2 \times 3 = 6$. En réalité, ce produit est un peu supérieur à 6, cela provient de la complication des mouvements moléculaires dans un solide : une certaine quantité d'énergie est absorbée par des mouvements, dont nous n'avons pas tenu compte dans nos hypothèses simplifiées.

8. **Le nombre d'Avogadro.** — Le développement ultérieur de la théorie cinétique, dû principalement aux travaux de Maxwell, de van der Waals et de Boltzmann, a permis de préciser la grandeur absolue des molécules et d'effectuer leur dénombrement.

Comme il est nécessaire, pour rattacher à la théorie cinétique les phénomènes de la diffusion, de la fusion, du frottement interne et de la conductivité calorifique des gaz, de tenir compte du volume des molécules, de leurs parcours moyen (c'est-à-dire la distance moyenne que franchit une molécule avant d'en rencontrer une autre), inversement, la mesure de ces propriétés permettra le calcul des grandeurs dont elles dépendent. Loschmidt calcula par cette méthode, en 1865, le nombre de molécules contenues dans 1 cm³ de gaz à 0° centésimal et sous la pression d'une atmosphère, nombre qui doit évidemment être le même pour tous les gaz (loi d'Avogadro), et qui s'élève, d'après les données les plus récentes, à la valeur fantastique de 27 quintillions. On ne trouva pour-

tant pas la même valeur pour tous les gaz. Ce qui n'a rien d'étonnant quand on se rappelle que les hypothèses de Maxwell, de van der Waals, etc., sur les chocs mutuels des molécules avaient été choisies les plus simples afin de ne pas compliquer les premiers calculs. Mais ce qu'il y a de remarquable, c'est que, calculé il y a 40 ans, le nombre obtenu est exact — et correspond à celui que des méthodes tout à fait différentes, exposées dans la suite de cet Ouvrage, fixent comme une constante pour tous les gaz — lorsqu'on applique ces hypothèses aux gaz monatomiques qui étaient inconnus alors.

On utilise plus couramment comme constante le nombre \mathcal{N} de molécules contenues dans le volume moléculaire ($22\ 410\text{ cm}^3$) : le nombre d'Avogadro, lequel vaut évidemment $22\ 410$ fois le nombre $27,05 \times 10^{18}$, soit $6,06 \cdot 10^{23}$.

De cette constante se déduisent de nombreuses données relatives aux molécules; elle permet entre autres le calcul de leurs masses. Comme la molécule-gramme d'hydrogène (H^2) pèse 2 g et contient $2 \times 6,06 \cdot 10^{23}$ atomes, l'atome d'hydrogène pèsera $\frac{2}{2 \times 6,06 \cdot 10^{23}}\text{ g} = 1,65 \cdot 10^{-24}$ (septillionième de) g.

Les propositions qui précèdent peuvent être considérées comme définitives. Pourtant à l'époque de Loschmidt, et encore longtemps après — jusqu'aux environs de 1900 — la plupart des physiciens professaient à l'égard de ces spéculations audacieuses sur des choses « qu'on ne pouvait ni voir, ni saisir », une antipathie marquée. Ces belles théories furent méprisées dédaigneusement ou tournées en ridicule; Boltzmann, un des principaux promoteurs de la théorie cinétique, conçut de cet échec un tel chagrin, qu'il en mourut prématurément. La méfiance générale qui entourait la théorie atomique trouvait son origine dans la vogue de septicisme critique qui avait envahi les sciences naturelles et la physique en particulier à la fin du XIX^e siècle. Citons, parmi les détracteurs de la théorie atomique le physicien-philosophe Ernst

Mach et principalement le physico-chimiste Ostwald, qui combattit l'atomistique au nom d'une physique indépendante de toute hypothèse (!). L'éclatante conversion d'Ostwald, qui reconnaît maintenant « qu'il est actuellement impossible de douter encore de la structure granulaire de la matière », nous dispense d'exposer ici les réfutations soulevées contre la théorie cinétique, puisqu'elles n'ont pas convaincu leur plus acharné défenseur.



II.

PREUVES DIRECTES DE L'EXISTENCE DES MOLÉCULES ET DES ATOMES.

1. **Limites supérieures des dimensions moléculaires.** — L'étude de la matière sous de très faibles épaisseurs (pellecule d'huile surnageant de l'eau, bulle de savon, feuilles de métaux fortement laminées, etc.) fournit une première série de preuves directes de la structure granulaire de la matière, qui, si elles ne donnent pas une mesure exacte des grandeurs moléculaires, permettent cependant de les apprécier grossièrement. On constate en effet, lorsque la couche de matière atteint l'épaisseur du millionième de millimètre (ou du millimicron = $1\text{ m}\mu$) un changement dans les propriétés (conductivité électrique, cohésion, etc.) lesquelles cessent de varier proportionnellement à l'épaisseur et prennent brusquement des valeurs anormales. Phénomène qui s'explique si l'on admet que cette faible couche de matière ne contient plus qu'une ou deux molécules dans son épaisseur; la pellicule de matière serait alors comparable à un feuillet de pierre à sable de quelques grains d'épaisseur dont les propriétés, comme la cohésion, diffèrent du tout au tout avec celles d'un moellon où l'action d'ensemble des grains détermine principalement les propriétés.

Des observations analogues ont été faites dans l'étude des solutions dont on augmente la dilution. A un moment donné, on constate un brusque changement dans les propriétés, notamment dans la coloration. La grandeur des molécules

calculée sur ces données est également de l'ordre du millimicron ($1 \text{ m}\mu$).

Mais ces expériences sont encore sujettes à critique, car elles ne fixent pas exactement la grandeur des molécules, résultat auquel on aboutit par l'étude des suspensions colloïdales.

2. **Mouvements browniens** ⁽¹⁾. — Une suspension colloïdale ou simplement un colloïde est l'état intermédiaire entre une solution, comme de l'eau sucrée ou de l'eau salée, et une suspension ou une émulsion proprement dites, telle du lait, de l'encre, etc. Dans une émulsion, on distingue, sinon à l'œil nu, tout au moins au microscope, des petites particules flottant dans le « solvant ». Un tel mélange n'est pas homogène, ce qui signifie que son volume est irrégulièrement rempli : une toute petite portion de lait, par exemple, est constituée soit de graisse, soit du liquide fondamental du lait au sein duquel flottent les globules de graisse. La théorie moléculaire attribue aux véritables solutions, à l'eau sucrée par exemple, le même manque d'homogénéité, puisque l'on rencontre ici, sous des volumes considérablement plus petits, soit une molécule de sucre, soit une molécule d'eau, mais jamais les deux composants interpénétrés. Cette hypothèse n'est pourtant pas directement vérifiable, car une solution présente, vis-à-vis de tous les agents mécaniques et optiques, l'homogénéité la plus absolue; elle traverse les filtres les plus fins sans subir de modification et se montre « optiquement vide » à l'ultramicroscope qui décèle pourtant jusqu'à des particules de $5 \text{ m}\mu$ de diamètre.

De nombreux composés organiques : colle, « dissolution » de caoutchouc, empois d'amidon, etc., sont des suspensions colloïdales. En 1862, Graham prouva que les corps inorganiques peu ou pas solubles comme les métaux, certains

(¹) Cf. Jean PERRIN, *Les atomes* (Alcan, Paris, 1920).

oxydes et hydroxydes métalliques, l'acide silicique, etc., peuvent également former des suspensions colloïdales; le colloïde y atteint parfois un tel degré de désagrégation que ces mélanges prennent l'aspect de véritables solutions. D'ailleurs, il existe tous les états intermédiaires entre les colloïdes et les solutions. En faisant varier les conditions de formation, on modifie l'état de désagrégation du colloïde « dissous » dans d'assez larges limites et ce domaine des colloïdes (« le domaine des dimensions négligeables », comme l'appelle Wo. Ostwald) comble intégralement la solution de continuité qui existait entre les solutions et les émulsions. Certains colloïdes — solution de dextrine, etc. — dont les grains sont encore discernables à l'ultramicroscope, présentent déjà le phénomène d'« ultrafiltration » étudié par Beckhold et par Malfitano, et qui caractérise les solutions vraies. D'autre part, Lobry de Bruyn produisit des différences de concentration dans une solution de sucre par simple centrifugation, tandis que Svedberg transforma graduellement une suspension colloïdale dont les grains étaient encore discernables à l'ultramicroscope en une solution vraie.

Logiquement, on ne pourra admettre qu'en dépassant le seuil de la perception ultramicroscopique, les particules de ces solutions cessent brusquement d'exister. On doit arriver ainsi par une transition continue à la molécule même.

Les résultats de l'étude du mouvement de ces particules ne sont pas moins dignes d'intérêt. Tous ceux qui se sont occupés de recherches microscopiques connaissent les tremblements qui agitent les particules des émulsions ou des suspensions. Ce phénomène découvert en 1827 par le botaniste Brown porte le nom de mouvement brownien.

L'explication du mouvement brownien, bien qu'elle soit facile à trouver, passa néanmoins inaperçue pendant longtemps. On doit considérer ce mouvement comme une mani-

festation de l'agitation moléculaire dont nous avons parlé plus haut; effectivement, grâce aux travaux théoriques d'Einstein et de Smoluchowsky et aux belles expériences de Perrin et de Seddig (1900), il sert de preuve de l'exactitude de la théorie cinétique. Le mouvement des grains résulte des chocs qu'ils reçoivent des molécules du « solvant ». L'impulsion fournie est d'autant plus intense que les dimensions du grain sont plus petites en raison de la diminution

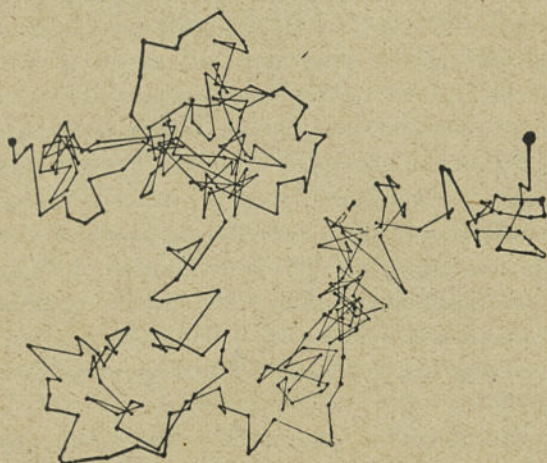


Fig. 3. — Mouvement brownien (Perrin).

de la masse (donc de l'inertie) et du nombre de chocs reçus simultanément, car, à mesure que les grains deviennent plus petits, la probabilité de recevoir en même temps des chocs dont les effets opposés se compensent, devient plus faible. Le parcours des molécules sans cesse modifié, fournit une trajectoire en zigzag qu'on peut photographier ou cinématographier (fig. 3).

Il découle de calculs d'Einstein et Smoluchowsky, basés sur la théorie cinétique, que le parcours moyen d'une particule doit être proportionnel à la racine carrée de la température absolue (température comptée à partir de -273°).

Ces prévisions ont été remarquablement confirmées par les recherches expérimentales de Perrin et de Seddig.

Le plus remarquable dans les travaux de Perrin, c'est l'aboutissement de ses calculs à la fixation du nombre d'Avogadro (1). Perrin compta à l'aide du microscope le nombre de grains de gomme-gutte contenus dans des tranches horizontales successives d'une suspension colloïdale dont les grains avaient été tamisés. Le nombre de grains augmente régulièrement de haut en bas dans les mêmes proportions que s'accroît la densité de l'air, quand on descend dans l'atmosphère. La mesure de cet accroissement, ainsi que la mesure de la grandeur et du poids des grains, permet le calcul du nombre d'Avogadro, à condition de considérer chaque grain comme une molécule monstre, laquelle échangerait continuellement son énergie cinétique avec les molécules du « solvant », comme le font les molécules de deux gaz ou de deux liquides mélangés. La valeur obtenue par Perrin ($6,3 \cdot 10^{23}$) concorde parfaitement avec les autres déterminations.

3. **Charge électrique élémentaire.** — Un troisième groupe de preuves moins important, car il ne démontre pas si bien l'existence réelle des molécules, fournit également des valeurs concordantes du nombre d'Avogadro \mathcal{N} . Les phénomènes auxquels ces preuves se rapportent font plus d'effet sur les profanes et extirpent souvent leurs derniers doutes, bien que, dans toutes ces expériences, on ne s'occupe plus de simples atomes ou molécules, mais de particules chargées d'électricité, d'ions (et d'électrons), sur la nature desquels nous nous étendrons dans le Chapitre suivant. Bornons-nous pour le moment à signaler que toutes les charges de ces particules sont des multiples d'une charge parfaitement déterminée : la « *quantité élémentaire d'électricité* » qu'on

(1) Voir page 34.

désigne par ε . Suivant qu'un atome, ou une molécule, est chargé de $\pm 1\varepsilon$, 2ε , 3ε , ..., on fait suivre son symbole d'autant de signes + ou - : H^+ , O^- , Ca^{++} , L'unité courante de charge électrique, le coulomb, comprend naturellement un fort grand nombre de ces charges élémentaires. Ainsi que nous le verrons plus loin, le produit

$$\mathcal{N}\varepsilon = 96\,500 \text{ coulombs,}$$

d'où l'on déduit en posant

$$\mathcal{N} = 6,06 \cdot 10^{23},$$

la valeur $0,159 \cdot 10^{-18}$ (quintillionième de) coulombs pour ε .

Le produit $\mathcal{N}\varepsilon = 96\,540$ coulombs a été déterminé avec une très grande précision, car son calcul ne nécessite que des pesées ordinaires et une mesure d'intensité de courant; la valeur de ε ne dépend par conséquent que de celles que nous adopterons pour le nombre d'Avogadro. Pour prouver l'existence des molécules nous devons effectuer le calcul inverse (calcul de \mathcal{N}) et mesurer pour cela la charge ε par voie expérimentale. Trois procédés sont utilisés à cet effet : celui des gouttes de rosée, celui des particules électrisées et le procédé des radiations α du radium.

Townsend et J. J. Thomson trouvèrent les premiers une méthode de mesure directe de la charge élémentaire d'électricité (1898-1899). L'air contient toujours une certaine humidité qui se condense partiellement en fines gouttelettes (buée) sous l'influence de froid. On sait depuis longtemps que cette condensation est d'autant plus aisée, que l'air contient plus de poussières (cause de la formation des gros nuages sur les villes). Ces grains de poussière sont des noyaux de condensation; une atmosphère parfaitement pure peut se refroidir bien en dessous de son point de rosée sans que la condensation se produise. La condensation s'opère pourtant plus tôt si cet air est ionisé, c'est-à-dire si une partie de ses molé-

cules porte des charges électriques. (L'ionisation se produit sous l'action des rayons cathodiques, du rayonnement du radium, d'une forte élévation de la température, etc.) La condensation des gouttelettes s'effectue beaucoup plus facilement sur les ions négatifs que sur les ions positifs, de sorte qu'en réglant convenablement la détente ⁽¹⁾, on arrive à condenser la vapeur uniquement sur les ions négatifs; dans ces conditions, on admet que chaque ion sert de noyau à une gouttelette. Pour connaître la charge de l'ion, il suffit de mesurer la charge électrique totale d'un volume déterminé du brouillard ainsi que le nombre de gouttelettes (et par conséquent d'ions) qui forment le brouillard.

Le premier problème a été résolu par Thomson, qui fixa la charge totale du brouillard en le soumettant à un champ électrique. Quant à la détermination du nombre de gouttelettes, on l'obtient, soit par mesure directe à l'aide du microscope, soit, avec plus de précision, en pesant la masse totale du brouillard après sa chute et en divisant cette masse par la masse d'une de ses gouttelettes. Cette dernière donnée est fournie par la loi de Stokes, qui fixe le poids d'une goutte d'après sa vitesse de chute (la chute est d'autant plus rapide que la goutte est plus lourde). Les premiers résultats obtenus par Thomson attribuèrent à ϵ une valeur telle qu'elle fixait $\kappa = 8,7.10^{23}$. L'écart relativement élevé entre ce nombre et les autres valeurs de κ provient des nombreuses causes d'erreur dont les premières expériences étaient entachées. Celles-ci ont été reprises plus récemment dans de meilleures conditions et ont fourni des résultats beaucoup plus rapprochés de la valeur moyenne des autres méthodes ($\kappa = 6,2.10^{23}$).

(1) On réalise un brouillard formé de gouttelettes microscopiques en refroidissant, par une brusque détente (détente adiabatique), le gaz saturé de vapeur d'eau.

L'observation de fines gouttelettes d'huile ou de grains de poudre en suspension dans l'air fournit une seconde méthode de mesure de la charge ϵ . Ce procédé, assez semblable au précédent, a été découvert par Ehrenhaft et considérablement perfectionné par Millikan. Les particules en question peuvent fixer des ions et se charger ainsi d'électricité. On mesure leur charge comme dans la méthode de Thomson, en plaçant la particule entre les deux plateaux horizontaux d'un condensateur (fig. 4). Le champ électrique est réglé de

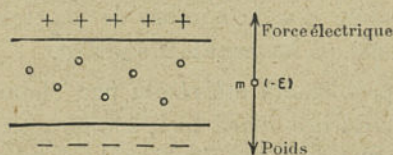


Fig. 4. — Expérience de Millikan

manière à compenser exactement l'attraction gravifique et à maintenir la particule immobile entre les deux plateaux. La force électrique qui agit de bas en haut, égale au produit du champ par la charge de la particule, équilibre alors le poids de celle-ci. Il suffira donc de diviser l'intensité du champ par le poids de la particule pour trouver sa charge. Les charges ainsi mesurées, toujours très faibles, sont nettement les multiples d'une charge parfaitement déterminable. Cette charge, l'unité élémentaire d'électricité, vaut, d'après les meilleures expériences de Millikan, $4,774 \cdot 10^{-10}$ unités électrostatiques, soit $0,159 \cdot 10^{-18}$ coulombs. D'où l'on déduit $\kappa = 6,06 \cdot 10^{23}$.

Le troisième procédé de mesure de la charge élémentaire repose sur les phénomènes de radioactivité; il ne donne pas de résultats aussi précis que les méthodes précédentes. Ainsi que nous le verrons plus en détail dans la suite, le radium émet trois sortes de radiations : les rayons α , β et γ . Les

rayons α sont constitués par des particules d'hélium portant deux charges élémentaires positives et animées d'une très grande vitesse. Ces particules α peuvent être observées séparément; ce sont elles qui ont rendu perceptible l'existence individuelle des atomes et ont permis leur dénombrement. Pour compter les particules α , on utilise soit un écran fluorescent, soit une « chambre d'ionisation ». Chaque fois qu'une particule α frappe un écran fluorescent (écran au sulfure de zinc), il se produit un petit éclair; si l'écran est mis en présence d'une masse un peu importante d'une substance radioactive, le bombardement devient si intense que l'écran scintille sans discontinuité. Afin de compter le nombre de particules α émises pendant une seconde, Regener enchâssa un produit radifère dans un culot de plomb, percé d'une toute petite ouverture, ne laissant échapper qu'une fraction déterminée du rayonnement total. Pour déterminer la charge ou la masse d'une particule, il suffira de connaître la charge ou la masse totale projetée pendant une seconde et de diviser celle-ci par le nombre de particules émises pendant le même laps de temps, calculé précédemment. Les deux mesures sont possibles et fournissent pour ϵ et pour la masse de l'atome d'hélium (masse atomique 4) des valeurs concordantes (Rutherford-Dewar-Boltwood).

On peut encore compter les particules α à l'aide d'une « chambre d'ionisation ». Cet appareil se compose d'une caisse close dont deux parois opposées fonctionnent comme plateaux de condensateur et sont reliées aux bornes d'une source d'électricité. Un galvanomètre extrêmement sensible est intercalé dans le circuit. Le gaz contenu dans la caisse est ionisé par un pinceau de rayons α : chaque fois qu'une particule α rencontre une molécule de gaz, celle-ci est frappée avec violence et se charge d'électricité. Sous l'influence du champ électrique, la molécule ainsi ionisée va se décharger sur l'un des plateaux du condensa-

teur, phénomène qui se traduit par une impulsion du galvanomètre. Il est possible de compter le nombre de molécules ionisées pendant un laps de temps déterminé. On enregistre pour cela les déviations du galvanomètre sur un film photographique. La figure 5 représente un tel film; on y remarque que toutes les décharges ont la même intensité; les quelques déviations un peu plus fortes proviennent de la décharge simultanée de deux molécules.



Fig. 5. — Impulsion d'un galvanomètre démontrant l'ionisation produite par des particules α isolées.

C. T. R. Wilson a fourni par ses « photographies d'atomes » une preuve encore plus remarquable de l'existence individuelle de ces particules. Il utilise une atmosphère sursaturée de vapeur d'eau pour mettre en évidence le phénomène d'ionisation. La photographie (*fig. 6*) montre les trajectoires de particules α issues d'une parcelle d'un corps radioactif; ces particules ionisent sur leur chemin les molécules du gaz qu'elles rencontrent; le chapelet de noyaux de condensation ainsi formés matérialise leur trajectoire. Il est nécessaire d'illuminer le gaz à l'instant précis où s'opère la détente, afin de photographier les gouttelettes avant qu'elles aient eu le temps de se disperser.

Ces photographies sont si suggestives qu'elles ont rendu superflus tous débats relatifs à l'existence ou la non-existence des particules α . Bien entendu, ces photographies ne nous

montrent pas les particules α elles-mêmes, mais uniquement le résultat de leur action. Mais, comme tout ce qui agit a une existence « réelle », ceux qui veulent encore émettre des critiques au sujet de ces expériences devraient s'attaquer à la question même de la réalité de nos perceptions. En tout cas, les particules α possèdent autant de « réalité » que les pierres d'un carrelage ou les gouttes de pluie. Ce qui est

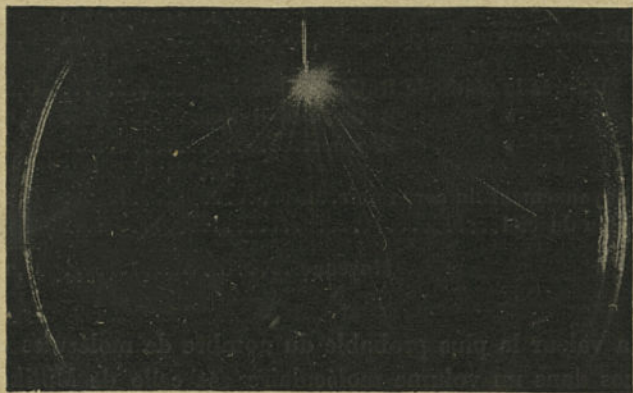


Fig. 6. — Photographie des rayons α (Wilson).

vrai pour l'hélium le sera également pour les autres éléments. *Il ne reste ainsi plus de doute possible quant à l'existence réelle des atomes.*

L'admirable concordance des valeurs de \mathcal{R}' obtenues à partir de données aussi diverses que possible et indiquées dans le tableau ci-après, prouve que la croyance à l'existence des atomes n'est pas une utopie.

Méthode.	$\frac{\Sigma}{10^{23}}$
Théorie cinétique (argon).....	6,3
» (hélium).....	6,3
Mouvement brownien.....	6,2
Répartition irrégulière des grains :	
Suspension de Perrin.....	6,3
» Millikan.....	6,1
» Ehrenhaft.....	6,2
Dénombrement des particules α	6,2
D'après la méthode Rutherford-Geiger.....	
» Rutherford-Boltwood.....	6,0
» Regener.....	6,0
Rayonnement du corps noir.....	6,2
Bleu du ciel.....	6,0 (?)
	6,2
Moyenne.....	6,2

La valeur la plus probable du nombre de molécules contenues dans un volume moléculaire est celle de Millikan : $6,06 \cdot 10^{23}$.

III.

IONS ET ÉLECTRONS.

1. **L'électrolyse. Théorie de la dissociation** ⁽¹⁾. — Nous avons déjà rencontré les ions et les électrons à plusieurs reprises à la fin du Chapitre précédent, et leur étude approfondie nous fournira de nouvelles précisions sur la « charge élémentaire ».

Faraday désignait par *ion* — sans associer à ce mot comme on le fait actuellement aucune idée atomiste — les produits de décomposition d'une solution conductrice par le courant électrique (phénomène d'électrolyse). Mais la notion d'ion a évolué dans la suite. On constate en effet que les quelques groupes bien définis de composés chimiques — acides, bases et sels —, qui subissent la décomposition électrolytique, ne possèdent cette propriété qu'à l'état liquide, à haute température, ou en solution aqueuse. Ainsi, un mélange d'acide sulfurique chimiquement pur avec de l'eau distillée constitue une solution fortement conductrice, alors que, pris séparément, chacun de ces deux corps oppose une résistance considérable au passage du courant. Malgré son importance, cette anomalie, qui montre que le simple mélange de deux corps entraîne d'importantes modifications dans leur structure moléculaire, n'attira pas tout d'abord l'attention des cher-

(1) On trouvera des renseignements complémentaires sur cette question dans Auguste HOLLARD, *La théorie des ions et l'électrolyse*, 2^e édition (Gauthier-Villars, Paris, 1912).

cheurs. On ne comprit le sens de ce phénomène qu'après que Arrhenius eut développé — à partir de bases tout à fait différentes — sa théorie de la dissociation suivant laquelle, dans toute solution électrolytique, une partie des molécules du corps dissous (acide sulfurique, potasse, sulfate de cuivre, etc.) se dissocie en deux fractions — atomes ou groupes d'atomes — porteur chacune d'une charge électrique opposée, cette dissociation étant concomitante de la dissolution.

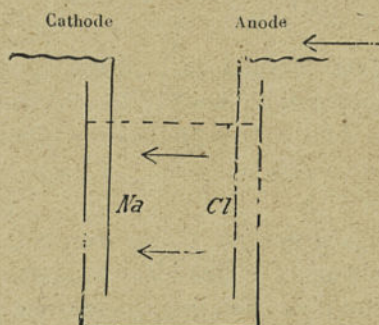


Fig. 7. — Électrolyse du sel marin.

L'électrolyse (fig. 7) s'explique alors de la manière suivante : le courant électrique ou plus exactement la différence de potentiel ne produirait nullement la décomposition des molécules de l'électrolyte, son action se borne à diriger les particules électrisées vers les électrodes ⁽¹⁾ où elles abandonnent leurs charges en repassant ainsi à l'état d'atomes ou de groupe d'atomes que l'on recueille alors soit à l'état de molécules, soit sous forme du produit d'une réaction secondaire avec l'électrolyte, l'eau ou la substance des électrodes. On appelle actuellement ion ces particules chargées d'électricité.

La théorie de la dissociation explique et permet même de

(1) On appelle *électrodes* les lames métalliques qui amènent le courant. On distingue la cathode, ou électrode de sortie (chargée négativement), et l'anode, ou électrode d'entrée (chargée positivement).

déterminer quantitativement la plupart des phénomènes physico-chimiques. Elle ne souffre jusqu'à présent d'aucune exception et est actuellement admise par tous les savants. Elle s'est encore enrichie, dans ces dernières années, de nouvelles acquisitions grâce au développement des aperçus originaux de Werner. L'idée que des atomes de chlore et de sodium nagent librement dans une solution de chlorure de sodium sans manifester leurs réactions caractéristiques se présente à première vue comme assez étrange, mais il faut se représenter l'ion comme un « composé », résultant de la

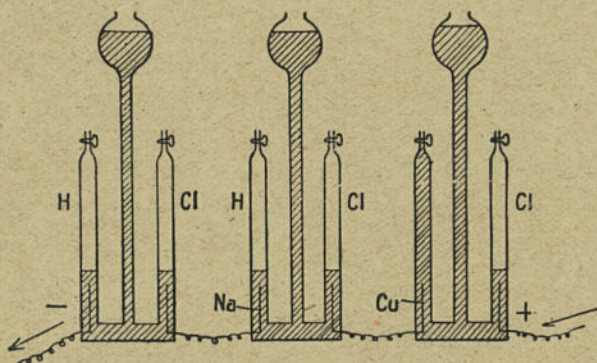


Fig. 8. — Loi de Faraday.

combinaison d'une charge électrique avec un atome neutre et ne possédant plus par conséquent les propriétés caractéristiques de ses composants.

La charge d'un ion peut se calculer facilement à l'aide de la loi fondamentale de l'électrolyse découverte par Faraday.

Dans l'électrolyse, le nombre d'ions d'une espèce déterminée qui se déposent sur une électrode est proportionnel à l'intensité du courant et à la durée de l'électrolyse — c'est-à-dire à la charge électrique —, mais est indépendante de la nature chimique de l'électrolyte dont sont issus ces ions.

Exprimé plus suggestivement : Si nous faisons passer la

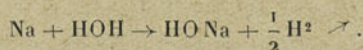
même charge dans trois appareils (en les plaçant en série, c'est-à-dire l'un à la suite de l'autre), le premier contenant de l'acide chlorhydrique (ClH), le second du chlorure de sodium (ClNa) et le troisième du chlorure cuivrique (Cl²Cu), il se dégagera aux trois anodes exactement la même quantité de chlore (*fig. 8*).

Il se dégage encore le même nombre d'atomes d'hydrogène ⁽¹⁾ aux cathodes des appareils I et II (même volume d'hydrogène que celui du chlore, loi d'Avogadro). Mais la masse de cuivre déposée sur la troisième cathode ne correspond qu'à la moitié de ce nombre d'atomes (en effet, les masses d'hydrogène, de sodium et de cuivre libérées sont dans les rapports de $1 : 23 : \frac{63,6}{2}$; 1, 23 et 63,6 étant respectivement les masses atomiques de ces trois éléments). Comme le passage du courant à travers l'électrolyte s'effectue uniquement par le déplacement d'ions (courant de convection) et que le passage d'une même charge s'accompagne toujours de la libération d'un même nombre d'atomes de chlore, d'hydrogène ou de sodium, chacun de ces atomes univalents est lié à une charge égale. L'atome de cuivre, par contre, porte une charge double de celle-ci, puisque le passage d'une même charge est accompagné de la neutralisation de deux fois moins d'atomes de cuivre que d'atomes univalents.

D'où une nouvelle façon d'exprimer la loi de Faraday :

Chaque ion univalent (H⁺, Na⁺, Cl⁻, ...) porte toujours la même charge électrique; chaque ion bivalent (Cu⁺⁺, ...), une charge double de celle de l'ion univalent.

(1) Chaque atome d'hydrogène du deuxième appareil correspond à un atome de sodium libéré, lequel réagit sur l'eau suivant



Il existe, par conséquent, une quantité d'électricité particulière aux ions d'un électrolyte. Helmholtz la dénomma : *quantité élémentaire d'électricité*. C'est cette même quantité que nous avons déjà rencontrée dans les phénomènes d'ionisation (Chap. II, § 3).

Helmholtz considérait déjà cette charge comme une espèce d'atome d'électricité; l'ion serait alors le résultat d'une combinaison « chimique » d'un atome d'électricité avec un atome de matière. Jusqu'à nouvel ordre, nous ne faisons aucune distinction essentielle entre la charge positive (+) et la charge négative (—).

C'est à ce stade que se maintint la théorie de la dissociation pendant une trentaine d'années. L'électrochimie, à qui elle avait servi de base, acquit bien vite un développement considérable, tant au point de vue théorique que technique, mais cette étude resta nettement isolée dans le domaine de l'électricité, ainsi qu'on peut s'en rendre compte en feuilletant un livre de physique de cette époque (antérieur à 1900).

2. Développement de la théorie des ions. — Les conceptions actuelles du mécanisme des phénomènes électriques ont été acquises grâce à une extension judicieuse de la théorie des électrolytes à n'importe quelle substance et plus spécialement aux gaz.

Les phénomènes bizarres et variés — étincelle, arc, luminescence, fluorescence des parois de l'ampoule, etc. — qui accompagnent la décharge de l'électricité à travers un gaz, éveillèrent de bonne heure la curiosité des chercheurs; mais, malgré leurs études nombreuses, la nature de ces phénomènes resta entourée de mystère, même après que l'analyse spectrale eut décelé des particules incandescentes du gaz et du métal des électrodes, dans la source lumineuse. Comme on ne pouvait admettre que cette émission lumineuse fût provoquée par la chaleur dégagée par le passage du courant, car la tempé-

rature du gaz d'un tube de Geissler reste toujours bien en dessous de son point d'incandescence, on se borna à qualifier ces phénomènes d'électroluminescence, pour les distinguer des phénomènes connus d'émission purement thermique.

Cette énigme s'éclaircit en transposant dans ce domaine les nouvelles notions fournies par la théorie des ions. La nouvelle manière d'envisager les faits s'est montrée des plus fécondes, au point qu'elle fit jouer aux gaz un rôle très efficace en faveur de la théorie atomique au début de ce siècle. Actuellement, nous sommes tellement familiarisés avec ces théories que l'extrême réserve — sous l'influence de Mach et d'Ostwald — avec laquelle l'hypothèse ionique a été introduite dans l'étude des gaz, nous paraît presque ridicule (1).

Grâce à cette nouvelle manière d'envisager les faits, on a pu poursuivre avec fruit l'étude des différents rayonnements : rayons cathodiques, rayons canaux, rayons X, auxquels il faut joindre les rayonnements des corps radioactifs, que Curie et Becquerel venaient de découvrir, et il en est résulté un jour nouveau sur la structure de la matière.

3. Les rayons cathodiques. L'électron. — Les rayons cathodiques furent découverts par Hittorf en 1869. Ils prennent naissance dans les ampoules à décharge électrique, lorsque le vide est poussé en dessous de 0,002 mm de mercure, et se présentent sous forme d'un faisceau émis normalement par la cathode, indépendamment de la position de l'anode. En frappant le verre, les rayons cathodiques provoquent une vive fluorescence verte; l'ombre portée par un écran interposé sur le passage des rayons permet de prouver la propagation rectiligne de ceux-ci (*fig. 9*). Ces rayons transportent une grande énergie, capable de produire l'incan-

(1) Cf. la préface du Livre *Die Electricität in Gasen* de J. STARK, Leipzig (1902).

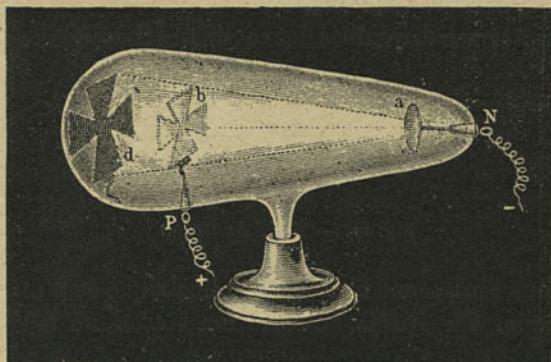


Fig. 9. — Propagation rectiligne des rayons cathodiques.



Fig. 10. — Dégagement de chaleur par les rayons cathodiques.

descence d'une lame de platine placée au centre d'une cathode sphérique (*fig. 10*).

Propriétés remarquables des rayons cathodiques : ils sont

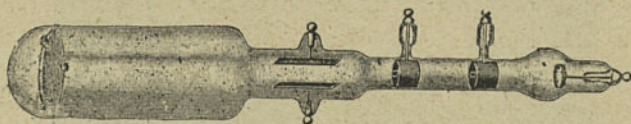


Fig. 11. — Tube de Braun.

déviés sous l'influence d'un champ électrique et d'un champ magnétique. On étudie la déviation électrique à l'aide de

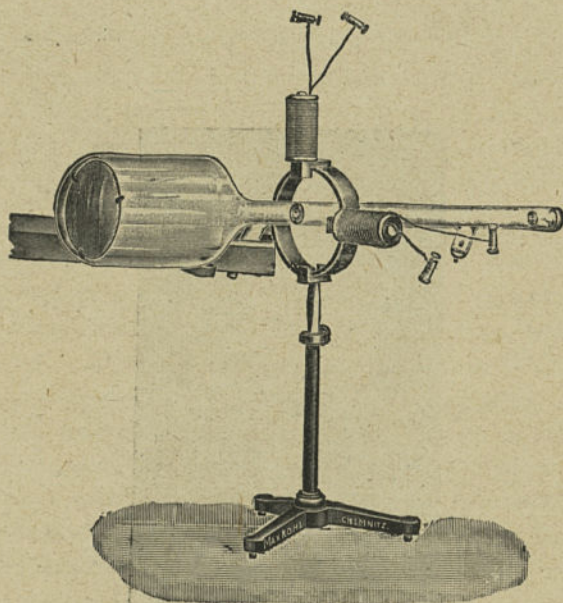


Fig. 12. — Tube de Braun-avec champ magnétique.

tubes de Braun (*fig. 11*) où les rayons, après avoir passé entre les deux plateaux d'un condensateur, viennent frapper un écran dont ils excitent la fluorescence. Si l'on charge les

armatures, on constate une déviation des rayons cathodiques vers le plateau positif. D'autre part, si l'on place cette ampoule entre les pôles d'un aimant de manière que les lignes de force du champ magnétique soient perpendiculaires à la direction des rayons cathodiques, la déviation s'effectue dans un plan perpendiculaire aux deux premiers (sur la figure 12, cette déviation se fera dans le plan vertical), comme serait courbé un filament métallique par-

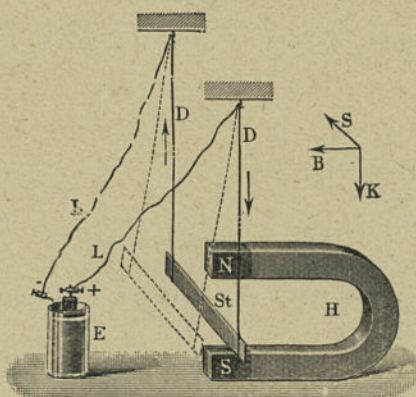


Fig. 13. — Déplacement d'un conducteur dans un champ magnétique.

couru par un courant arrivant à la cathode et fixé par un bout à celle-ci (fig. 13).

Tout se passe comme si les rayons cathodiques étaient constitués de particules électrisées négativement, animées d'une grande vitesse. Cette hypothèse fut vérifiée expérimentalement par Perrin qui capta un pinceau de ces rayons dans un cylindre de Faraday isolé de tout champ électrique par une enceinte métallique; l'électroscope relié au cylindre se charge négativement (fig. 14).

La détermination de la nature des particules — un des problèmes les plus importants de la physique moderne — s'effectue par la mesure des deux déviations. En effet, l'im-

portance de ces déviations dépend : 1^o de l'intensité des champs; 2^o de la charge e des particules; 3^o de la masse μ de celles-ci, et 4^o de leur vitesse de translation v . Si ces mesures ont lieu dans un champ magnétique ou électrique dont l'intensité est connue, on possédera ainsi deux séries de relations entre les trois inconnues e , μ , et v . L'analyse mathématique de ce phénomène ⁽¹⁾ prouve que les deux premières valeurs e et μ se présentent dans les deux systèmes d'équations sous forme du quotient $\frac{e}{\mu}$, de sorte que la résolution de ces équations donne d'une part la

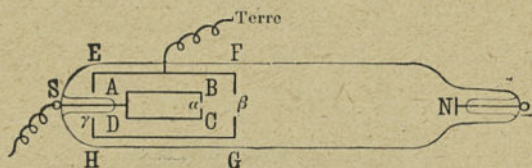


Fig. 14. — Charge négative des rayons cathodiques.

vitesse v et d'autre part uniquement le quotient de la charge e par la masse μ d'une particule. On trouve pour v des vitesses variant de $\frac{1}{10}$ à $\frac{1}{3}$ de la vitesse de la lumière (300 000 km : sec) suivant la tension utilisée. Le quotient $\frac{e}{\mu}$ par contre conserve une valeur constante :

$$\frac{e}{\mu} = 1,769 \cdot 10^8 \text{ coul : g}$$

quelle que soit la vitesse de translation des particules, la nature de la cathode ou des gaz employés, etc.

Afin de comprendre la portée de ce résultat, il est nécessaire d'abord de se rendre clairement compte de ce que le

(1) Voir Chapitre VIII, § 4.

quotient $\frac{e}{\mu}$ représente, et de le comparer ensuite à d'autres données.

Le quotient $\frac{e}{\mu}$ représente la charge spécifique des particules, c'est-à-dire leur charge par unité de masse (charge de 1 g de particules). En effet si μ g de particules sont chargées de e coulombs, 1 g portera $\frac{e}{\mu}$ coulombs.

Comparons maintenant la valeur de ce quotient avec les résultats trouvés dans les expériences d'électrolyse. Nous savons que le passage d'un courant d'un ampère pendant une seconde — ce qui représente une charge égale à un coulomb — libère 0,0001036 g d'hydrogène; pour libérer 1 g d'hydrogène, il faudra $\frac{1 \text{ coulomb}}{0,0001036} = 96\,500$ coulombs, nombre qui représente la charge spécifique $\frac{e}{m_H}$ des cations hydrogène, puisque c'est la charge portée par 1 g d'hydrogène. La charge spécifique des électrons est 1830 fois plus grande que celle-ci. Comme, d'autre part, les expériences de J.-J. Thomson sur l'ionisation des gouttelettes par les rayons cathodiques ont prouvé avec quasi-certitude que *la charge d'une particule cathodique est égale à celle d'un ion univalent* — et vaut donc la charge élémentaire d'électricité ε —, la différence entre les deux quotients ne peut provenir que d'une différence de numérateur. La masse μ d'une particule cathodique ne vaut par conséquent que $\frac{1}{1830}$ de la masse m_H d'un atome d'hydrogène, soit $8,994 \cdot 10^{-28}$ g. Cette particule minuscule, appelée par Stoney l'*électron*, dont la masse et la charge sont constantes quelle que soit la nature de la cathode dont elle émane, est considérée à juste titre comme un constituant universel de la matière.

4. Rayons canaux. Rayons anodiques. Rayons photo-électriques. — Dès que fut reconnue la nature électrique

des rayons cathodiques, les physiciens s'appliquèrent à trouver un rayonnement positif équivalent. Goldstein découvrit, en 1886, des rayons qui présentaient les propriétés prévues en se servant d'un tube de Geissler avec une cathode percée de trous. Dans ces conditions, on observe, à l'extrémité opposée à celle où se trouve l'anode, une lueur rose (si le tube contient des traces d'air) émise par les trous de la



Fig. 15. — Tube à rayons canaux.

A droite, (flèches) = rayons cathodiques.

A gauche, (pinces) = rayons canaux.

cathode et déviable par de puissants champs magnétique ou électrique (*fig. 15*).

La charge spécifique $\frac{e}{m}$ des particules constituant le rayonnement, que fixe l'analyse des déviations, atteint au maximum le nombre de Faraday $\frac{e}{m_H} = 96500$ coulombs, *tout comme avec les ions ordinaires*. Ces particules ne sont donc pas des résidus positifs d'électron, mais bien des atomes ou des groupes d'atomes chargés d'une ou plusieurs charges élémentaires positives, qui peuvent subir peu après une neutralisation et même se charger négativement. De sorte que l'on rencontre dans ces rayons des particules : H^+ , H^{2+} , H^{3++} , O^- , H^2O^+ , CO^{2-} , ..., dont la vitesse varie de 0,001 à 0,01 c (c étant la vitesse de la lumière).

La formation de ces *rayons canaux* s'explique comme suit : sous le choc des électrons, les molécules de gaz se trouvant devant la cathode s'ionisent positivement; elles sont alors violemment attirées par la charge négative de la

cathode et se dirigent vers celle-ci avec une grande vitesse. Si la trajectoire d'un tel ion aboutit à un trou de la cathode, en vertu de sa vitesse acquise, l'ion le traverse et continue sa route en arrière de la cathode, où le champ électrique est beaucoup plus faible, jusqu'à sa rencontre avec la paroi du tube.

D'autres rayonnements positifs et négatifs ont encore été isolés :

Les *rayons anodiques* issus d'une anode recouverte de certains sels (de métaux légers) et légèrement chauffée. Ils se manifestent, dès que la température convenable est atteinte, par une brusque luminescence (Gehrcke et Reichenheim). Ces rayons sont formés d'ions métalliques : K^+ , Ca^{++} , ..., animés d'une grande vitesse.

Les rayons photo-électriques qui se forment — sans aucune source d'électricité — quand une surface métallique polie est frappée par des rayons lumineux de courte longueur d'onde (rayons ultraviolets). L'observation de ce phénomène remonte à 1888; à cette époque Hallwachs avait déjà constaté qu'un électroscope chargé négativement et relié à une lame de métal (zinc) se décharge lorsqu'on éclaire la lame avec de la lumière ultraviolette. L'alliage sodium-potassium est particulièrement propice à ces études photo-électriques. Si l'on fond un tel alliage dans une ampoule à vide qui contient, au-dessus du liquide, une électrode reliée à un électroscope, on constate que celui-ci se charge positivement dès qu'on éclaire l'ampoule. Les rayons émis par la surface du métal sont des rayons cathodiques lents (vitesse maximum $\frac{1}{300} c$). La vitesse des électrons ne dépend nullement de l'intensité de la lumière, mais de sa longueur d'onde ou, ce qui revient au même, de sa fréquence ν , c'est-à-dire du nombre de périodes par seconde; l'énergie de l'électron est proportionnelle à cette fréquence ($\mathcal{E} = h\nu$, Einstein),

fait très important qui sert de base à la théorie des quanta de Planck (voir Chap. IV, § 4).

5. **Rayonnement des corps radioactifs** ⁽¹⁾. — Quoique la radioactivité fasse l'objet de développements spéciaux (Chap. VII, § 1), il est nécessaire d'en donner ici un court aperçu, afin de faire ressortir le parallélisme frappant qui existe entre le rayonnement radioactif et les rayonnements que nous venons d'étudier.

Les corps radioactifs (uranium, radium, mésothorium, etc.)



Fig. 16. — Rayonnement du radium.

émettent un rayonnement complexe qui se laisse pourtant séparer, sous l'influence d'un champ magnétique, en trois faisceaux : les rayons α , légèrement déviés dans un sens, les rayons β fortement déviés en sens inverse et les rayons γ ne subissant aucune déviation (fig. 16). Les rayons γ se présentent comme identiques aux rayons X (voir Chap. VI); les rayons α sont analogues aux rayons canaux et aux rayons anodiques, les rayons β aux rayons cathodiques. Les rayons α sont donc formés de particules matérielles électrisées (ions); les rayons β d'un flux d'électrons. Toutefois les vitesses de translation sont sensiblement plus grandes que celles des

(1) Cf. F. SODDY, *Le Radium* (traduction Lepape) (Alcan, Paris, 1919).

rayonnements qui constituent les décharges électriques. Ainsi, les particules α du radium sont animées d'une vitesse de $1,5 \cdot 10^9$ cm : s, soit $\frac{1}{20} c$; la vitesse des rayons β atteint jusqu'à $\frac{13}{14} c$, alors que les rayons canaux et les rayons cathodiques les plus rapides se propagent respectivement à une vitesse de $\frac{1}{300} c$ et $\frac{1}{3} c$.

La charge spécifique $\frac{e}{m}$ des particules α vaut exactement la moitié du nombre de Faraday $\frac{e}{m_{\text{H}}}$. D'autre part, les expériences de Rutherford et Regener, décrites précédemment (Chap. II, § 3), ont prouvé que chaque particule α porte une charge $+ 2\varepsilon$. Par conséquent, la masse de ces particules doit être quatre fois plus grande que celle d'un atome d'hydrogène

$\left(\frac{2\varepsilon}{m} = \frac{\varepsilon}{m_{\text{H}}}, \text{ d'où } m = 4 m_{\text{H}} \right)$. Comme le dégagement de l'hélium par les corps radioactifs est un fait prouvé expérimentalement et que, d'autre part, la masse atomique de cet élément est justement 4, les particules α ne peuvent être que des atomes d'hélium porteurs de deux charges élémentaires (He^{++}). Nous verrons, par la suite, l'importante répercussion que cette constatation a provoquée dans le domaine de la chimie.

L'étude des rayons β aboutit à des résultats non moins importants. La charge spécifique des particules les plus lentes a la même valeur que celle des rayons cathodiques $\left(\frac{e}{\mu} = 1,8 \cdot 10^8 \text{ coul} : g \right)$. Mais, lorsque leur vitesse croît, la valeur du quotient diminue rapidement ainsi qu'en rend compte le tableau suivant :

Vitesse rapportée à celle de la lumière.	$\frac{e}{\mu}$ en 10^8 coulombs : g.
0,33.....	1,8
0,5.....	1,8
0,79.....	1,31
0,83.....	1,17
0,86.....	0,97
0,91.....	0,77
0,94.....	0,63

Nous devons à l'explication de ce simple fait un des progrès les plus importants réalisé dans le domaine de la physique.

6. **La masse électromagnétique.** — Tout corps offre une certaine résistance aux forces qui le sollicitent au mouvement. L'expérience journalière nous montre que cette résistance varie d'un corps à l'autre et conduit à attribuer à chaque corps un coefficient caractéristique : sa masse. On se sert, pour mesurer cette grandeur, d'une masse de référence : l'inertie de 1 cm³ d'eau à 4°C., dont on pose par convention la masse égale à 1 g. On mesure alors la masse d'un corps en comparant les accélérations que produisent deux forces égales, appliquées au corps dont on veut déterminer la masse et à la masse de référence. Si l'accélération communiquée dans le premier cas est M fois plus petite que dans le second, on dit que l'inertie du corps est M fois plus grande que celle de 1 g ou, ce qui revient au même, que sa masse vaut M grammes.

En mécanique, on démontre que, pour faire passer un corps de l'état de repos à la vitesse v , il faut dépenser une certaine quantité de travail (énergie), égale au demi-produit de la masse par le carré de la vitesse ($\mathcal{E} = \frac{1}{2} M v^2$). Comme l'énergie dépensée dépend de la masse du corps, sa valeur peut servir à mesurer la masse. L'unité d'énergie, l'erg, est

*erg = dans ergon action (énergie)
en ars artes moyen (inertie)*

égale au double de l'énergie nécessaire pour communiquer à 1 g d'eau une vitesse de 1 cm : s.

Jusque dans ces dernières années, on était certain que la masse représentait un coefficient de quantité de matière. J.-J. Thomson, le premier (1881), attira l'attention sur la possibilité d'une augmentation de masse par électrisation. En effet, quand une charge e se déplace à la vitesse v , elle se comporte comme un courant (courant de convection analogue à celui qui traverse un électrolyte) d'intensité $e.v$ ⁽¹⁾ et engendre de ce

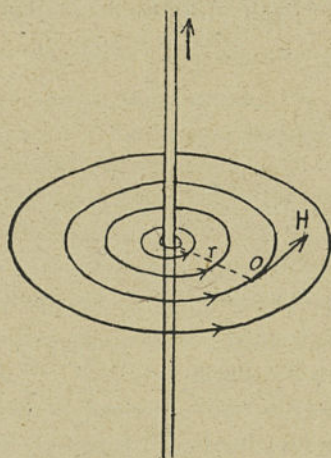


Fig. 17. — Champ magnétique d'un courant rectiligne vertical.

fait un champ magnétique circulaire dont les lignes de force entourent la trajectoire (fig. 17). La formation d'un champ magnétique par le déplacement d'une charge électrostatique a d'ailleurs été prouvée expérimentalement par Röntgen, Rowland, Eichenwald, etc. Mais un champ magnétique correspond à la présence d'une certaine quantité d'énergie potentielle, énergie qu'il faut lui fournir lors de sa formation. Pour

(1) En unités électrostatiques, laquelle vaut $\frac{1}{3 \cdot 10^9}$ ampère.

communiquer à une sphère électrisée de masse M une vitesse v , il faudra dépenser outre l'énergie $\frac{1}{2} Mv^2$ correspondant à son énergie cinétique un supplément d'énergie pour la formation du champ magnétique que le déplacement de la sphère engendre. La création de ce champ oppose une résistance au déplacement et accroît l'inertie de la sphère; un corps aura par conséquent une masse apparente plus forte, lorsqu'il est chargé d'électricité qu'à l'état neutre.

L'énergie potentielle d'un champ magnétique engendrée par une sphère de masse μ , de rayon a , chargée d'une quantité e d'électricité et animée d'une vitesse v vaut $\frac{1}{3} \frac{e^2 v^2}{ac^2}$ (1); l'énergie totale à communiquer à une telle sphère pour l'amener à cette vitesse sera

$$\frac{1}{2} \mu v^2 + \frac{1}{3} \frac{e^2 v^2}{ac^2} = \frac{1}{2} v^2 \left(\mu + \frac{2}{3} \frac{e^2}{ac^2} \right).$$

Le terme $\frac{2}{3} \frac{e^2}{ac^2}$ représente l'augmentation de masse apparente. Cette formule n'est exacte que pour les faibles vitesses. — petites vis-à-vis de celle de la lumière —; si les vitesses sont plus considérables, la masse dépend de la vitesse. C'est ici qu'interviennent les théories d'Einstein, qui expliquent la diminution du quotient $\frac{e}{\mu}$, dont nous avons parlé à la fin du paragraphe précédent.

On est alors en droit de se demander s'il n'est pas possible à une charge électrique, dépourvue de tout support matériel, de présenter pourtant à l'état de mouvement, par suite des phénomènes électromagnétiques, tous les caractères d'une masse pondérable. Et, poussant ce raisonnement plus avant, si toute la masse d'un corps ne serait elle-même qu'une simple manifestation de ces phénomènes électromagnétiques;

(1) Voir Chapitre VII, § 5.

si, en réalité, ce que nous considérons comme matière ne se résout pas en un système de charges électriques en mouvement. La solution affirmative de ce problème conduirait à une unification plus grande de la physique, puisqu'elle permettrait de rattacher la gravitation, qui formait un chapitre isolé, à l'électromagnétisme.

Dans l'état actuel de nos connaissances, tout ce que nous pouvons affirmer, c'est que la masse de l'électron est en majeure partie ⁽¹⁾ d'origine électromagnétique. L'expression $\frac{2}{3} \frac{e^2}{ac^2}$ permet alors, connaissant la masse de l'électron

($\mu = \frac{1}{1830} m_H$), d'évaluer son rayon a ; celui-ci est de l'ordre de grandeur du trillionième de millimètre ⁽²⁾. Si nous comparons cette donnée avec la valeur du rayon d'un atome (fourni par la théorie cinétique) qui est de l'ordre du dix-millionième de millimètre, nous constatons que ces rayons sont dans le rapport de 1 : 100 000. Le rapport d'un électron à un atome est comparable au rapport d'un grain de sable à une montagne, et l'on comprend ainsi davantage que le premier puisse être un composant universel des autres.

⁽¹⁾ On consultera le rapport de Lorentz dans *Atomes et électrons* (Paris, 1923).

⁽²⁾ En supposant toute la charge e répartie uniformément sur la surface de la sphère. Si, au contraire, la charge remplit complètement la sphère, le rayon vaudra les $\frac{6}{5}$ de la valeur calculée précédemment.



IV.

ÉMISSION ET ABSORPTION DE LA LUMIÈRE.

1. **La nature de la lumière.** — Aussi paradoxal que cela paraisse, l'étude de la lumière, dont la nature était considérée jusqu'ici comme essentiellement différente de celle de la matière, nous a livré de nouveaux aperçus sur le monde atomique.

Depuis les expériences de Fresnel (1820), la nature ondulatoire de ce phénomène ne laissa plus de doute pour personne. Et, de fait, la lumière présente avec d'autres phénomènes périodiques, tel que le son, de nombreuses analogies. Elle se distingue pourtant par son mode de transmission, qui s'effectue à travers les espaces interstellaires où ne se trouve aucune matière, et par sa prodigieuse vitesse qui dépasse de loin celles que réalisent les mobiles terrestres et même stellaires, les plus rapides ($c = 300\,000$ km : sec ou $3 \cdot 10^{10}$ cm : sec).

Comme tout phénomène ondulatoire, la lumière se caractérise par une longueur d'onde ou, ce qui revient au même, par une fréquence (1). Notre œil distingue les différences de fréquence sous forme de couleurs; il n'est sensible qu'aux

(1) La longueur d'onde λ est la plus petite distance qui sépare deux points animés du même mouvement vibratoire; la fréquence ν est le nombre d'oscillations effectuées pendant une seconde. Ces deux données sont fonction l'une de l'autre et reliées par la relation $\nu = \frac{c}{\lambda}$.

rayons dont les fréquences sont comprises entre 400 trillions (rayons rouges) et 800 trillions (rayons violets) de vibrations par seconde (longueur d'onde variant entre 0,000760 mm et 0,000380 mm); ce qui représente, en terme d'acoustique, un intervalle d'une octave ⁽¹⁾. Au delà de ces limites, les rayons lumineux ne sont plus directement perceptibles, mais l'existence d'une lumière « noire » n'en est pas moins réelle pour cela. Effectivement, en séparant par fréquence croissante, à l'aide d'un prisme, les divers rayons qui constituent la lumière blanche, on constate, sur le spectre de dispersion, la présence d'énergie rayonnée au delà des radiations rouges et violettes qui délimitent la zone visible. Les rayons ultraviolets impressionnent les plaques photographiques et excitent la fluorescence; on se sert de ces propriétés pour étudier des rayons dont la longueur d'onde ne dépasse pas 0,000202 mm. De l'autre côté du spectre visible s'étend la zone des rayons infrarouges dont la présence est décelée, comme celle de n'importe quelle énergie rayonnante, par l'échauffement qui accompagne leur absorption. On se sert à cet effet de thermomètres ultra-sensibles, décelant une élévation d'un millionième de degré centésimal, basé sur les modifications de la résistance électrique (bolomètre) ou la création d'une tension électrique (couple thermo-électrique). A l'aide de tels appareils, on poursuit l'étude du spectre jusqu'à des rayons de 0,343 mm de longueur d'onde. On a ainsi identifié une série de radiations dont les fréquences s'étendent sur un intervalle de 14 octaves.

Reste à savoir au sein de quel milieu ces ondes lumineuses se propagent. C'est pour résoudre ce problème qu'Huygens imagina l'éther : milieu hypothétique impondérable, incompressible, parfaitement élastique et n'offrant aucune résistance de frottement, qui imbiberait tout l'univers et dont

(1) Une octave est l'intervalle qui sépare deux sons dont les fréquences sont dans le rapport de 2 : 1.

les vibrations exciteraient en notre rétine une impression de lumière. Les propriétés contradictoires de ce milieu provoquèrent de violentes critiques; aussi abandonna-t-on l'hypothèse de l'éther, dès que les travaux de Maxwell et de Hertz (1860-1880) fournirent, par la théorie électromagnétique de la lumière, une autre solution de la question. Les oscillations lumineuses ne sont pas la conséquence de la vibration d'un milieu élastique; leur caractère ondulatoire provient de la variation périodique de deux champs perpendiculaires, l'un électrique, l'autre magnétique. Depuis la découverte de la radiotélégraphie, la notion d'onde électromagnétique s'est popularisée, mais, à l'époque de Maxwell, l'existence de telles ondes appartenait encore au domaine des pures hypothèses. Maxwell avait calculé à partir de données électromagnétiques que la vitesse de propagation d'une onde électromagnétique devait égaler celle de la lumière. Et effectivement, 20 ans plus tard, Hertz montra expérimentalement qu'il en était bien ainsi. C'est cette analogie qui inspira à Maxwell la théorie suivant laquelle la lumière n'est qu'une manifestation particulière d'oscillations électromagnétiques.

Les expériences de Hertz prouvèrent que l'analogie entre les ondes électromagnétiques et la lumière s'étend à toutes leurs propriétés. Les ondes hertziennes ne se distinguent de la lumière que par leurs longueurs d'onde (beaucoup plus considérables) qui varient de quelques centimètres à plusieurs centaines de mètres. La limite inférieure a d'ailleurs été reculée dans ces dernières années jusqu'à $\lambda = 2$ mm; il ne subsiste plus qu'un intervalle de deux octaves et demie entre ces ondes électromagnétiques et les plus longs rayons infrarouges étudiés ($\lambda = 0,343$ mm). Le diagramme ci-contre (fig. 18) donne un aperçu de nos connaissances dans le domaine des ondes électromagnétiques. A l'extrême droite se trouvent indiqués les rayons X, ondes électromagnétiques à très grande fréquence, que nous étudierons ultérieurement.

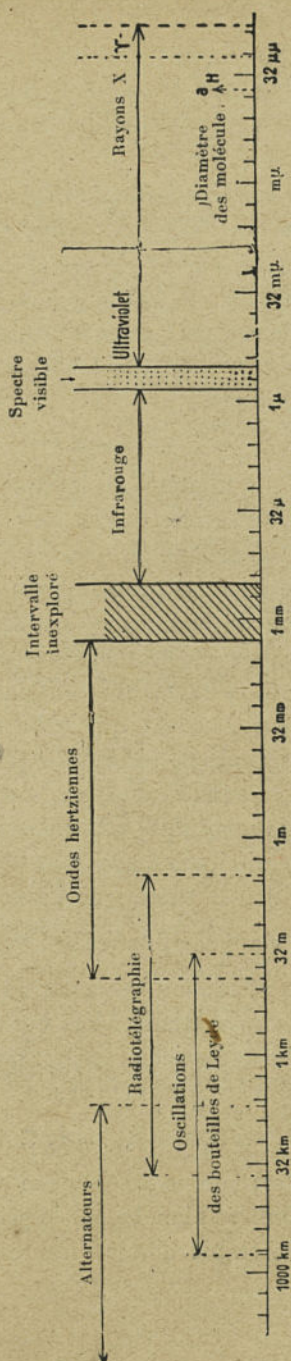


Fig. 18. — Longueurs d'onde des radiations électromagnétiques.
(L'échelle des longueurs est logarithmique.)

La disparition de la petite lacune n'est plus qu'une question de temps, car la continuité de ces ondes ne fait plus l'ombre d'un doute.

Sans nous attarder sur la question de savoir si le rétablissement de l'hypothèse de l'éther ne serait pas nécessaire à l'explication de la gravitation — question qui relève de la théorie de la relativité —, bornons-nous à retenir que la lumière est un phénomène électromagnétique et tâchons d'extraire de cette observation des renseignements concernant la structure atomique.

2. **Relations entre la lumière et la matière.** — Toute émission lumineuse est produite par un corps matériel. Quel est alors, au sein de la matière, le mécanisme qui engendre de tels champs oscillants ? Le problème est intimement lié à celui de l'absorption de la lumière, car le processus par lequel l'énergie d'une onde électromagnétique se transforme en chaleur (c'est-à-dire en un mouvement moléculaire) doit être le même (en sens inverse) que celui qui transforme en énergie rayonnante l'énergie calorifique d'un corps incandescent. La lumière qui pénètre dans un corps ne subit pas toujours une absorption notable; elle peut continuer à se propager au sein de celui-ci, mais avec une vitesse de propagation c_1 plus petite que la vitesse de propagation dans le vide c . Le rapport $\frac{c}{c_1}$ s'appelle l'*indice de réfraction*, il détermine la grandeur de la réfraction subie par un rayon passant du vide dans le corps en question. Alors que la vitesse c est la même pour toute les radiations lumineuses, la vitesse de propagation c_1 de la lumière à travers la matière et, par conséquent, l'indice de réfraction $\frac{c}{c_1}$ dépendent de la longueur d'onde des rayons. C'est sur ce phénomène qu'est basée la décomposition de la lumière blanche par le prisme : les différents rayons dont l'ensemble donne l'impression du blanc

sont plus ou moins déviés et s'étalent en un spectre de dispersion.

Pour expliquer cette *dispersion*, question que l'ancienne théorie de la lumière n'avait pas pu élucider, il convient de nous reporter à un phénomène assez courant en acoustique : la résonance. Un diapason, une corde tendue, un tuyau sonore, etc. possèdent une période propre, ils émettent par vibration un son bien déterminé. Inversement, quand un tel instrument est frappé par des ondes dont la longueur correspond à sa période propre, il entre en vibration. C'est sur ce principe que fonctionnent les orgues : chaque tuyau sélectionne, dans l'ensemble des vibrations provenant du passage de l'air par une mince ouverture, l'onde qui correspond à sa période et renforce celle-ci en se mettant à vibrer.

Les générateurs d'ondes électromagnétiques contenus dans la matière ne pourraient-ils pas également se comporter comme des « résonateurs » et absorber par suite les rayons dont les longueurs d'onde sont égales à celles qu'ils émettent ? S'il en était ainsi, un pinceau de lumière blanche ne contiendrait plus, après avoir traversé une substance, que les rayons dont les longueurs d'onde ne correspondent à aucun résonateur de cette substance, tous les autres ayant été totalement absorbés. Effectivement, l'analyse spectrale prouve qu'une telle absorption a lieu : après avoir traversé une substance, le spectre d'une lumière complexe n'est plus continu, mais offre un certain nombre de raies noires — les *raies d'absorption* — qui montrent que, dans une substance déterminée, il existe des résonateurs de diverses longueurs d'onde. Quant à l'énergie des ondes absorbées, elle provoque un mouvement de vibration des molécules qui se traduit par une élévation de température.

Les raies d'absorption ne sont pas nécessairement localisées dans la zone de lumière visible, elles peuvent se trouver uniquement dans le domaine de l'infrarouge ou de l'ultraviolet (*fig. 19*); dans ce cas, la lumière blanche traverse intégrale-

ment la substance qui apparaît incolore (verre, quartz, eau, etc.).

Ces mêmes résonateurs se comportent aux températures élevées comme des oscillateurs électromagnétiques et provoquent l'émission de la lumière. Il s'agit de savoir de quelle manière la température modifie le fonctionnement de ces mécanismes. Le phénomène prend la forme la plus simple dans les gaz par suite de l'indépendance de leurs molécules :

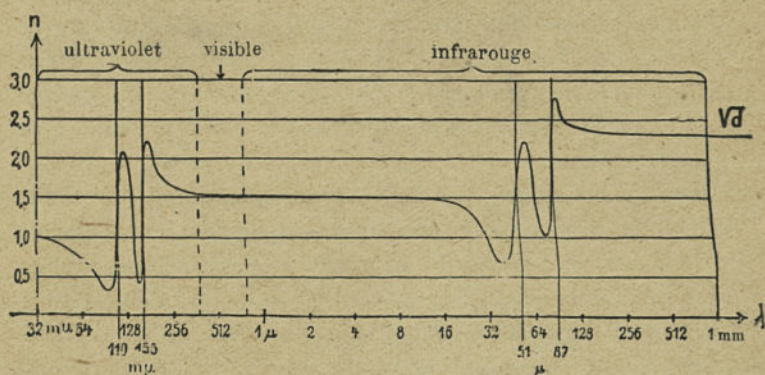


Fig. 19. — Courbe de dispersion du sel gemme.

ce sont exactement les mêmes fréquences qui interviennent dans l'émission et dans l'absorption; les gaz incandescents donneront par conséquent un *spectre de lignes* ne contenant que les rayons qu'ils absorbent à l'état non incandescent (*fig. 20*), tandis que la lumière émise par les solides ou les liquides incandescents contient — par suite des interactions moléculaires qui modifient à l'infini les périodes des oscillateurs —, des rayons de toutes les longueurs d'onde et forme ainsi un *spectre continu*.

Toute cette représentation est fondée sur la transposition de principes de la mécanique à la théorie électromagnétique de la lumière. Elle nécessite l'existence de résonateurs électromagnétiques, c'est-à-dire de systèmes capables de réagir

par vibration au choc d'ondes électromagnétiques. Parmi les nombreux systèmes possibles, le plus simple serait constitué par des charges électriques se mouvant suivant des trajectoires fermées — trajectoires elliptiques, ou circulaires comme cas particuliers — au sein de la molécule ou de l'atome. Nous savons qu'il existe de telles charges électriques au sein de toute matière : ce sont les électrons; il suffit de leur assigner un mouvement elliptique, mouvement que la théorie cinétique de la chaleur semble confirmer. Le

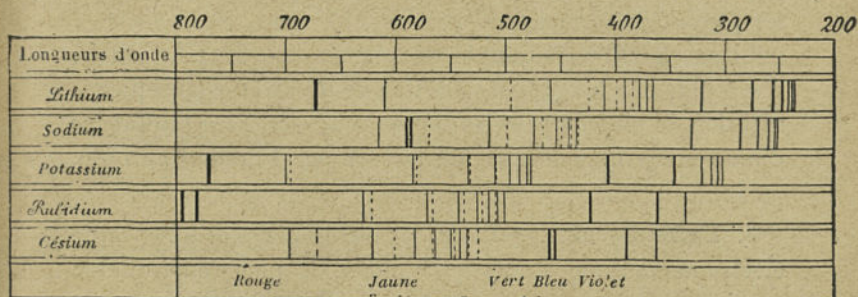


Fig. 20. — Spectre des métaux alcalins.

développement ultérieur de cette théorie émise par H.-A. Lorentz, le fondateur de la théorie électronique, l'a montrée particulièrement féconde. Elle permet non seulement de déterminer quantitativement les valeurs des déviations concomitantes de la dispersion, mais encore d'expliquer de nombreux faits connus depuis longtemps, dont la nature était restée énigmatique, et surtout de prévoir de nouveaux phénomènes dont l'existence a été contrôlée dans la suite par l'expérience.

Au point de vue qualitatif, cette théorie rend compte de l'augmentation de l'indice de réfraction pour des longueurs d'onde décroissantes (rouge → violet), dans les régions suffisamment éloignées de tout domaine d'absorption, et de la possibilité du phénomène inverse à l'intérieur de ces

domaines. Au point de vue quantitatif, elle démontre que la valeur de l'indice de réfraction des rayons de grandes longueurs d'onde doit tendre, après la dernière bande d'absorption, vers la racine carrée de la constante diélectrique d de la substance. Ce fait prévu déjà par Maxwell n'a pu être contrôlé expérimentalement qu'après que l'exploration du domaine de l'infrarouge eut été poussée suffisamment loin (*fig. 19*); il est d'une importance tout à fait capitale, car il montre bien la parfaite continuité qui règne, même au point de vue quantitatif, entre les propriétés optiques et les propriétés électriques.

Citons à titre d'exemple de phénomène dont la nature a été élucidée à l'aide de la théorie électromagnétique, la rotation du plan de polarisation de la lumière sous l'influence d'un champ magnétique, découvert par Faraday en 1849.

3. **L'effet Zeeman.** — Parmi les phénomènes que l'optique électromagnétique a mis en lumière, le plus remarquable consiste dans la décomposition des raies d'un spectre de

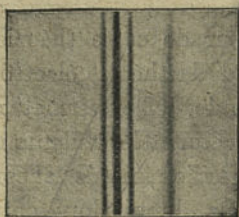


Fig. 21. — Effet Zeeman normal.

lignes sous l'influence d'un champ magnétique, décomposition que Lorentz avait prévue en 1895 et que son élève P. Zeeman observa un an plus tard. L'étude des rayons cathodiques nous a montré qu'un champ magnétique exerce sur toute particule électrique en mouvement une force dirigée perpendiculairement à sa direction de translation,

qui a pour effet de dévier la particule de sa trajectoire primitive. Si nous plaçons une source lumineuse dans un champ magnétique, les trajectoires que décrivent les électrons émetteurs d'ondes électromagnétiques subiront une modification qui aura sa répercussion sur la période du mouvement vibratoire. Le calcul démontre que cette modification dépend du sens de rotation de l'électron : une partie des oscillateurs acquiert ainsi une augmentation de fréquence, tandis qu'une autre partie subit une diminution égale de fréquence; enfin l'on démontre encore qu'une troisième partie ne subit aucune modification. Là où primitivement on observait dans le spectre de ligne une raie simple, on constatera maintenant la présence de trois raies équidistantes (*fig. 21*) (1).

La différence entre les fréquences des deux radiations extrêmes est une fonction simple du quotient $\frac{e}{\mu}$ relatif à l'électron oscillant et de l'intensité du champ magnétique (2). La parfaite concordance entre la valeur du quotient $\frac{e}{\mu}$ calculé par cette méthode et celle que fournit les rayons cathodiques

$$\left(\frac{e}{\mu} = 1,8 \cdot 10^8 \text{ coul} : \text{g} \right)$$

justifie pleinement toutes ces déductions de la physique théorique.

Mais, en réalité, les faits ne se présentent pas toujours avec autant de simplicité; aussi cette première forme de la théorie de l'émission lumineuse s'est-elle montrée insuffisante pour englober toutes les particularités des phénomènes. Actuelle-

(1) En réalité, on doit tenir compte, dans l'explication de ce phénomène, de l'état de polarisation de la lumière, question que nous ne pouvons étudier ici.

(2) Cf. Chapitre VIII, § 3.

ment, depuis la théorie de Bohr, nous en sommes arrivés à ne plus voir dans le mouvement circulaire des électrons l'origine de l'émission des ondes électromagnétiques.

4. **La théorie des quanta** (1). — La connaissance de la répartition de l'énergie rayonnée par les différentes fréquences du spectre de dispersion a une très grande importance. Cette étude ne peut être effectuée qu'à l'aide d'un corps émettant un spectre continu, c'est-à-dire d'un corps qui absorberait tous les rayons reçus. Un tel « *corps noir* » est sensiblement obtenu par le noir de fumée, mais on le réalise plus exactement au moyen d'une enceinte fermée à parois réfléchissantes, dans laquelle est aménagée latéralement une petite ouverture. Si l'on fait pénétrer un pinceau d'énergie rayonnante par cette ouverture, cette énergie finit, après de multiples réflexions, par être complètement absorbée par les parois. Inversement, si l'on porte cette enceinte à une température suffisamment élevée, l'ouverture émettra un rayonnement dont l'énergie est parfaitement mesurable.

L'expérience journalière montre que la répartition de l'énergie en fonction de la longueur d'onde dépend de la température, car un corps chauffé progressivement apparaît d'abord rouge sombre, puis rouge de plus en plus clair, jaune et finalement blanc : au début, le rayonnement est constitué principalement de rayons à grande longueur d'onde; mais au fur et à mesure que s'élève la température, l'émission la plus intense a lieu pour des rayons de longueur d'onde de plus en plus courte. Néanmoins, toutes les explications de la répartition basées sur la thermodynamique restèrent vaines. C'est alors que Planck attira l'attention sur le caractère

(1) Cf. LÉON BRILLOUIN, *La théorie des quanta* (Blanchard, Paris, 1923).

hypothétique d'une loi de la théorie cinétique admise implicitement : la loi de l'équipartition de l'énergie. Cette loi pose que l'énergie absorbée par un corps — et qui se transforme intégralement en mouvement des particules — se répartit également entre tous les degrés de liberté de ces particules. Il est difficile de se rendre compte de ce que l'on entend par degré de liberté d'un point matériel sans se servir de l'appareil mathématique. Le mouvement d'un corps dans l'espace est parfaitement déterminé quand on connaît le mouvement de sa projection sur trois axes perpendiculaires. Ces trois données *indépendantes* correspondent à trois degrés de liberté du corps. Indépendamment de ce mouvement de translation, un corps étendu peut encore prendre des mouvements de rotation : en particulier, une molécule (formée de deux atomes) peut tourner autour de deux axes perpendiculaires distincts, et, si elle se déplace en tournant sur elle-même, elle possédera $3 + 2 = 5$ degrés de liberté. La loi de l'équipartition suppose que l'apport d'une certaine quantité d'énergie se répartit également entre ces divers mouvements. Ce qui sous-entend qu'un échange continu d'énergie entre les différents degrés de liberté est possible et que l'énergie peut être absorbée ou émise en n'importe quelle quantité. Planck prouva que cette supposition est à l'origine même de l'échec de la théorie de l'émission; l'accord avec les faits s'obtient en admettant, au contraire, que cette capacité d'échange est limitée, en désaccord avec l'équipartition. Selon Planck, l'absorption ou l'émission d'énergie ne s'effectue pas en quantité quelconque. L'énergie rayonnée par la matière ne peut varier que par bonds, elle est toujours un multiple entier d'une quantité d'énergie parfaitement déterminée. Plus précisément, si l'on désigne par \mathcal{E} l'énergie rayonnée pendant la durée τ d'une oscillation le produit $\mathcal{E} \cdot \tau$ est une constante universelle h , le *quantum d'action de Planck*. En tenant compte de ce

que $\tau = \frac{1}{\nu}$ (⁽¹⁾ ν étant la fréquence), la relation $\mathcal{E}\tau = h$ peut s'écrire $\mathcal{E} = h\nu$. Einstein a prouvé que cette équation est

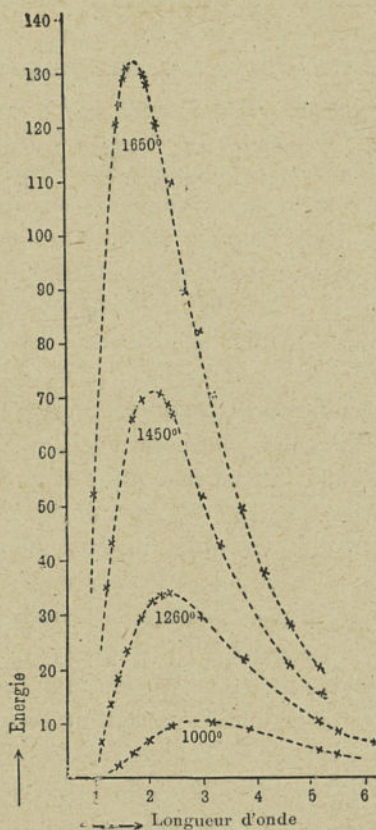


Fig. 22. — Courbes de rayonnement de Planck.

(Les croix représentent les observations de Lummer et Pringsheim.)

applicable aux rayons cathodiques, ce qui a permis de contrôler facilement l'exactitude de la relation précédente.

(⁽¹⁾) Voir page 54.

Ces considérations sur les quanta conduisirent Planck à formuler une nouvelle loi du rayonnement ⁽¹⁾ qui précise avec une grande exactitude la relation existant entre la longueur d'onde λ , du rayonnement émis et la température absolue T .

Le diagramme (*fig. 22*) montre l'excellente concordance qui règne entre les prévisions mathématiques (courbes continues) et les résultats expérimentaux aux différentes températures. (Faisons remarquer que le calcul inverse permet de trouver la température d'un corps noir d'après la répartition spectrale de l'énergie qu'il rayonne et que ce procédé sert, entre autres, à mesurer approximativement la température du soleil.)

La théorie des quanta s'est montrée des plus fécondes. Comme la théorie électromagnétique et la théorie électronique, elle a projeté un jour nouveau sur toute une série de phénomènes qui, à première vue, semblaient tout à fait indépendants de cette théorie. Elle rend ainsi compte, grâce aux travaux d'Einstein, de Debye, etc., des variations de la chaleur spécifique avec la température (*voir p. 17*) et explique les exceptions à la loi de Dulong et Petit, problème insoluble par la théorie classique.

Il ne faut pourtant pas nier qu'au début la théorie des quanta ne s'accordait pas avec la représentation que nous nous faisons actuellement des phénomènes lumineux et que cet accord n'a été obtenu par Planck qu'à la suite de laborieuses retouches à sa théorie primitive. Mais nous ne pouvons pas nous étendre ici plus avant sur les développements de cette question. Ce qui est certain, c'est que le quantum d'action h joue un rôle important dans tous les phénomènes atomiques au même titre que la charge élémentaire e . Mais nous ignorons encore pourquoi les charges et les actions sont toujours des multiples de ces quantités; il est très pro-

⁽¹⁾ Cf. Chapitre VIII, § 6.

bable que ces deux « unités » présentent entre elles d'étroites relations. Jusqu'ici la théorie de la relativité, qui embrasse cependant toute la physique, n'a pu encore fournir aucune explication à ce sujet.

Nous possédons maintenant tous les matériaux nécessaires pour construire un édifice atomique tenant compte des propriétés physiques et physico-chimiques expérimentalement observées, et pour édifier une synthèse de nos connaissances actuelles.



MODÈLES D'ATOMES.

1. **Atome statique et atome dynamique.** — L'atome n'est plus considéré actuellement comme une unité ultime inséparable; les centaines de raies du spectre de dispersion d'un atome, d'azote ou de fer par exemple, nous donne une idée de la complexité du système émetteur d'ondes et du grand nombre d'oscillateurs qui doivent composer celui-ci. D'autre part, la présence constante des électrons et les transmutations radioactives font prévoir une certaine ressemblance dans la composition des divers atomes.

De bonne heure, les physiciens se sont appliqués à bâtir un modèle de l'atome qui donnât l'explication des phénomènes liés à la matière. Une telle représentation doit rendre compte des propriétés chimiques des éléments, et notamment de la périodicité de ces propriétés. Aussi est-il nécessaire que les modèles des atomes dont les propriétés sont homologues offrent une certaine analogie de structure et que, malgré la complexité de l'édifice qui croît avec sa masse, une variation périodique de la valence en fonction de la masse atomique puisse s'observer.

Un tel modèle peut être soit statique soit dynamique; on peut considérer l'atome comme un système stable dont toutes les forces sont équilibrées, ou comme un mécanisme dont les différentes parties seraient animées de vibrations ou de rotations. Puisque les molécules se meuvent perpétuelle-

ment avec de très grandes vitesses, il est infiniment probable que les constituants de l'atome ne se comportent pas autrement. Toutes les expériences s'accordent avec l'hypothèse de l'atome dynamique, qui a rallié tous les suffrages; aussi les essais de représentation statique tentés par Thomson, Nagaoka, etc., ne présentent-ils plus qu'un intérêt historique.

Reste à préciser la nature des constituants de l'atome. C'est un fait certain que l'électron entre dans sa composition. Comme l'électricité positive est toujours liée à de la matière (à un atome au moins) et qu'on n'a jamais isolé d'électron positif, c'est-à-dire de charge électrique positive dépourvue de tout support matériel et ne possédant qu'une inertie électromagnétique, l'ancienne théorie unitaire de l'électricité due à Franklin et Æpinus s'est réinstallée dans la physique moderne : on admet qu'un corps est chargé d'électricité quand il possède soit un excès d'électrons (électrisation négative), soit un défaut d'électrons (électrisation positive) (1).

La masse principale d'un atome neutre (noyau) doit donc contenir nécessairement autant de charges élémentaires positives qu'il y a d'électrons dans cet atome.

2. L'atome de Rutherford. — Ce physicien anglais a construit un modèle d'atome qui rend parfaitement compte, quantitativement, d'un grand nombre de phénomènes, en posant en principes les postulats suivants :

(1) Les désignations d'électricité négative et positive ont été mal choisies; il aurait fallu appeler *positive* l'électricité résineuse et *négative* l'électricité vitreuse; il faudrait également inverser ce qu'on entend par le sens du courant dans les phénomènes galvaniques et considérer que le courant se déplace du pôle de zinc au pôle de cuivre, c'est-à-dire dans le sens du déplacement des électrons. Mais ces changements de convention ne paraissent plus guère possibles.

1° La masse principale de l'atome se trouve condensée à son centre en un noyau possédant autant de charges positives qu'il y a d'électrons circulant tout autour (comme des planètes autour d'un soleil).

2° Les charges élémentaires d'électricité qui entrent dans la composition de l'atome s'attirent, ou se repoussent, suivant la loi électrostatique de Coulomb. (Les forces d'attraction ou de répulsion sont proportionnelles aux charges et à l'inverse carré de la distance : $f = \frac{e_1 e_2}{r^2}$.)

3° Toutes les lois de la mécanique ordinaire sont applicables aux systèmes considérés.

Sous de telles conditions, l'atome est parfaitement comparable à un système solaire, la loi électrostatique de Coulomb ayant la même forme que la loi gravifique de Newton. Par conséquent, les électrons parcourront des ellipses dont le noyau occupé l'un des foyers et leur mouvement sera soumis aux lois de Képler. Sans faire d'autres hypothèses sur la nature du noyau, nous ne lui refusons pas nécessairement la possibilité d'une composition complexe, il se pourrait que son électricité positive ne fut que l'excédent des charges positives sur les charges négatives qui le composent (voir Chap. VII, § 5).

La grandeur des divers éléments de l'atome s'obtient par des mesures de déviation de rayons α . La figure 23 est un agrandissement de la photographie obtenue par Wilson (fig. 6). On y observe nettement que la particule α termine sa trajectoire par un brusque crochet. Ce phénomène prouve la constitution extrêmement lacunaire des atomes, car, avant de buter contre un obstacle, la particule α s'est frayé un chemin, sans subir de déviation, entre des milliards de molécules gazeuses; le noyau et les électrons n'occupent qu'une très petite partie de l'espace « occupé » par l'atome (analogie avec le système solaire). Les expériences de

Rutherford et de ses élèves sur la dispersion des particules α par des minces feuilles de métal aboutissent au même résultat. Si l'on place, derrière une lame métallique bombardée par des rayons α , un écran au sulfure de zinc, on observe que ces rayons α traversent l'écran en ne subis-

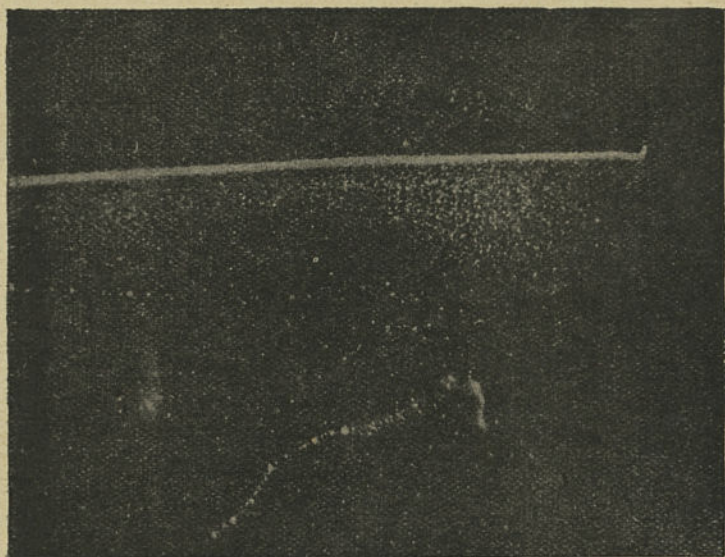


Fig. 23. — Photographie des rayons α (Wilson).

sant qu'une faible déviation; pourtant quelques particules subissent des déviations tout à fait anormales, qui correspondent à une modification dans leur direction de propagation allant jusqu'à 90° . En tenant compte de la vitesse prodigieuse des particules α , une telle déviation ne peut être produite que par un champ électrique formidable; elle n'aura lieu que lorsqu'une particule α frôlera de très près la charge concentrée au noyau. Comme la probabilité d'une déviation anormale dépend de l'étendue du noyau et de la valeur de sa charge, la mesure du nombre et de la valeur de ces dévia-

tions nous offre un moyen de calculer, d'une part, le volume du noyau et, d'autre part, sa charge. Il ressort des mesures très précises exécutées par G. Darwin et Rutherford que cette charge (exprimée en quantité élémentaire d'électricité) est à peu près égale à la moitié de la masse atomique, et que le noyau possède *tout au plus* un diamètre de 10^{-12} ou de 10^{-13} cm. Ces résultats sont confirmés par deux autres données : l'analyse de la dispersion des rayons X et le calcul du diamètre du noyau d'après la valeur de sa masse, supposée d'origine électromagnétique.

Si l'on admet que la dispersion des rayons X par la matière provient de l'entrée en résonance d'oscillateurs électroniques, le calcul prouve qu'autour du noyau tournent des électrons dont le nombre est environ la moitié de la masse atomique. Comme l'atome est une unité électriquement neutre, le noyau doit comprendre autant de quantités élémentaires d'électricité positive qu'il y a d'électrons autour de lui, soit donc la moitié de la masse atomique. L'hydrogène fait exception à cette règle : la charge de son noyau et le nombre de ses électrons égalent sa masse atomique 1.

Or, le nombre atomique, c'est-à-dire le numéro d'ordre d'un élément dans le tableau de Mendeleïeff, est sensiblement égal à la moitié de la masse atomique et vaut aussi 1 pour l'hydrogène; par conséquent, *le nombre d'électrons d'un atome et la charge du noyau égalent le nombre atomique* (environ la moitié de la masse atomique).

Seconde confirmation : en admettant que la masse d'un noyau d'hydrogène ($m_H = 1,64 \cdot 10^{-24}$ g, soit 1830 fois la masse d'un électron) est uniquement d'origine électromagnétique, la formule $\mu = \frac{2}{3} \frac{e^2}{ac^2}$ assume au rayon a du noyau une valeur de l'ordre de 10^{-16} cm, beaucoup plus petit que le rayon le plus faible calculé par G. Darwin et Rutherford. Ce qui n'a rien de contradictoire, car les calculs de Darwin et Rutherford donnent la limite supérieure que ce rayon pour-

rait atteindre sans exclure pour cela la possibilité d'un rayon plus petit.

En résumé :

Le rayon de l'atome d'hydrogène est d'environ.	10^{-8} cm
Le rayon de l'électron est d'environ.....	$2 \cdot 10^{-13}$ cm
Le rayon du noyau d'hydrogène est d'environ.	10^{-16} cm

Ces trois données sont dans les rapports de

1 : 2000 : 100 000 000.

Si l'on représentait le noyau d'hydrogène par une tête d'épingle située au centre de Paris, l'électron aurait la grosseur d'un tonneau et décrirait une trajectoire passant par Reims, Orléans et Rouen (1).

La concentration fantastique de la masse du noyau paraîtra étrange au lecteur insuffisamment initié aux sciences physiques. La petitesse du volume résulte de l'inverse proportionnalité de la masse électromagnétique au rayon. Il faut également tenir compte de ce que la masse, c'est-à-dire l'inertie, ne réside pas au sein de l'espace occupé par le noyau lui-même, mais dans le « champ » qui l'entourne. En réalité, ce noyau n'est qu'un point où se concentrent un nombre considérable de lignes de force. Mais ce problème relève de la théorie de la relativité dont nous n'avons pas à parler ici en détail.

L'onde lumineuse, propagation d'une perturbation électromagnétique, a, d'après Rutherford, son origine dans les mouvements électroniques qui modifient périodiquement les champs électrique et magnétique au voisinage de l'atome. Ces perturbations se propagent sphériquement dans l'espace, comme des cercles à la surface de l'eau, avec une vitesse de

(1) Marcel BOLL, *Les étapes de l'absorption de la Chimie par la Physique* (*Scientia*, 1^{er} juillet 1922, p. 1-12); et *Cours de Chimie*, II, Introduction (Dunod, Paris, 1922).

300 000 km : s. En un point fixe de l'espace, ces perturbations se succèdent par pulsations avec une fréquence qui dépend de la période de rotation de l'électron.

Cette explication se heurte pourtant à une grosse difficulté. L'onde électromagnétique représente une certaine quantité d'énergie ⁽¹⁾, qu'il faut lui fournir lors de sa création. Comment un atome ne perd-il pas toute son énergie par rayonnement en un temps relativement court ? Si l'onde lumineuse est créée par le travail de l'électron, où l'électron puise-t-il l'énergie nécessaire pour compenser sa perte d'énergie cinétique et se maintenir toujours sur la même orbite elliptique ? On élucide ce problème en observant qu'en réalité un atome ne se rencontre jamais isolé dans un espace « vide » ; il baigne toujours dans une mer d'ondes électromagnétiques engendrées par les atomes qui l'entourent. Comme les oscillateurs atomiques sont en même temps des résonateurs, on peut admettre qu'en moyenne, sur un très grand nombre d'atomes, une équivalence s'établit en chaque instant entre les énergies rayonnée et absorbée.

Pourtant, l'une des propriétés les plus remarquables de l'atome, la distribution des longueurs d'onde émises, échappe à la représentation de Rutherford. Avant d'exposer la nouvelle théorie de l'émission (Bohr) qui tient compte de ces particularités, il convient de nous étendre un peu sur les lois qui régissent la répartition des raies d'un spectre de lignes.

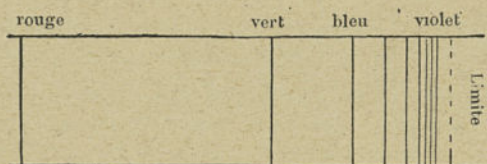
3. **Distribution des raies spectrales.** — En 1885, Balmer établit une formule qui exprime la répartition des raies du spectre de l'hydrogène et qui rend compte du resserrement des raies vers le violet où elles tendent vers une limite (*fig. 24*). La relation, connue sous le nom de loi de Balmer, qui lie les différentes fréquences ν des vibrations des ondes émises

(1) Elle est capable, notamment, de produire des effets thermiques.

par l'hydrogène, s'exprime par l'équation très simple

$$\nu = R \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{m^2} \right),$$

où R représente une constante universelle qui vaut



Spectre de l'hydrogène.

Fig. 24. — Série de Balmer.

3290,33 milliards (3290.10^{12}), et m est la suite des nombres entiers 3, 4, 5, 6,

On obtient ainsi successivement

$$\nu_1 = R \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{9} \right), \quad \nu_2 = R \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{16} \right), \quad \nu_3 = R \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{25} \right), \quad \dots,$$

Le tableau suivant montre à quel point les résultats calculés à l'aide de cette formule correspondent à ceux de l'expérience ⁽¹⁾ :

m .	Ligne.	λ obs.	λ calc.
3.....	H $_{\alpha}$ (rouge)	$\overset{m\mu}{656,307}$	$\overset{m\mu}{656,304}$
4.....	H $_{\beta}$ (verte)	486,152	486,149
5.....	H $_{\gamma}$ (bleue)	434,064	434,066
6.....	H $_{\delta}$ (violette)	410,190	410,190
7.....	H $_{\epsilon}$ (violette)	397,024	397,025

Après que fut découverte cette relation remarquable — comparable dans une certaine mesure à la relation des

(1) La longueur d'onde $\lambda = \frac{c}{\nu}$, où c est la vitesse de la lumière.

harmoniques en acoustique — entre les raies du spectre de l'hydrogène, on s'appliqua avec ardeur à trouver une même régularité dans le spectre des autres éléments. Bien que le phénomène d'émission se complique considérablement avec les autres corps, une telle régularité a pu être reconnue dans un grand nombre de spectres, grâce aux travaux de Kayser, Runge, Paschen et principalement de Rydberg. C'est ce dernier qui exprima toutes ces lois par une formule de Balmer généralisée

$$\nu = \mathfrak{R} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right),$$

dont \mathfrak{R} est une constante liée à la constante R de la formule de Balmer. n représente la suite des nombres entiers 1, 2, 3, ... ($n = 2$ dans la série de Balmer) et m la suite des nombres entiers à partir de $n + 1$.

Même pour l'hydrogène, n n'est pas nécessairement égal à 2; si l'on pose $n = 1$, on obtient la série $R \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{m^2} \right)$ dont les fréquences sont considérablement plus grandes que celles de la série de Balmer. Cette série sera donc située en plein ultraviolet; elle a été découverte par Lyman et porte son nom.

De même en posant $n = 3$, on trouve une troisième série $\nu = R \left(\frac{1}{9} - \frac{1}{m^2} \right)$. Les deux premières raies de celle-ci ($m = 4$ et 5) ont été décelées par Paschen dans l'infrarouge. En règle générale, les formules sont un peu plus compliquées que celles que nous avons exposées; mais nous n'aurons pas l'occasion d'entrer ici dans de plus amples détails sur cette question.

Il convient de remarquer que les éléments d'une même colonne verticale du tableau de Mendeleïeff obéissent à une même loi de répartition et, de plus, qu'on observe, quand la masse atomique s'élève, un déplacement des raies vers les plus courtes longueurs d'onde; ce qui prouve que tous ces

systèmes ont des mécanismes identiques et que la différence quantitative dans leurs effets ne résulte que de la grandeur des forces qui s'exercent entre les électrons et le noyau. En effet, cette force croît avec la charge du noyau et produit alors des fréquences plus grandes, ainsi qu'augmente la rapidité de vibration d'une corde avec la tension de celle-ci. Souvent, au lieu d'une raie simple, on observe un doublet ou un triplet : ceux-ci se comportent également conformément aux lois de la répartition et se rencontrent au même endroit dans les spectres d'éléments homologues. Il convient encore de signaler que toutes les raies d'une série (et des séries des éléments de propriétés voisines) se comportent identiquement sous l'effet Zeeman — ou décomposition magnétique des raies —, ce qui constitue une excellente méthode pour trier les différentes séries spectrales.

4. **L'atome de Bohr** ⁽¹⁾. — En se basant sur la théorie des quanta et sur les considérations qui avaient conduit Rutherford à choisir son modèle d'atome, un physicien danois, Niels Bohr, donna en 1913 une représentation de l'atome qui synthétise un nombre considérable de propriétés de la matière, qui rend compte de la répartition observée dans les raies du spectre et qui permet même de prévoir théoriquement la loi de Balmer et la valeur de sa constante R.

Selon la théorie de Bohr, les électrons circulent autour du noyau sur un nombre limité d'orbites, celles pour lesquelles l'*action de l'électron* — le produit de son énergie par la durée d'une rotation — est un multiple entier du quantum de Planck. Aussi longtemps qu'aucune force étrangère n'inter-

(1) Cf. E. BAUER, *La théorie de Bohr* (Hermann, Paris, 1922); Adolphe LEPAPE, *La discontinuité et l'unité de la matière* (Dupont, Paris, 1922); N. BOHR, *Les spectres et la structure de l'atome* (Hermann, Paris, 1923).

vient, l'électron parcourt toujours la même orbite *et ne rayonne aucune énergie*. L'atome ne rayonne de l'énergie \mathcal{E} que lorsqu'un électron saute d'une orbite sur une autre plus intérieure et la fréquence du rayonnement est alors donnée par la relation $\mathcal{E} = h\nu$, d'où $\nu = \frac{\mathcal{E}}{h}$. Inversement, l'électron doit absorber de l'énergie d'une même fréquence pour passer de cette dernière orbite à une autre plus extérieure.

La figure 25 est un schéma de l'atome d'hydrogène selon

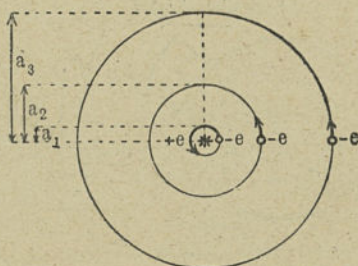


Fig. 25. — L'atome d'hydrogène d'après Bohr.

Bohr. L'unique électron peut circuler sur les courbes a_1 , a_2 , ... (que nous représentons pour simplifier par des cercles). Le passage de l'électron du $m^{\text{ième}}$ au $n^{\text{ième}}$ cercle s'accompagne de l'émission d'une raie de fréquence $\nu = R \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)$. Les raies étudiées par Balmer ($n = 2$) correspondent au passage des électrons de la 3^e, 4^e, 5^e, ... orbite sur la 2^e; celles de Lyman, au passage de l'électron de toutes les orbites à la première (fig. 26).

La théorie de Bohr aboutit à la fixation de la constante R de la formule de Balmer avec une exactitude déconcertante. R ne dépend que de la charge de l'électron e , de la charge du noyau (pour l'hydrogène, cette charge est également e), de la masse de l'électron μ (la masse m_H du noyau est considérée comme infiniment grande par rapport à celle-ci) et

du quantum d'action de Planck h . Le calcul montre ⁽¹⁾ que la fréquence des radiations émises par le passage de la $m^{\text{ième}}$ à la $n^{\text{ième}}$ orbite est donnée par la formule

$$\nu = \frac{2\pi^2 \mu e^4}{h^3} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right).$$

Si nous remplaçons dans cette formule les lettres par leur valeur ($e = 4,774 \cdot 10^{-10}$, $\mu = 8,994 \cdot 10^{-28}$, $h = 6,554 \cdot 10^{-27}$) le

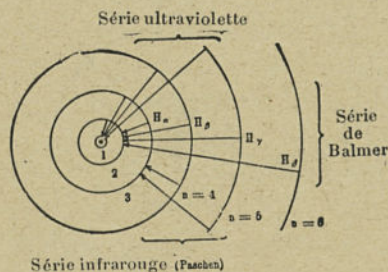


Fig. 26. — Émission de l'atome d'hydrogène d'après Bohr.
(Les rayons des cercles ont été dessinés arbitrairement.)

terme qui précède la parenthèse vaut $3276 \cdot 10^{12}$, soit la constante $R = 3\ 290 \cdot 10^{12}$ à une très petite différence près. Cette concordance prouve que R , à qui l'on a donné le nom de *constante de Rydberg*, est une constante universelle, attendu qu'elle ne dépend que de e , μ et h , grandeurs indépendantes de la nature de la matière.

Le facteur R , qui remplace R dans la formule des autres éléments, est égal à la constante de Rydberg, multipliée par le carré du nombre atomique N de l'élément. Cette relation n'est d'ailleurs valable que pour l'hélium et peut-être le lithium, mais, dès que la masse atomique s'élève davantage, le phénomène d'émission se complique tellement qu'il n'a

(1) Cf. Chapitre VIII, § 7.

pas encore été possible de préciser le rôle de la constante de Rydberg dans la répartition des raies spectrales (*voir* p. 95).

L'explication des séries de raies donnée par Bohr frappe par sa simplicité classique, et peu de démonstrations de physique théorique possèdent un tel pouvoir de persuasion. L'accord entre ses déductions logiques et les faits expérimentaux ne peut être l'effet d'une simple coïncidence. Pourtant, la théorie de Bohr n'est pas encore l'interprétation adéquate de la réalité, son développement entraînant encore quelques contradictions.

Ainsi la théorie de Bohr admet une rotation qui n'exige aucune dépense de travail, fait en contradiction flagrante avec les lois fondamentales de l'électromagnétisme qui n'avaient jamais été trouvées en défaut ailleurs. Comme aucune autre théorie ne rend compte avec une telle exactitude d'un si grand nombre de phénomènes que celle de Bohr, force nous est de nous en contenter et d'admettre momentanément que les lois de l'électromagnétisme ne sont pas toujours applicables à l'électron.

D'autre part, on ne conçoit pas comment physiquement se crée la fréquence ν des ondes émises. Cette fréquence ne dépend pas directement du nombre de tours effectués par seconde par l'électron, car celui-ci diffère d'une orbite à l'autre. Cette fréquence est plutôt *liée à une différence d'énergie*, et l'on ne comprend pas comment l'onde électromagnétique émise choisit précisément une fréquence telle que le produit $h\nu$ soit égal à la différence d'énergie entre deux orbites. En désignant par U_n le nombre de tours effectués par un électron pendant une seconde ($U = \frac{v}{2\pi a}$), on remarque facilement qu'une relation fort simple

$$\nu = \frac{nU_n - mU_m}{2}$$

relie la fréquence ν des ondes aux nombres de tours U_n et U_m

CONSTITUTION DES ATOMES (1).

		Nombre d'électrons périphériques							
		1	2	3	4	5	6	7	8
1	H (1)	He (2)							
2	Li (2+1)	Be (2+2)	B (2+3)	C (2+4)	N (2+5)	O (2+6)	F (2+7)	Ne (2+8)	
3	Na (2+8+1)	Mg (2+8+2)	Al (2+8+3)	Si (2+8+4)	P (2+8+5)	S (2+8+6)	Cl (2+8+7)	Ar (2+8+8)	
4	K (2+8+8+1)	Ca (2+8+18+2)	Sc (2+8+9+3)	Ti (2+8+10+4)	V (2+8+10+5)	Cr (2+8+10+6)	Mn (2+8+10+7)	Fe (2+8+10+8)	Ni (2+8+10+8)
	Cu (2+8+18+1)	Zn (2+8+18+2)	Ga (2+8+18+3)	Ge (2+8+18+4)	As (2+8+18+5)	Se (2+8+18+6)	Br (2+8+18+7)	Kr (2+8+18+8)	
5	Rb (2+8+18+8+1)	Sr (2+8+18+18+2)	Y (2+8+18+18+3)	Zr (2+8+18+18+4)	Cb (2+8+18+18+5)	Mo (2+8+18+18+6)	Ru (2+8+18+18+6)	Rh (2+8+18+18+6)	Pd (2+8+18+18+6)
	Ag (2+8+18+18+1)	Cd (2+8+18+18+2)	In (2+8+18+18+3)	Sn (2+8+18+18+4)	Sb (2+8+18+18+5)	Te (2+8+18+18+6)			Xe (2+8+18+18+8)
6	Cs (2+8+18+32+1)	Ba (2+8+18+32+2)	La (2+8+18+32+3)	Ce (2+8+18+32+4)	Pr (2+8+18+32+5)	Nd (2+8+18+32+6)	Sm (2+8+18+32+6)	Eu (2+8+18+32+7)	Er (2+8+18+32+8)
	Tu (2+8+18+32+1)	Yb (2+8+18+32+2)	Lu (2+8+18+32+3)		Ta (2+8+18+32+5)	W (2+8+18+32+6)	Os (2+8+18+32+6)	Ir (2+8+18+32+6)	Pt (2+8+18+32+6)
7	Au (2+8+18+32+10+1)	Hg (2+8+18+32+10+2)	Tl (2+8+18+32+10+3)	Pb (2+8+18+32+10+4)	Bi (2+8+18+32+10+5)	Po (2+8+18+32+10+6)			Nl (2+8+18+32+10+8)
	Ra (2+8+18+32+10+1)	Ac (2+8+18+32+10+2)	Th (2+8+18+32+10+3)		Bv (2+8+18+32+10+6)	U (2+8+18+32+10+6)			

Ce tableau donne la forme actuelle de la classification des éléments : tous les atomes d'une même ligne ont le même nombre de couches d'électrons et tous les atomes d'une même colonne ont le même nombre d'électrons périphériques. Au dessous du symbole de l'élément, se trouve indiqué le nombre d'électrons de chaque couche en commençant par la plus profonde et en allant vers les couches superficielles. On passe d'un élément au suivant par une modification du noyau (qui se trouve indiquée au moyen d'un électron, généralement dans la couche superficielle). Toutefois, pour les éléments rarius en pentades, l'addition s'effectue sur la couche immédiatement sous-jacente. Les traits représentent les six éléments encore inconnus.

(1) Tableau extrait de : Marcel BOLL et Georges ALLARD, *Cours de Chimie (Métaux et Cations)*, p. 6 (Dunod, Paris, 1922). Un des six éléments inconnus, le celtium Ct (entre Nd et Sm) a été identifié par Urbain, mais ce n'est pas une terre rare.

effectués par l'électron sur les deux orbites qu'il vient de parcourir et qu'il parcourt maintenant. *Le quantum d'action h est éliminé de cette équation.* Mais pourquoi donc le champ électromagnétique oscille-t-il dans tout l'Univers avec des fréquences qui sont si remarquablement liées à une différence entre deux états d'oscillation de l'atome ? Voici peut-être la plus claire expression de ce problème non encore résolu.

Ces quelques considérations tempèrent l'enthousiasme qu'on pourrait ressentir pour la théorie de Bohr. Celle-ci s'est montrée si brillante que nous ne pouvons actuellement mieux faire que de poursuivre son étude, en laissant momentanément de côté les quelques points obscurs, quitte à les résoudre plus tard. Nous devons encore signaler les progrès que la théorie de Bohr a fait faire à l'optique proprement dite. Grâce aux travaux de Sommerfeld qui a appliqué la mécanique de la relativité (au lieu de la mécanique de Galilée-Newton) aux ellipses parcourues par les électrons, on est parvenu à traduire quantitativement, jusque dans leurs moindres détails, toutes les particularités de la structure des spectres. Dans la suite, en se servant de certaines hypothèses accessoires, on a réussi à prévoir quantitativement l'effet Zeeman et même l'effet Stark (influence d'un champ électrique sur l'émission du rayonnement) que l'ancienne théorie avait été impuissante à expliquer ⁽¹⁾. Mais le couronnement de la théorie de Bohr est l'explication qu'elle donne des régularités dans le rayonnement X, en montrant l'étroite relation qui existe entre ces derniers et les phénomènes optiques.

(1) On trouvera des détails complémentaires sur cette question dans le Livre *Les spectres et la constitution de l'atome*, de N. BOHR.

VI.

LES RAYONS X
ET LA STRUCTURE DES CRISTAUX (1).

1. **Réseaux plans.** — La question de la nature des rayons X a excité pendant longtemps la sagacité des chercheurs. Ces rayons prennent naissance quand on soumet une substance quelconque au bombardement des rayons cathodiques. La dureté de ces rayons, c'est-à-dire leur plus ou moins grande pénétrabilité, dépend de la différence de potentiel appliquée aux électrodes, donc de l'énergie cinétique des électrons, et de la nature de l'obstacle (*anticathode*).

Les rayons X et les rayons γ des corps radioactifs (rayons X de très grande dureté) ne sont pas déviés par le champ électrique ou magnétique; ils ne sont donc pas constitués par des particules électrisées comme les rayons α et les rayons positifs ni même d'atomes neutres, ainsi que d'autres expériences le prouvent. Il ne nous reste plus qu'une seule hypothèse à envisager au sujet de la nature des rayons X : ceux-ci sont constitués, comme la lumière, par des ondes électromagnétiques. S'il en est ainsi, les rayons X doivent se propager avec la vitesse c et présenter les propriétés

(1) *Bibliographie* : W. et W.-L. BRAGG, *Rayons X et Structure cristalline* (Gauthier-Villars, Paris, 1921); Maurice DE BROGLIE, *Les rayons X* (Blanchard, Paris, 1922); Charles MAUGUIN, *La structure les cristaux* (Blanchard, Paris; *sous presse*).

caractéristiques de la lumière, entre autres la diffraction et l'interférence. En 1905, Marx prouva l'exactitude du premier point; ainsi fut reconnue la nature électromagnétique des rayons X. Néanmoins, toutes les tentatives pour diffracter ces rayons restèrent sans succès. Pour comprendre

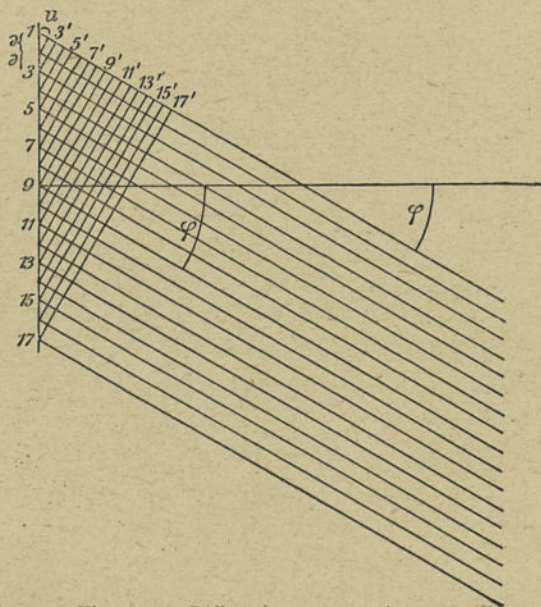


Fig. 27. — Diffraction par un réseau.

(d = constante du réseau; u = différence de marche des ondes dans la direction φ).

cet échec, il convient de nous étendre tant soit peu sur ces propriétés optiques.

Quand un faisceau de lumière monochromatique tombe normalement sur un système de traits parallèles (tracés, à la machine à diviser, sur une surface polie), chaque raie se comporte comme une nouvelle source lumineuse, mais l'ensemble du réseau ne réfléchit la lumière que suivant certaines directions privilégiées (dans les autres directions, les ondes

s'amortissent par interférence). L'analyse mathématique de ce phénomène montre que les directions privilégiées sont celles suivant lesquelles la différence de marche entre deux rayons émis par deux fentes successives vaut un multiple entier de la longueur d'onde λ de ces rayons. Cette condition est remplie quand on a la relation $\sin \alpha_1 = \frac{\lambda}{d}$, $\sin \alpha_2 = \frac{2\lambda}{d}$, ... ; α étant l'angle que fait le rayon diffracté avec la normale, et d la constante du réseau, c'est-à-dire la distance qui sépare deux traits successifs.

Plaçons un écran devant ce réseau : on observe au centre de celui-ci l'image du pinceau transmis directement et, symétriquement de part et d'autre, une série de bandes obscures, alternant avec des bandes lumineuses, qui correspond aux décalages d'un multiple entier de λ entre les rayons qui y aboutissent (*fig. 27*). Tel se présente le phénomène quand on se sert de lumière monochromatique. Si l'on fait tomber sur le réseau de la lumière, composée de radiations rouges et bleues par exemple, les deux images centrales coïncident toujours, mais les franges se forment à des distances différentes, puisque cette distance dépend de la longueur d'onde. On obtient ainsi une série de bandes bleues plus près de l'image centrale que les bandes rouges correspondantes, dont la longueur d'onde est plus grande. En utilisant de la lumière blanche, les images successives de chaque longueur d'onde forment toute une suite de spectres de diffraction, et on obtient ainsi un pouvoir séparateur bien plus considérable que dans le spectre de dispersion produit par un prisme.

2. Diffraction des rayons X. — C'est en vain qu'on s'était évertué à produire la diffraction des rayons X par un procédé analogue; même en se servant d'un réseau de 580 traits par millimètre (réseau de Rowland), on n'observe rien de remarquable. Pourtant, dans un tel réseau, la distance qui sépare deux traits successifs n'est plus que de 1720 μ , soit le double

de la longueur de la plus grande onde visible (dans le rouge). Nous savons actuellement que la longueur d'onde des rayons X est encore 1000 fois plus petite, aussi ce réseau était-il beaucoup trop grossier pour être le siège du phénomène espéré. Laue eut en 1912 l'idée géniale de se servir d'un réseau moléculaire. Depuis Bravais, nous savons que, dans les cristaux, les molécules sont régulièrement disposées

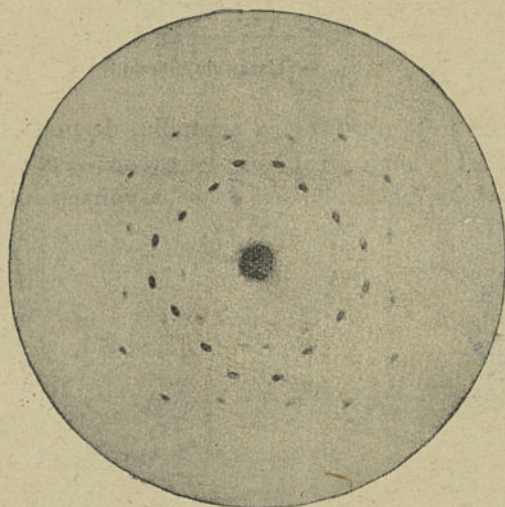


Fig. 28. — Figures de diffraction produites par un cristal de blende (Laue).

(réseau à trois dimensions) et que le système cristallin auquel le cristal appartient est lié à sa forme extérieure. Laue engagea ses collaborateurs Friedrich et Knipping à photographier un mince pinceau de rayons X qui aurait traversé un cristal de blende. Le résultat de ces recherches confirmèrent pleinement les prévisions; la photographie ci-dessus (fig. 28) présente des images symétriquement disposées autour d'une tache centrale plus prononcée. Cette expérience prouve directement et la nature ondulatoire des rayons X et la structure réticulaire des cristaux.

C'est de cette découverte de Laue que date le brillant épanouissement de cette nouvelle branche de la physique : la radiospectroscopie. Son étude permet d'une part, connais-

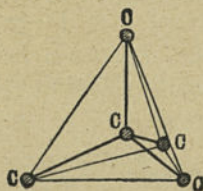


Fig. 29. — Réseau du diamant.

sant la constante d'un réseau cristallin, de préciser expérimentalement la longueur d'onde des rayons X et d'expliquer par celle-ci les particularités de ce rayonnement; d'autre

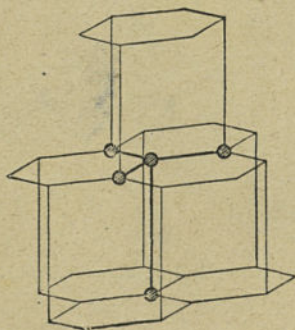


Fig. 30. — Réseau du graphite.

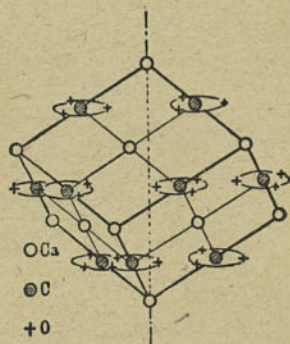


Fig. 31. — Réseau de la calcite CO_3Ca .

part, en combinant les mesures effectuées sous différents angles d'incidence à l'aide de rayons de même longueur d'onde, de déterminer la constante même de ces réseaux et de préciser ainsi l'arrangement des corpuscules au sein du cristal. La méthode de Laue fut aussitôt améliorée et complétée par deux autres méthodes, celle de Bragg et celle de Debye et Scherrer.

Les figures 29, 30, 31 et 32 donnent un aperçu des résultats obtenus par ces recherches. Si tous ne sont pas absolument certains — quelques-uns d'entre eux étant obtenus par des mesures indirectes et, par conséquent, sujets à caution —, nous avons pourtant la conviction de posséder une méthode capable d'atteindre la structure intime des cristaux. Ainsi, nous avons la certitude que les atomes de carbone du diamant sont disposés suivant un arrangement tétraédrique (*fig. 29*), tandis qu'il est hautement probable que ceux du graphite sont groupés en prismes hexagonaux

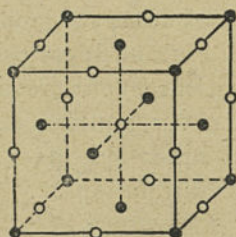
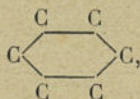


Fig. 32. — Structure du sel marin

(cercles blancs = Cl^-) (cercles noirs = Na^+).

(*fig. 30*). Ces précisions expliquent l'existence des deux grands groupes de composés organiques. Aux corps gras ou composés aliphatiques, c'est-à-dire à ceux qui contiennent des chaînes ouvertes d'atomes de carbone, correspond la structure tétraédrique, ainsi que l'avaient déjà prévu Le Bel et Van't Hoff; tandis que les substances aromatiques du type benzène C_6H_6 , à qui l'on attribue depuis Kekulé la formule hexagonale



ont la même structure que le graphite.

Fait remarquable : dans la formation de la plupart des

cristaux, comme ceux du sel ordinaire Cl Na par exemple, on n'a plus affaire à des molécules, mais uniquement à des ions. La formule Cl Na rend parfaitement compte des propriétés chimiques de ce composé dont un atome de chlore correspond à un atome de sodium; mais l'analyse spectrale prouve qu'en réalité dans un cristal de chlorure de sodium une telle entité n'existe pas: chaque ion chlore Cl^- est entouré de six ions sodium Na^+ et chaque ion sodium de six ions chlore (*fig. 32*); aussi n'a-t-on plus le droit de parler de molécules dans les corps solides (du type Cl Na). Il n'en est pas de même quand il s'agit de chlorure de sodium à l'état de vapeur, où les atomes se groupent par paires pour former des molécules. Partant de ces considérations, Debye, Born et d'autres physiciens ⁽¹⁾ ont prévu des propriétés de la matière qui, à première vue, semblent étrangères à ces questions, telles les constantes élastiques, l'absorption de la lumière, la chaleur de dissolution,

3. **La radiospectroscopie.** — Le spectre du rayonnement émis par une anticathode se compose de deux parties distinctes. On observe un spectre fondamental continu, contenant des rayons de toutes les longueurs d'onde, et sur ce spectre un certain nombre de raies plus prononcées dont la répartition dépend de la nature de l'anticathode et qui caractérise la substance qui la compose: c'est le *spectre caractéristique de Röntgen*. Le spectre fondamental continu est formé par le *rayonnement indépendant* qui accompagne le choc des électrons contre l'anticathode. Mais, en même temps, ces chocs excitent les électrons contenus dans les atomes ⁽²⁾ de l'anticathode et provoque un rayonnement qui est de beau-

⁽¹⁾ Cf. MAX BORN, *La constitution de la matière* (Blanchard, Paris, 1922).

⁽²⁾ Les composés fournissent les spectres des éléments qui les constituent.

coup le plus important : c'est lui qui fournit tous les renseignements concernant la structure de l'atome.

La représentation Rutherford-Bohr donne une excellente interprétation de ces faits. Nous savons que, le long de la classification de Mendeleïeff, l'augmentation de la charge du noyau s'accompagne d'une augmentation du nombre d'électrons. Ceux-ci ne se répartissent pas indifféremment autour du noyau, mais se groupent en un certain nombre d'anneaux circulaires ou, mieux, de couches sphériques stables. La périodicité des propriétés semble indiquer que chacun de ces anneaux ou de ces couches contient 8 électrons, disposés peut-être aux 8 sommets d'un cube. Plus le nombre d'électrons est grand, plus nombreuses seront ces couches de 8 électrons; seule la couche extérieure aura un nombre d'électrons variant de 1 à 8, c'est donc cette dernière couche qui détermine les propriétés optiques et chimiques de l'atome. Tous les éléments de masse atomique élevée possèdent une même disposition des couches internes d'électrons. Comme ce sont ces électrons internes qui produisent le rayonnement X, on comprend que celui-ci aura en principe le même aspect pour tous les éléments de masse atomique élevée, le déplacement des raies vers les grandes fréquences qui accompagne l'augmentation de la masse atomique est une conséquence de l'augmentation des attractions internes, due elle-même à la charge plus considérable du noyau.

4. **Loi de Moseley. Nombre atomique.** — Une relation tout à fait remarquable entre le nombre atomique et la répartition des raies X caractéristiques a été découverte par le physicien anglais Moseley, tombé en 1916 aux Dardanelles : *La racine carrée de la fréquence des raies du spectre de Röntgen est une fonction linéaire du nombre atomique.* Si nous portons le nombre atomique en abscisses et la racine carrée de la

fréquence $\left(\sqrt{\nu} \text{ ou } \sqrt{\frac{1}{\lambda}}\right)$ en ordonnées ⁽¹⁾, tous les points correspondant aux raies homologues des spectres de Röntgen des divers éléments seront disposés sur une même droite

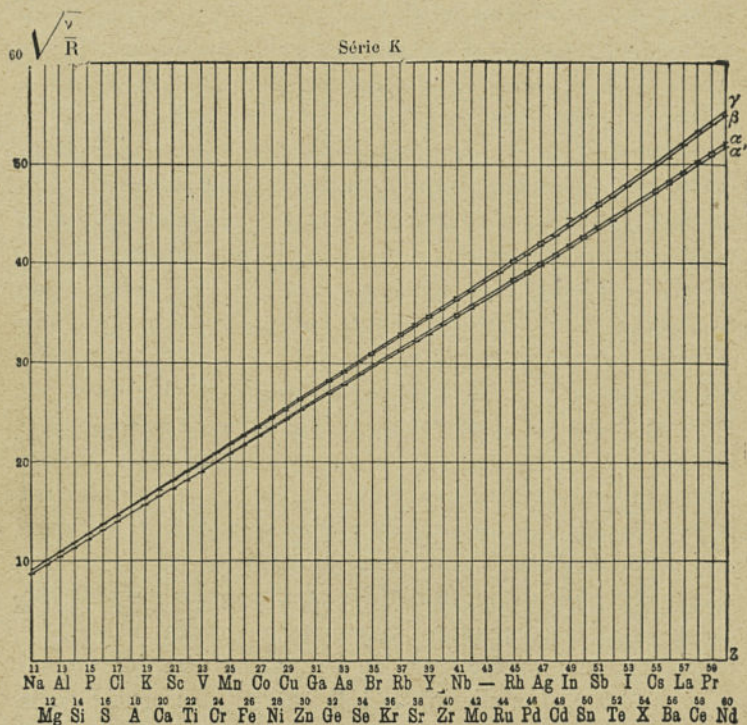


Fig. 33. — Loi de Moseley.

(fig. 33). Nous obtenons ainsi une nouvelle classification des éléments, non plus périodique mais linéaire, qui permet de reconnaître avec une absolue certitude l'absence de certains éléments non encore isolés. Il ne nous manque plus que

⁽¹⁾ On a en réalité porté en ordonnées $\sqrt{\frac{\nu}{R}}$, où $R = 3,29 \cdot 10^{15}$ est la constante de Rydberg.

cing éléments entre l'hydrogène et l'uranium, ce sont ceux qui correspondent aux nombres atomiques 43, 61, 75, 85 et 87 : 43 et 75 sont des homologues supérieurs du manganèse (voir le tableau, p. 82), 61 est une « terre rare », 85 un

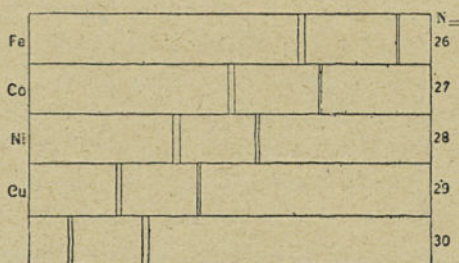


Fig. 34. — Spectre K de quelques métaux.

homologue supérieur de l'iode et 87 un dernier métal alcalin. Cette classification justifie en même temps les interversions qui s'étaient présentées dans l'ordre des masses atomiques croissantes (K, Ar; I, Te; Ni, Co; ...) quand on voulait retrouver



Fig. 35. — Spectre L de l'ytterbium.

les analogies de propriétés, sans qu'on pût s'expliquer la raison de ces anomalies (voir encore p. 11).

Les recherches de Moseley s'étendirent d'abord sur le spectre que donnent les éléments de nombre atomique petit ou moyen [à partir du sodium ($N = 11$)] et que l'on désigne

actuellement par spectre K. La figure 34 nous montre les extraordinaires simplicité et régularité de ce spectre qui se compose de 4 ou de 6 raies ordinairement désignées par K_{α_1} , K_{α_2} , K_{β_1} , K_{β_2} (ainsi probablement que K_{α_3} et K_{α_4}). Les éléments moyens et supérieurs (du zirconium à l'uranium) émettent, outre le spectre K, un second spectre : le spectre L (fig. 35) et les éléments les plus lourds encore le spectre M. L'un se compose de 14 raies et l'autre de 6. Les longueurs d'onde des raies L sont, pour un même élément, beaucoup plus grandes que celles du spectre K, les rayons du spectre M sont également plus « mous » que ceux du spectre L (la « dureté » des rayons X varie comme la fréquence). La racine carrée de la fréquence des raies L et M est également une fonction linéaire du nombre atomique. Toutefois, la très légère courbure, déjà observable sur la figure 33, s'accroît un peu avec ces spectres.

La théorie atomique de Bohr ne se borne pas à fournir une explication grossière de la loi de Moseley. Grâce au développement que lui a donné Sommerfeld, elle explique quantitativement avec une précision remarquable toutes les particularités de la radiospectroscopie, comme par exemple l'apparition des doublets.

En ce qui concerne l'explication quantitative de la loi de Moseley :

$$\sqrt{\nu} = k(N - a),$$

la valeur des constantes a et k peut être déterminée par une série d'observations. Dans le spectre K, a vaut à peu près 1. Élevons cette égalité au carré :

$$\nu = k^2(N - 1)^2.$$

Moseley avait déjà trouvé que pour la raie K_{α} (peu nous importe ici de ce que cette raie soit un doublet), la constante k^2 est exactement égale aux $\frac{3}{4}$ de la constante de Rydberg R.

Or comme $\frac{3}{4}$ est égal à $\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2}$, la loi de Moseley pour la raie K_{α} peut se représenter par la relation

$$\nu = R(N - 1)^2 \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right),$$

analogue à la formule de Balmer et correspondant à la série de Lyman du spectre optique de l'hydrogène.

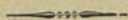
D'autre part, la théorie de Bohr attribue au rayonnement produit par le passage de la $m^{\text{ième}}$ à la $n^{\text{ième}}$ orbite d'un électron attiré par un noyau possédant une charge Ne , la fréquence

$$\nu = RN^2 \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right).$$

Si nous posons $n = 1$ et $m = 2$, cette formule ne diffère plus de la relation de Moseley pour la raie K_{α} que par le terme -1 ajouté à N . Il est parfaitement compréhensible que, dans un atome de nombre atomique N , ce n'est pas seulement la charge Ne du noyau qui agit sur le mouvement d'un électron, mais que celui-ci subit également l'action des autres électrons de son enveloppe et peut-être même celle des électrons des couches voisines. Ainsi s'explique qu'une partie $(N - a)$ seulement de la charge du noyau exerce une action sur le mouvement de l'électron. Le spectre K est pour ainsi dire l'analogue de la série de Lyman chez les éléments de nombre atomique élevé (déplacement vers les plus courtes longueurs d'onde). Mais cette nouvelle forme de la loi de Moseley n'est pas applicable aux autres lignes en remplaçant $\frac{1}{1^2}$ par $\frac{1}{m^2}$; cela tient à la complication des phénomènes provoqués par la présence des autres électrons.

Nous ne pouvons nous étendre davantage sur les explications que la théorie de Bohr-Sommerfeld donne des plus fines particularités des spectres optique et de Röntgen. De tous ces succès, nous pouvons conclure que nous possé-

donc actuellement un procédé certain pour atteindre la structure de l'atome jusque dans ses détails les plus infimes. Les propriétés chimiques et les spectres optiques nous ont fourni des renseignements sur les électrons de l'enveloppe extérieure; les spectres de rayons X nous font faire connaissance avec les groupes d'électrons plus internes; il ne nous reste plus qu'à pénétrer le noyau pour avoir une connaissance complète de l'atome. Jusqu'ici, nous avons représenté celui-ci comme formant avec sa charge un système isolé. En réalité, il n'en est pas ainsi. L'étude du noyau, grâce à la radioactivité, est le couronnement de la physique moderne.



VII.

TRANSMUTATIONS.

1. **La radioactivité.** — Nous avons déjà parlé de la radioactivité en étudiant les phénomènes de rayonnement. Après avoir élucidé la nature du rayonnement du radium (rayons α , β et γ), nous avons mis en évidence la production de noyaux d'hélium He^{++} qui accompagne ce rayonnement, et avons accepté comme parfaitement plausible l'explication de Rutherford et Soddy, selon laquelle la radioactivité ne serait que la manifestation d'une transmutation, d'une désintégration du noyau. L'étude plus approfondie de ce phénomène nous apportera d'importantes révélations sur cette partie essentielle de l'atome.

Le radium ($\text{Ra} = 226, 0$), découvert en 1902, par Pierre et Marie Curie dans un minerai de pechblende contenant de l'uranium, fut le premier corps auquel on reconnut des propriétés radioactives. Les propriétés du radium sont si voisines de celles du baryum que sa séparation d'avec cet élément est fort difficile. Debierne et Marie Curie ont les premiers isolé du radium à l'état pur. Fraîchement préparé, un sel de radium n'émet que des rayons α ; les rayons β et γ n'apparaissent que plus tard.

La quantité prodigieuse d'énergie que représente ce rayonnement — 1 g de radium dégage ainsi trois milliards de petites calories — plongea les physiciens dans la plus grande perplexité. Où donc trouver la source de ce dégagement

spontané d'énergie ? Certains considérèrent le radium comme un corps qui absorberait de l'énergie cosmique pour la libérer ensuite, d'autres allèrent jusqu'à douter du principe de la conservation de l'énergie. Rutherford émit alors une hypothèse qui calma les appréhensions et que l'expérience a pleinement confirmée dans la suite : l'énergie des corps radioactifs trouve son origine dans le noyau de l'atome, lequel, loin de constituer une unité immuable, est un système instable qui évolue vers un état de plus grande stabilité, en libérant une certaine quantité d'énergie. En gros, ce phénomène est comparable à la transformation d'une molécule d'un corps explosif qui passe également à un état plus stable en libérant de l'énergie ; seulement, l'énergie libérée dans ces modifications moléculaires est infiniment plus faible que celle des transformations nucléaires, car un gramme de nitroglycérine ne dégage en explosant que 1580 calories, soit un deux-millionième de l'énergie libérée par la même masse de radium. Le passage du noyau du radium à un état plus stable s'accompagne de la perte d'un noyau d'hélium He^{++} (particule α), la masse atomique du nouvel élément ainsi constitué sera donc $226,0 - 4 = 222,0$. Cet élément est un gaz rare, l'*émantation du radium* ou *niton*, qui se liquéfie à -150° et se comporte à tous les points de vue comme ses homologues : l'argon, le xénon, l'hélium, etc. Ce gaz, qui brille dans l'obscurité, est également radioactif ; sa transmutation s'opère même beaucoup plus rapidement que celle du radium ; il se transforme à son tour en un nouvel élément à noyau plus stable : le *radium A* de masse atomique 218 ($= 222,0 - 4$). Bien que ce dernier élément ne soit pas décelable à côté du radium, on peut pourtant l'isoler par des moyens chimiques à partir du niton. Le radium A, qui a des propriétés très voisines de celles du *polonium* (colonne VI), se transmute en *radium B* (dont les propriétés sont assez semblables à celles du plomb) en dégageant une particule α , et ce dernier à son tour en *radium C* à la suite de l'émission d'une particule β (électron).

Nous avons ainsi toute une série d'éléments qui se transforment l'un dans l'autre en produisant des rayons α ou des rayons β , c'est-à-dire en expulsant des noyaux d'hélium He^{++} ou des électrons.

La vitesse avec laquelle s'opèrent ces transmutations caractérise chacune d'entre elles. A chaque élément radioactif correspond une durée au bout de laquelle une fraction déterminée, et toujours la même, de cet élément a disparu. Ainsi au bout de 1600 années, la moitié d'une masse quelconque de radium s'est transformée en émanation du radium; après 1600 nouvelles années, la moitié de la masse non altérée de radium subira cette même transformation, de sorte qu'il ne subsiste plus au bout de 3200 ans que $\left(\frac{1}{2}\right)^2$ soit $\frac{1}{4}$ de la masse initiale de radium, et ainsi de suite.... La figure 36 donne une représentation schématique de l'évolution d'une substance radioactive; la courbe qui exprime la modification de la substance en fonction du temps est une courbe exponentielle (1).

On appelle *vie moyenne* d'un élément radioactif le temps qui correspond à la transmutation de la moitié de sa masse. La vie moyenne du radium est de 1600 ans, celle de l'émanation du radium de 8,85 jours, celle du radium A, 3 min.... On s'est alors demandé si le radium lui-même n'était pas un échelon de cette série de transmutation. Il en est effectivement ainsi : le radium dérive de l'uranium, corps très faiblement radioactif dont la vie moyenne s'étend sur 5 milliards d'années ! Quatre autres échelons s'intercalent encore entre l'uranium et le radium, ainsi qu'on peut s'en rendre compte en consultant le tableau des transmutations à la page 101.

Outre la série du radium, on en connaît encore deux autres : la famille du thorium et celle de l'actinium; bien qu'il est pro-

(1) Cf. Chapitre VIII, § 8.

bable que cette dernière soit une branche de la série de l'uranium, à laquelle elle se rattacherait par l'uranium II.

La radioactivité se produit avec le plus de violence chez les corps de masse atomique élevée; en dehors de ceux-ci, cette manifestation d'une modification intratomique n'a été décelée que chez le potassium et le césium. Toutefois les récentes expériences d'Hoffmann font supposer que celle-ci

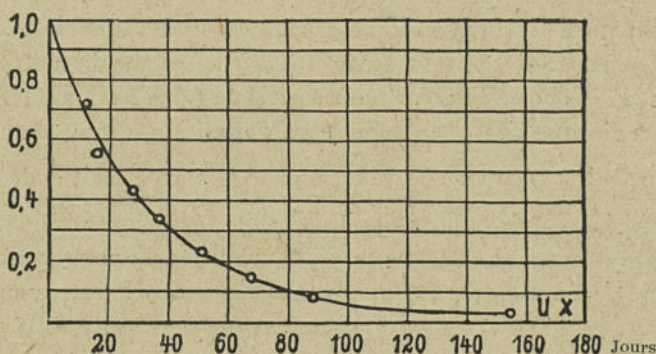
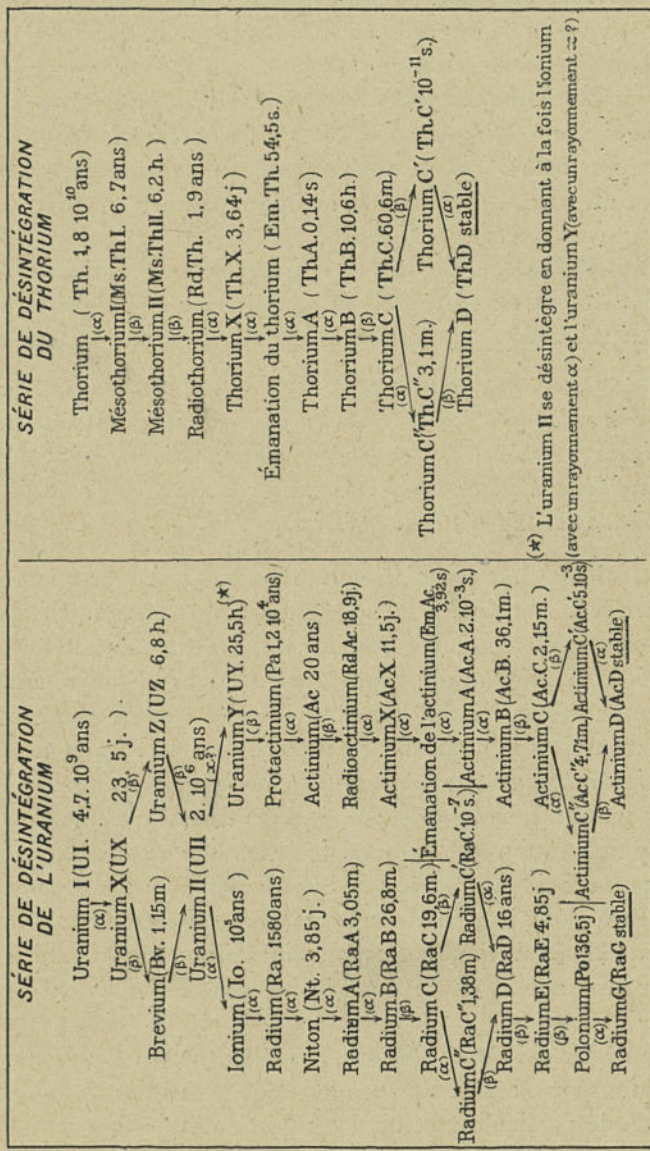


Fig. 36. — Diminution de la radioactivité de l'uranium X₁.

existe encore chez d'autres éléments (cuivre, platine, etc.), mais seulement d'une manière très faible.

On peut se demander à quel corps ces transmutations successives aboutissent. Le dernier élément radioactif de la série du radium est le radium G. Pour aboutir à ce dernier état, l'atome de radium a émis 5 particules α et 4 particules β (avec émission de rayons γ). Comme la perte de ces dernières particules, qui ne sont que des électrons, n'entraîne pas une diminution sensible de la masse de l'atome, la masse atomique du radium G sera celle du radium ordinaire (226,0) diminuée de 5 fois 4 unités ($4 =$ masse atomique de l'hélium) et vaudra donc $226,0 - 20 = 206,0$. Cette masse atomique est très voisine de celle du plomb (207,1), ce qui fait présumer que le radium G n'est pas autre chose que du plomb. Pourtant, en réalité, la différence entre les masses

SÉRIES RADIOACTIVES (1).



(*) L'uranium II se désintègre en donnant à la fois l'ionium (avec un rayonnement α) et l'uranium Y (avec un rayonnement α ?)

(1) Ce tableau est extrait de ; Marcel BOUÏ et Georges ALLARD, *Cours de Chimie (Métaux et Cations)*, p. 313 (Dunod, Paris, 1922).

atomiques de ces deux éléments est supérieure aux erreurs d'expérience qui interviennent dans leur détermination. L'explication de l'existence d'éléments tels que le radium G, qui présentent une très grande analogie avec un autre élément, mais qui s'en distingue pourtant par la masse atomique et ne trouve pas à se caser dans le tableau de Mendeleïeff, a ouvert un nouvel horizon à la chimie moderne.

2. **Les isotopes.** — Soddy et Fajans découvrirent presque simultanément en 1912-1913 la loi suivante connue sous le nom de *loi du déplacement de Soddy et Fajans* :

Tout élément qui se transmute en produisant des rayons α se déplace de deux cases vers la gauche (sens des masses atomiques décroissantes) dans la classification périodique, tandis qu'il se déplace d'une case vers la droite quand sa transmutation s'accompagne de l'émission de rayons β .

Cette loi s'explique aisément à l'aide de la théorie de Rutherford. Si, ainsi que nous l'avons prouvé, la charge du noyau égale le nombre atomique, il est évident que toute émission d'un noyau d'hélium He^{++} (rayons α) qui abaisse de deux unités la charge du noyau, diminue du même coup de deux unités le nombre atomique. Au contraire, la perte d'un *électron nucléaire* (rayons β) a pour effet d'augmenter d'une unité la charge de celui-ci, donc d'élever d'une unité le nombre atomique de l'atome. Cette loi assume au radium G une parfaite identité avec le plomb (colonne IV), car le radium F dont il dérive par perte d'une particule α (étudié par Marie Curie), correspond au polonium qui, lui, se classe sans aucun doute dans la colonne du bismuth (colonne VI).

D'après la loi Soddy-Fajans, un élément peut présenter après toute une série de transmutations, à la suite de l'émission d'une particule α et de deux particules β par exemple, des propriétés identiques à ses propriétés initiales. Dans

l'exemple cité, bien que la masse atomique soit diminuée de 4 unités (perte d'un noyau d'hélium), les propriétés chimiques et spectroscopiques qui ne dépendent que de la charge du noyau et de la disposition des électrons tournant autour de celui-ci (électrons satellites) ne changent pas. Malgré la différence de structure du noyau, de tels éléments occupent une même place dans le tableau de Mendeleïeff. En dehors de leurs propriétés radioactives et de leurs masses atomiques, nous ne possédons aucun moyen pour les distinguer l'un de l'autre; l'identité de structure des atomes se manifeste jusqu'aux couches d'électrons les plus internes, car ils émettent tous deux le même spectre de Röntgen. De tels éléments sont dits *isotopes* et l'ensemble d'isotopes qui occupent une même case du tableau de Mendeleïeff constitue une *pléiade*.

Les isotopes sont donc des éléments dont les noyaux atomiques possèdent une même charge (éléments de même nombre atomique) et qui ne se distinguent ni physiquement ni chimiquement l'un de l'autre bien que leurs masses atomiques diffèrent. On peut évidemment se représenter le cas inverse de deux éléments qui, possédant une même masse atomique, différeraient par les charges de leurs noyaux. De tels cas existent, ils se forment à la suite de l'émission d'un électron, ce qui élève le nombre atomique sans modifier sensiblement la masse atomique. On les appelle *isobares*.

Le radium G et le plomb sont des isotopes, ou, plus exactement, le plomb (ordinaire) est lui-même un mélange d'isotopes. La masse atomique du radium G est 206,0, celle du thorium D est théoriquement 208,1 ($231 - 6 \times 4$) et expérimentalement 207,9, tandis que celle du plomb ordinaire (mêlé des deux précédents) est 207,2.

La théorie de l'isotopie, issue d'audacieuses hypothèses, s'est vue confirmée par l'expérience. Elle prouve, ainsi que la classification linéaire de Moseley l'a déjà mis en évidence, que, contrairement aux anciennes conceptions chimiques, la

masse atomique n'est nullement la caractéristique fondamentale de l'élément. C'est le nombre atomique (charge du noyau) qui conditionne les propriétés chimiques et spectroscopiques de la matière.

Le tableau de la page 107 représente les différentes pléiades qui ont été démêlées jusqu'à présent. Plusieurs des masses atomiques n'ont été déterminées qu'à partir de bases théoriques, car un grand nombre de radioéléments se présentent en si faibles quantités qu'il n'a pas encore été possible de les étudier autrement que par la mesure extrêmement précise de leur radioactivité.

3. **Les spectres de rayons positifs.** — Il était infiniment probable que les éléments non radioactifs fussent également composés d'un mélange d'isotopes (non discernables chimiquement). Comme ces corps n'émettent aucun rayonnement, on ne peut mettre à profit que les propriétés qui dépendent directement de la *masse* des atomes. La mesure directe des masses atomiques d'éléments extraits de minerais d'âges géologiques différents n'a réussi que pour le plomb. Mais on peut en outre utiliser la diffusion, ou la déviation électromagnétique des ions pour réaliser cette séparation.

Nous savons que la vitesse de diffusion d'un gaz est fonction de sa masse moléculaire (cette vitesse est à peu près inversement proportionnelle à la racine carrée de la masse atomique pour les corps simples monatomiques). On peut ainsi séparer par diffusion fractionnée des gaz de masses atomiques différentes et, par suite, des isotopes.

Mais la seconde méthode, qui repose sur la déviation des rayons canaux, est beaucoup plus générale. Nous avons montré que cette déviation ne dépend que du quotient $\frac{e}{M}$, et par suite de la seule masse M , si les ions portent la même charge. L'analyse des rayons canaux a été poussée très loin, dans ces tout derniers temps, grâce aux travaux de

J. J. Thomson, et surtout de son élève F. W. Aston. Ce dernier réalisa l'enregistrement photographique des déviations électromagnétiques d'un très mince pinceau de rayons canaux. Chaque déviation correspondant à une valeur particulière du quotient $\frac{e}{M}$ se distingue par une tache noire sur la photographie. Comme la charge d'un ion peut varier (1ε , 2ε , 3ε , ...), on obtient plusieurs images pour chacun d'eux. Pour identifier les différents points d'un tel *spectrogramme de masse*, il est nécessaire de fixer sur celui-ci un certain nombre de repères. Ceux-ci sont fournis par les ions CO^2 , CH^3 , ... presque toujours présents dans ces expériences et qui proviennent de la graisse des fermetures du tube.

La figure 37 représente une série de spectrogrammes d'Aston. On aperçoit nettement sur la ligne supérieure qui appartient au néon deux lignes : $\mathcal{A} = 20$ et $\mathcal{A} = 22$ qui correspondent aux deux isotopes de ce gaz. Le néon ordinaire, de masse atomique 20,2, est par conséquent un mélange de 90 pour 100 de $\text{Ne}_{(20)}$ et de 10 pour 100 de $\text{Ne}_{(22)}$ (les nombres entre parenthèses représentent les masses atomiques \mathcal{A} et non les nombres atomiques N).

Le spectrogramme du chlore (lignes 2, 3 et 4) n'est pas moins intéressant. La masse atomique du chlore est 35,37, mais aucune tache n'est visible à l'endroit correspondant à cette valeur de \mathcal{A} ; par contre, on observe toute une série de taches aux points $\mathcal{A} = 35$, 36, 37 et 38. Comme, en général, les isotopes se différencient au moins par deux unités de poids atomique, Aston admet qu'il existe deux isotopes du chlore ($\mathcal{A} = 35$ et 37) et que les points 36 et 38 correspondent à des molécules de gaz chlorhydrique $\text{Cl}_{(35)}\text{H}$ et $\text{Cl}_{(37)}\text{H}$. On pourrait aussi admettre qu'ils proviennent des molécules $\text{Cl}_{(35)}^2$, $\text{Cl}_{(37)}^2$, $\text{Cl}_{(35)}\text{Cl}_{(37)}$ portant des charges 2ε . Un très grand nombre d'éléments se sont ainsi montrés comme formés d'un mélange d'isotopes. Le tableau suivant (p. 106)

Isotopes (1).

charge de Nozar

(mécanisme réaction chimique)

Nombre atomique.	Élément.	Masse atomique.	Nombre minimum d'isotopes.	Masses atomiques des isotopes dans l'ordre de leur concentration.
1	H	1,008	1	1,008
2	He	4,00	1	4
3	Li	6,94	2	7-6
4	Be	9,1	1	9
5	B	10,90	2	11-10
6	C	12,005	1	12
7	N	14,008	1	14
8	O	16,00	1	16
9	F	19,00	1	19
10	Ne	20,2	2	20-22
11	Na	23,00	1	23
12	Mg	24,32	3	24-25-26
13	Al	27,0	1	27
14	Si	28,3	2 (3)	28-29 (30)
15	P	31,04	1	31
16	S	32,06	1	32
17	Cl	35,46	2	35-37
18	Ar	39,9	2	40-36
19	K	39,10	2	39-41
20	Ca	40,07	2	40-44
26	Fe	55,84	1 (2)	56-(54)
28	Ni	58,68	2	58-60
30	Zn	65,37	4	64-66-68-70
33	As	74,96	1	75
34	Se	79,2	6	80-78-76-82-77-74
35	Br	79,92	2	79-81
36	Kr	82,92	6	84-86-82-83-80-78
37	Rb	85,45	2	85-87
50	Sn	118,7	7 (8)	{ 120-118-116-124-119 -117-122-(121)
51	Sb	120,2?	2	121-123
53	I	126,92	1	127
54	Xe	130,2	7 (9)	{ 129-132-131-134-136 (128-130-(126-124))
55	Cs	132,81	1	133
80	Hg	200,6	(6)	(197-200)-202-204

Les nombres entre parenthèses sont provisoires.

(1) Ce tableau est extrait de : Marcel BOLL et Georges ALLARD, *Cours de Chimie (Métaux et Cations)*, p. 317 (Dunod, Paris, 1922) et complété d'après ASTON (mai 1923).

ISOTOPES (suite) (1).

79	80	81	82	83	84	85	86		
Au	Hg1							197	
								198	
	Hg2 ^(Hg)							199	
								200	
	Hg3							201	
								202	
	Hg4	Tl						203	
								204	
				RaG					205
		Ac C''	AcD (Pb)						206
		Th C''	ThD	Bi					207
									208
		Ra C''	RaD	RaE	Po				209
			AcB	AcC	AcC'				210
			ThB	ThC	ThC'				211
									212
			RaB	RaC	RaC'				213
					AcA				214
					ThA				215
							?		216
						RaA			217
								EmAc	218
							EmTh	219	
								220	
							EmRa	221	
								222	
?	AcX							223	
	ThX							224	
								225	
	Ra							226	
		Ac	RdAc					227	
	MsThI	MsThII	RdTh					228	
								229	
			Io					230	
			UY	Pa				231	
			Th					232	
								233	
			UX	BvUZ	UH			234	
								235	
								236	
								237	
						UI		238	
	87	88	89	90	91	92			

Ce tableau représente les deux dernières lignes de la classification périodique ; on a indiqué en ordonnées les masses atomiques et en abscisses les nombres atomiques. On a représenté par Hg1, Hg2, Hg3, Hg4 les isotopes connus du mercure (Hg) et (Pb) représentent les éléments mercure et plomb qui figurent dans le tableau officiel des masses atomiques. Les points d'interrogation représentent des éléments inconnus : un halogène (nombre atomique 85) et un alcalin (nombre atomique 87).

(1) Tableau extrait de : Marcel BOLL et Georges ALLARD, *Cours de Chimie (Métaux et Cations)*, p. 316 (Dunod, Paris, 1922).

donne la composition isotopique des éléments étudiés jusqu'ici.

Il résulte de ces recherches que l'arsenic, le carbone, le fluor, l'hydrogène, l'hélium, l'azote, l'oxygène, le phosphore, etc. sont, sans aucun doute, des « éléments simples »

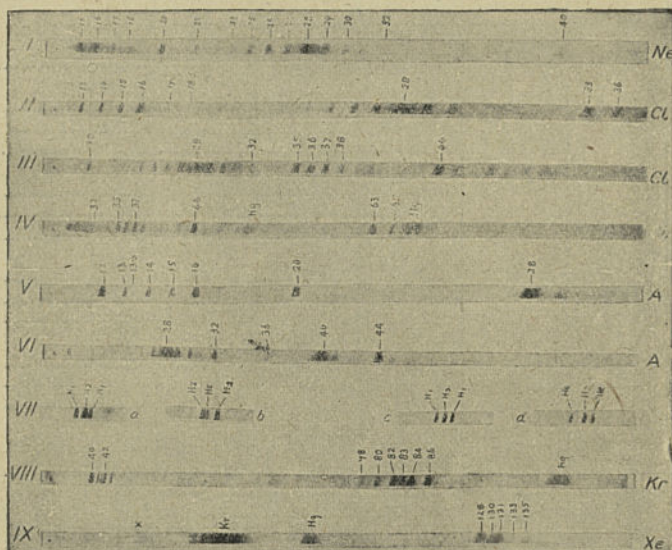


Fig. 37. — Spectrogrammes de masse d'après Aston.

composés d'atomes d'une seule espèce, tandis que le bore, le brome, le chlore, le mercure, le krypton, le néon, le silicium, le xénon, etc. sont des « mélanges d'éléments » (on convient de réserver le nom d'éléments aux composants de ces derniers corps).

Mais le résultat le plus remarquable de ces recherches, c'est que la masse atomique de tous les « éléments simples » sont toujours des nombres entiers (exception faite pour l'hydrogène $H = 1,008$). On peut avec raison supposer qu'il en sera de même des éléments dont l'analyse isotopique n'a

pas encore été effectuée et que leur masse atomique fractionnaire n'est que le résultat du mélange de plusieurs isotopes. Ce fait a une importance considérable, comme on s'en rendra compte dans la suite.

4. Les masses atomiques et l'unité de la matière. — A l'époque où Dalton introduisit l'hypothèse atomique en chimie, la technique expérimentale était encore très grossière; aussi le fait que les masses atomiques de tous les éléments étaient à peu près des multiples entiers de celle de l'hydrogène, suggéra, à l'Anglais Prout, l'hypothèse que l'hydrogène pouvait bien être un constituant universel de tous les atomes (1815). Mais on abandonna bientôt cette hypothèse après que Berzélius eut prouvé par des expériences très précises que la masse atomique de certains éléments tels que le chlore n'étaient certainement pas un multiple entier de celle de l'hydrogène. On passa d'un extrême à l'autre, et certains proclamèrent même que les masses atomiques des éléments étaient incommensurables et nièrent ainsi catégoriquement la possibilité d'une unité dans la matière. Pourtant, cet argument pouvait être facilement réfuté, car rien ne faisait prévoir *a priori* que la masse fût une propriété additive dans ces agglomérations intratomiques, comme cela se produit dans les combinaisons d'atomes et de molécules (Lavoisier et Stas). Actuellement, nous avons au contraire la quasi-certitude que l'addition rigoureuse des masses ne se produit pas dans ce cas; en particulier, la théorie de la relativité prévoit une diminution de la masse du système final par suite de l'échange d'énergie qui accompagne cette combinaison (voir p. 111). Toujours est-il que les écarts entre les masses atomiques et les nombres entiers étaient trop considérables pour être attribuées uniquement aux causes qui précèdent.

Les découvertes d'Aston nous ont ramenés à l'ancienne conception de Prout; on ne peut attribuer à une pure coïncidence le fait que les masses atomiques de tous les « éléments

simples » sont, à peu près, des nombres entiers. Quant au rapport de 1,008 à 16 des masses des atomes d'hydrogène et d'oxygène, on l'explique en tenant compte des considérations suivantes :

1° La masse atomique de l'hélium, par rapport à l'oxygène = 16, est très voisine de 4;

2° Dans tous les phénomènes radioactifs, on constate la présence d'hélium (noyaux (He^{++}));

3° Les éléments dont la masse atomique est très voisine d'un nombre entier peuvent se grouper en progressions arithmétiques de raison 4 :

O.	*Ne.	Mg.	Si.	S.	Ar.	Ca.
16	20	24	28	32	40*	40
F.	Na.	Al.	P.	Cl.	K.	
19	23	27	31	35	39	

(seul l'argon* fait exception).

Des considérations statistiques plus rigoureuses (Rydberg, 1900) prouvent, sans aucun doute, qu'il ne s'agit pas ici de coïncidences fortuites, mais bien d'une corrélation nécessaire. On peut conclure de ce qui précède que le noyau d'hélium doit jouer un rôle important dans la formation du noyau des atomes de masse atomique élevée; ce qui n'exclut par la vieille hypothèse de Prout. Il est très probable que ces noyaux d'hélium ne sont eux-mêmes formés que de l'agglomération de 4 noyaux d'hydrogène et que l'échange d'énergie qui accompagne cette combinaison est si considérable qu'il explique, selon la théorie de la relativité, la perte de masse observée entre $4\text{H} = 4,032$ et $\text{He} = 4,002$.

Pour comprendre ce dernier point, il convient de nous étendre un peu sur une des conséquences les plus importantes de la théorie de la relativité : la loi de l'inertie

Energie de la

de l'énergie. Selon Einstein et Langevin, toute portion de l'espace, où se trouve localisée de l'énergie, sous quelque forme que ce soit, possède une certaine inertie, donc une masse, dont la valeur (en grammes) est donnée par le quotient de l'énergie (en ergs) par le carré de la vitesse de la lumière ($M = \frac{E}{c^2}$). Inversement, la masse « ordinaire » peut être envisagée comme une condensation d'énergie. La quantité d'énergie contenue alors dans 1 g de matière vaut $E = M c^2 = 1 \times c^2 = 9.10^{20}$ ergs, ce qui équivaut à 10 trillions de kilogrammètres, ou encore, converti en chaleur, à environ 20 trillions de petites calories (1). La quantité de chaleur dégagée dans le phénomène de radioactivité ne représente donc qu'une infime partie de l'énergie totale contenue dans la matière, car, ainsi que nous l'avons déjà mentionné, la quantité totale de chaleur dégagée par 1 g de radium s'élève à 3 milliards de petites calories (soit environ la 7000^e partie de la réserve totale d'énergie contenue dans 1 g de matière).

La théorie de la relativité apporte de nouvelles précisions au sujet des masses atomiques et de la possibilité des transmutations artificielles. Calculons ainsi quelle est la quantité d'énergie rayonnée par le radium C, qui émet des particules α animées d'une énorme vitesse, 2.10^9 cm : s, soit $\frac{1}{15}$ de c . Si nous posons comme unité $H = 1$ (correspondant à $O = 16$), la masse d'une particule α est 4. Son énergie cinétique s'élève alors à $\frac{1}{2} M v^2 = \frac{1}{2} \cdot 4 \cdot \left(\frac{1}{15}\right)^2 = 0,009 c^2$ (pour convertir ce résultat en unité absolue d'énergie, en erg, il faut multiplier celui-ci par la masse ($M_H = 1,64.10^{-24}$ g) d'un atome d'hydrogène). Cette énergie est la plus forte de toutes celles qui s'observent dans le domaine de l'atomistique. D'après la théorie de la relativité, cette énergie possède une masse

(1) En d'autres termes, une petite calorie pèse un vingt-milliardième de milligramme.

de 0,009 unités de masse atomique

$$\left(M = \frac{c}{c^2} = \frac{0,009 c^2}{c^2} = 0,009 \right);$$

il suffirait donc de déterminer le poids atomique avec une précision de 3 décimales pour mettre en évidence la diminution de masse qui accompagne le dégagement d'énergie. Nous avons ainsi un nouvel exemple de ce que Voigt appelait le « triomphe de la quatrième décimale ».

Étudions du même point de vue la formation de l'hélium à partir de l'hydrogène. La masse atomique de l'hélium étant 4 et son nombre atomique (la charge du noyau) 2, on peut considérer son noyau comme formé de 4 noyaux d'hydrogène H^+ et de 2 électrons (nous nous occupons ici uniquement de la formation du noyau et négligeons par conséquent les deux électrons satellites nécessaires à la neutralisation de l'atome). D'après les mesures les plus précises, la masse atomique de l'hydrogène est 1,0077, celle de l'hélium 4,002, celle de l'électron $\frac{1}{1830}$. Si le noyau d'hélium résulte de la combinaison de 4 noyaux d'hydrogène, lors de sa formation il disparaît $4 \cdot 1,0077 + \frac{2}{1830} - 4,002 = 0,03$ unités de masse atomique ou $0,03 c^2$ ergs. Valeur qui égale environ le triple de l'énergie cinétique présente dans les particules α du radium C ($0,009 c^2$). Inversement, pour décomposer un noyau d'hélium en noyaux d'hydrogène, il faudra lui fournir cette même quantité d'énergie $0,03 c^2$. L'énergie des particules α est donc insuffisante pour ébranler l'édifice du noyau d'hélium; aussi ne possédons-nous actuellement aucun moyen pour désagréger celui-ci.

5. **La désintégration des noyaux.** — On est en droit de se demander si cette désagrégation artificielle, par l'action des

particules α du radium C, ne pourrait être produite dans d'autres édifices atomiques moins stables.

Les recherches effectuées dans ces dernières années (depuis 1919) par Rutherford répondent affirmativement. En 1914, Marsden avait déjà observé au sein d'une masse d'hydrogène soumise au rayonnement du radium C la présence de quelques rayons α , dont la « portée » était 4 fois plus grande que celle des particules α du radium C (toute particule α disparaît brusquement après avoir parcouru un trajet déterminé, figure 23). Les observations de Marsden s'expliquent en admettant que certains noyaux d'hélium communiquent par choc toute leur énergie à un noyau d'hydrogène qui, possédant une masse 4 fois moindre, parcourt avec la même énergie cinétique un trajet 4 fois plus long. Ce cas se présente relativement assez rarement, car il est nécessaire que la particule α vienne frapper le noyau d'hydrogène en plein centre. Rutherford a démontré par la mesure de leurs déviations électromagnétiques que ces particules sont effectivement composées d'un noyau d'hydrogène. Poursuivant ses recherches, Rutherford découvrit la présence des mêmes noyaux d'hydrogène H^+ dans de l'azote soumis au même traitement. Nous n'avons qu'une seule manière d'expliquer la présence de ces noyaux d'hydrogène : ceux-ci sont expulsés du noyau de l'atome d'azote par les particules α du radium C. C'est la première démonstration directe que nous possédons de *l'existence de noyaux d'hydrogène dans le noyau d'autres éléments*. On démontre à partir de la théorie de la relativité que l'énergie des particules α du radium est juste suffisante pour désintégrer un atome d'azote et le transformer en atome de carbone après élimination de deux noyaux d'hydrogène.

Ce qui précède nous donne une idée des procédés d'investigation dont la science se sert pour scruter la structure du noyau, et des résultats qu'elle a acquis dans ce domaine. Nous ne pouvons nous étendre davantage sur toutes les par-

ticularités de ces recherches, lesquelles se poursuivent actuellement avec beaucoup d'activité ⁽¹⁾.

Avant de terminer ce rapide aperçu, signalons encore que l'influence de la théorie de la relativité sur nos conceptions atomiques ne s'est pas limitée aux conséquences de l'inertie de l'énergie, laquelle se rattache encore à la relativité restreinte (1905), mais que le développement de la relativité généralisée (1915) a eu une répercussion bien plus considérable dans ce domaine, notamment en ce qui concerne la forme des trajectoires assignées aux électrons. Nous avons acquis la certitude, depuis l'explication des anomalies de la planète Mercure par les théories d'Einstein, que l'ancienne mécanique de Képler-Newton n'est pas applicable aux corps qui, comme les électrons, sont animés d'une très grande vitesse. C'est grâce à ces nouvelles considérations que la théorie de Bohr-Sommerfeld arrive à expliquer les anomalies des spectres jusque dans leurs moindres détails.

6. **Conclusions.** — Nous avons terminé notre brève incursion dans le domaine de l'atomistique moderne. Bien que certains points soient encore inachevés ou provisoires, de l'ensemble de nos connaissances se dégage un certain nombre de directives qui semblent bien ne plus devoir être influencées par le développement ultérieur de nos recherches.

L'atomistique actuelle nous ramène à l'ancien système philosophique du *dynamisme*. Elle dénie à la matière même presque toutes ses propriétés, puisqu'elle ramène celles-ci à un jeu de forces et de mouvements. Un atome de chlore ne possède pas par lui-même la couleur verte, une masse atomique 35 ou 37, ..., toutes ses propriétés ne sont que le résultat de rotations et de sauts d'électrons, qui se produisent au sein même de l'atome par suite de l'interaction électrons-

⁽¹⁾ Cf. le rapport de Rutherford dans *Atomes et Electrons* (Paris, 1922).

noyau. Comme éléments irréductibles et insécables n'apparaissent plus aujourd'hui que l'électron et le noyau d'hydrogène (proton). En attribuant à ces corpuscules une série de processus dynamiques : théorie des quanta, actions électrostatiques et électromagnétiques des charges, compliquées par le déplacement de celles-ci (théories dont le développement intégral aboutit actuellement à une contradiction avec la loi de Maxwell), l'atomistique arrive, à partir d'un petit nombre de principes, à rendre qualitativement compréhensible (sous forme d'un modèle simple), un nombre considérable de phénomènes des plus disparates et permet même de prévoir quantitativement, avec une parfaite rigueur, la plupart d'entre eux. Nous en déduisons immédiatement un second principe, celui de l'unité de notre représentation physique de l'univers. Nous sommes en droit d'espérer parvenir, dans un avenir rapproché, à l'explication complète de tous les phénomènes physicochimiques et de toutes les propriétés de la matière à l'aide de quelques principes. En attendant, les représentations partielles que nous nous faisons de la réalité ne sont pas encore parfaitement cohérentes. Parmi les problèmes les plus brûlants se trouve celui de la constitution du noyau auquel se rattachent les questions : qu'est-ce en réalité que l'électron, que le proton, qu'est-ce qui détermine la valeur d'une charge élémentaire d'électricité ? Ainsi que nous l'avons déjà mentionné (p. 67) cette question est probablement en relation avec la raison pour laquelle l'énergie ne se présente que sous forme des quanta de Planck, tout au moins au moment où elle passe de la matière à un champ de force. Exprimé mathématiquement, il est infiniment probable qu'il existe entre les constantes e et μ de l'électron, les constantes e et M_{II} , d'un noyau d'hydrogène et le quantum de Planck h , ainsi que probablement la vitesse de la lumière c , encore une autre relation que celle qu'exprime la formule de Rydberg. Il est bien possible que la constante de gravitation G (c'est-à-dire la

force suivant laquelle s'attirent deux masses de 1 g séparées par 1 cm) soit également liée à ces grandeurs.

Le développement de l'atomistique met également en évidence le phénomène général de l'absorption de la chimie par la physique ⁽¹⁾. Il est bien évident que la chimie restera, tant au point de vue didactique que technique, une science particulière; mais, grâce à de nombreuses recherches dont les plus récentes sont dues à Kossel ⁽²⁾ et à Born ⁽³⁾, la « chimie physique » mène déjà depuis longtemps et avec droit une existence indépendante. En tout cas, il est actuellement certain qu'en principe, tous les phénomènes chimiques ne sont qu'une forme particulière de forces et de processus purement physiques.

Nous concluons par une courte observation philosophique. La conception purement phénoménologique de la science, qui limitait le but de la physique (et de la chimie) à la recherche de lois générales et auquel se rattache toute l'énergétique : les résultats de Carnot, Clausius et Mayer, la mécanique de Hertz, la théorie de la chaleur de Fourier, celle de la lumière de Maxwell, etc., est actuellement dépassée, grâce au développement grandiose et inespéré de l'atomistique qui se présente au contraire comme une méthode particulièrement « réaliste ». D'autre part, la théorie de la relativité, qui a remporté dans ces dernières années un succès non moins retentissant, appartient au type inverse d'explication, au type phénoménologique. Ces deux manières d'envisager les faits présentent de nombreuses contradictions, qui toutes n'ont pas été encore aplanies, mais l'avenir montrera que les deux routes doivent converger et tendre ensemble vers une unification de notre conception de l'Univers.

⁽¹⁾ Cf. note ⁽¹⁾, p. 74.

⁽²⁾ *Les forces de valence* (Blanchard, Paris, 1922).

⁽³⁾ *La constitution de la matière* (Blanchard, Paris, 1922).

VIII.

NOTES ANNEXES.

1. **Les formules fondamentales de la théorie cinétique** ⁽¹⁾. — Posons : n le nombre des molécules contenues dans 1 cm^3 de gaz ; u la vitesse moyenne de ces molécules ; m la masse d'une molécule.

Étudions ce qui se passe au sein d'une sphère de rayon r . Pour cela, nous poserons en principe que :

1^o *Toutes les molécules se déplacent librement* (les trajectoires des molécules sont indépendantes l'une de l'autre). — Si deux molécules A et B, dont les vitesses étaient opposées, se rencontrent, chaque molécule occupe à tout moment la position qu'aurait eue l'autre si le choc n'avait pas eu lieu. Tout se passe comme s'il n'y avait pas eu de rencontre ; le nombre de chocs qui se produisent en un laps de temps déterminé ne sera donc nullement modifié par de telles réflexions centrales. On prouve qu'il en est de même en cas de réflexion oblique, mais la démonstration est plus longue.

2^o *Toutes les molécules se déplacent parallèlement à des diamètres de la sphère* (les trajectoires des molécules sont des droites). — Si une molécule frappe la paroi de la sphère sous un angle φ (fig. 38), elle rebondit en faisant avec la normale un angle de réflexion égal à l'angle d'incidence et rencontre de nouveau la paroi sous le même angle φ . Elle décrit ainsi un contour polygonal régulier ouvert, dont chaque côté vaut $2r \cos \varphi$. Pour effectuer ce trajet, la molécule met $\frac{2r \cos \varphi}{u}$ secondes ; donc, en une seconde, elle frappe $\frac{u}{2r \cos \varphi}$ fois la paroi de la sphère. Si F est la force avec laquelle une molécule tombant nor-

(1) Cette Note se rapporte au Chapitre I (§ 6).

malement sur la paroi vient frapper celle-ci, en cas de choc oblique, seule la composante $F \cos \varphi$ agirait sur la paroi. La contribution d'une molécule particulière à la pression totale est proportionnelle au

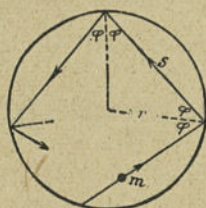


Fig. 38. — Sur la théorie cinétique des gaz.

nombre de chocs par seconde sur la paroi, et à la force de ceux-ci; comme, par ailleurs, le premier facteur renferme $\frac{1}{\cos \varphi}$ et le second facteur contient $\cos \varphi$, ces deux influences se compensent parfaitement dans les chocs obliques, et la force exercée par de telles molécules sur la paroi est égale à celle d'une molécule qui viendrait la frapper normalement.

3° Grâce à ces simplifications, la formule fondamentale de la théorie cinétique est maintenant facile à établir. Découpons sur la sphère une surface de 1 cm^2 et considérons les molécules qui vont et viennent entre cette surface et contre celle qui lui est diamétralement opposée. Comme, dans le volume envisagé, il y a en tout $\frac{4\pi}{3} r^3 n$ molécules, lesquelles viennent frapper toutes les parties de la sphère, il ne parvient que $\frac{2}{4\pi r^2} \cdot \frac{4\pi}{3} r^3 n$, soit $\frac{2}{3} rn$ molécules sur les 2 cm^2 considérés. Chacune des molécules frappe $\frac{u}{2r}$ fois par seconde (car $\cos \varphi = 1$), à tour de rôle, l'une ou l'autre de ces surfaces. Chacune de celles-ci reçoit donc par seconde

$$\frac{1}{2} \cdot \frac{u}{2r} \cdot \frac{2}{3} rn = \frac{nu}{6} \text{ chocs.}$$

Pour calculer la force correspondant à ces chocs, nous admettons que la paroi exerce, pendant le temps très court τ , sur la molécule qui vient la frapper une force F , jusqu'à ce que la vitesse u de la molécule soit annulée, puis qu'ensuite elle exerce encore cette même force pen-

dant un même temps τ pour rendre à la molécule sa vitesse initiale u . En vertu de la loi de l'égalité entre l'action et la réaction, cette force F est également exercée pendant le temps 2τ par la molécule sur la paroi. D'après la loi fondamentale bien connue de la mécanique, l'accélération (et la retardation) de cette molécule vaut

$$\frac{u}{\tau} = \frac{F}{m};$$

donc

$$2F\tau = 2mu.$$

Si le nombre de chocs est tel qu'à l'instant même où une molécule quitte la paroi après le temps 2τ , une autre molécule vient frapper celle-ci, le gaz exercera sur la paroi une force constante F . Pour que cela ait lieu, il suffit que la paroi subisse $\frac{1}{2\tau}$ chocs par seconde.

En réalité, le nombre de chocs $\frac{nu}{6}$ est beaucoup plus grand que $\frac{1}{2\tau}$. La force exercée par le gaz est par conséquent beaucoup plus grande que F , et comme, par suite du grand nombre de chocs reçus, les irrégularités dans leur distribution s'atténuent, la force p exercée par le gaz est autant de fois plus grande que F , que le nombre $\frac{nu}{6}$ est plus grand que $\frac{1}{2\tau}$. Il s'ensuit que :

$$p = \frac{\frac{nu}{6}}{\frac{1}{2\tau}} F = \frac{nu}{6} F 2\tau = \frac{nu}{6} 2mu = \frac{1}{3} nm u^2.$$

p n'est autre que la pression du gaz, puisque c'est la force que subit continuellement, de la part du gaz, 1 cm^2 d'une paroi. Elle est calculée ici en unités absolues (barye = dyne/cm²).

$$1 \text{ atm.} = 1,033 \text{ kg/cm}^2 = 1033,980,6 \text{ baryes} = 1013230 \text{ baryes.}$$

Comme nm représente la masse totale du gaz contenu dans 1 cm^3 , ou sa densité δ , $p = \frac{1}{3} \delta u^2$, formule dont nous nous sommes servis dans le texte, page 16. Or la densité δ est égale au quotient de la masse par le volume; en remplaçant δ par $\frac{M}{v}$, on trouve

$$pv = \frac{1}{3} M u^2 = \frac{2}{3} \left(\frac{1}{2} M u^2 \right);$$

$\frac{1}{2} M u^2$ est l'énergie cinétique totale des molécules d'un volume ν de gaz.

D'après la loi des gaz parfaits (Boyle-Amontons-Gay-Lussac), $p\nu = RT$, il s'ensuit que $\frac{3}{2} RT$ représente l'énergie totale d'un gaz (à condition que cette énergie n'existe que sous forme de mouvement de translation des molécules, ce qui n'est vrai que pour les gaz parfaits monatomiques).

Si ν représente maintenant le volume moléculaire qui, d'après la loi d'Avogadro, est le même pour tous les corps ($22,410 \text{ cm}^3$ sous la pression de 1 atmosphère et à la température absolue $T = 273^{\circ},1$), R a une valeur parfaitement définie, la même pour tous les gaz :

$$R = \frac{1013300 \times 22410}{273,1} = 8,313 \cdot 10^7 \text{ ergs/deg.}$$

Quand la température s'élève de 1° , l'énergie totale du gaz augmente de $\frac{3}{2} R$ (d'après la formule plus haut) et celle d'une seule molécule de $\frac{3}{2} R : \mathfrak{N}$, en posant \mathfrak{N} (nombre d'Avogadro) = $6,06 \cdot 10^{23}$. Le quotient $\frac{R}{\mathfrak{N}}$ est une constante universelle k et vaut $1,372 \cdot 10^{-16} \text{ erg : degré}$.

Comme une molécule (animée seulement d'un mouvement de translation) possède trois degrés de liberté (voir p. 65), un échauffement de 1° entraîne pour chacun des degrés de liberté une augmentation d'énergie de

$$\frac{\frac{3}{2} R : \mathfrak{N}}{3} = \frac{1}{2} R : \mathfrak{N} = \frac{1}{2} k \text{ ergs.}$$

Dans la théorie du rayonnement de Planck, k représente encore le facteur de proportionnalité entre l'entropie d'un système et sa « probabilité thermodynamique » (1). Voir également le paragraphe 6.

Les lois concernant les chaleurs spécifiques c_p et c_v peuvent aussi se déduire de la théorie cinétique d'une manière relativement simple.

Si l'on communique de la chaleur (de l'énergie) à un gaz dont le

(1) Cf. Eugène BLOCH, *La théorie cinétique des gaz* (Paris, 1921).

volume ne varie pas, il faut lui fournir (pour élever sa température de 1°) $M c_v$ petites calories. D'autre part, cette quantité d'énergie égale $\frac{3}{2} R$. Si nous exprimons les calories en unités de travail, en les multipliant par l'équivalent mécanique de la calorie J , il vient :

$$M c_v J = \frac{3}{2} R,$$

d'où

$$M c_v = \frac{3 R}{2 J}.$$

Si l'on remplace R et J par leurs valeurs $8,313.10^7$ ergs: degré et $4,185.10^7$ ergs: cal, on trouve :

$$M c_v = 2,980 \text{ (calories),}$$

résultat qui, comme nous l'avons vu (Chap. I, § 7), correspond parfaitement à celui que l'on obtient expérimentalement à l'aide des gaz monatomiques.

Pour calculer le travail fourni par un gaz chauffé sous pression constante, on suppose celui-ci enfermé dans un récipient cylindrique de section s , dont une des bases est mobile. La pression qu'exerce le gaz sur cette base égale $p.s$. Si, pour maintenir la pression constante, il a fallu déplacer le fond de l cm, le travail effectué contre la pression extérieure est $p.s.l$, ce qui peut s'écrire (si nous faisons remarquer que le produit de la base s par la longueur l représente l'augmentation du volume du gaz) : $p(v_2 - v_1)$; v_1 et v_2 représentant respectivement le volume avant et après l'élévation de température. Or, nous savons que $p v = RT$, en particulier sous pression constante

$$p(v_2 - v_1) = R(T_2 - T_1).$$

D'autre part, la quantité d'énergie nécessaire uniquement à l'élévation de la température du gaz vaut

$$M c_v J(T_2 - T_1) = \frac{3}{2} R(T_2 - T_1).$$

Par conséquent, pour élever de cette même température un gaz qui se détend, il faudra ajouter à cette énergie le travail d'expansion nécessaire pour maintenir sa pression constante, et l'énergie totale sera :

$$M c_p J(T_2 - T_1) = \frac{3}{2} R(T_2 - T_1) + R(T_2 - T_1) = \frac{5}{2} R(T_2 - T_1).$$

Le rapport de la chaleur spécifique à pression constante à la chaleur spécifique à volume constant vaut donc

$$\frac{c_p}{c_v} = \frac{5}{3}.$$

Pour les gaz aux molécules polyatomiques (possédant un plus grand nombre de degrés de liberté), il s'ajoute au numérateur et au dénominateur un terme ζ_i qui représente l'énergie interne. Ce terme ζ_i est plus difficile à évaluer; pour les gaz biatomiques, il vaut à peu près $R(T_2 - T_1)$, de sorte que leur rapport $\frac{c_p}{c_v}$ égale alors environ $\frac{7}{5}$, valeur qui coïncide approximativement avec celle que l'on observe chez un grand nombre de gaz biatomiques.

La discussion de ces formules, qui conduit à la détermination du nombre d'Avogadro, nous entraînerait trop loin. Le lecteur que la question intéresse trouvera dans *Les Atomes* de Perrin (Alcan, Paris) un exposé simplifié de cette question.

2. **Dénombrement des grains dans les émulsions (Perrin) (1).** — Les grains d'une émulsion (atmosphère en miniature) se comportent, sous l'action de la pesanteur et du mouvement brownien, de la même manière que les molécules de l'atmosphère sous l'influence de la pesanteur et de leur mouvement propre. Il y a correspondance entre la pression atmosphérique de l'une et la *pression osmotique* (2) de l'autre. La viscosité peut retarder l'établissement de l'état d'équilibre, mais elle n'influe nullement sur l'état lui-même, ce qui nous permet de faire ici abstraction de ce facteur.

Nous désignons par n le nombre de particules réparties dans 1 cm^3 ; ce nombre varie d'ailleurs avec la hauteur h dans la solution. Considérons une couche de très faible épaisseur dh et de 1 cm^2 de section. Soient v le volume des particules, ϖ leur poids spécifique et ϖ' celui du dissolvant. Le nombre de particules contenues dans cette couche est de $n \cdot 1 \cdot dh = n \cdot dh$, leur poids de $n \cdot v \cdot \varpi \cdot dh$ et la pression de haut en bas qu'elles subissent de la part du liquide $n v \varpi' dh$. La force dirigée de haut en bas vaut donc $n v (\varpi - \varpi') dh$ grammes. Pour obtenir celle-ci en unités absolues de force (dynes), il faut multiplier ce résultat par g (et remplacer alors ϖ par le produit de g par la densité δ). Cette pres-

(1) Cette Note se rapporte au Chapitre II (§ 2).

(2) C'est là le terme qui exprime la tendance que présente une solution à toujours se diluer davantage.

sion qu'exerce cette couche sur les couches inférieures doit être compensée par la différence de pression osmotique aux extrémités de cette couche. Comme la pression osmotique est plus forte en bas qu'en haut (comme elle diminue, par conséquent, quand h augmente), on a :

$$-dp = nv(\delta - \delta')g dh.$$

D'autre part, la formule fondamentale de la théorie cinétique

$$p = \frac{1}{3} nmu^2$$

(où m est la masse d'une particule) donne par différentiation

$$dp = \frac{1}{3} mu^2 dn,$$

et, en comparant avec la formule précédente,

$$nv(\delta - \delta')g dh = -\frac{1}{3} mu^2 dn.$$

On en déduit :

$$\frac{dn}{n} = -\frac{3vg}{mu^2} (\delta - \delta') dh.$$

Si nous intégrons entre 0 et h , nous obtenons ⁽¹⁾

$$\text{Log } n - \text{Log } n_0 = -\frac{3vg(\delta - \delta')}{mu^2} h$$

ou

$$(1) \quad \text{Log } \frac{n_0}{n} = +\frac{3vg(\delta - \delta')}{mu^2} h.$$

On déduit de cette relation l'énergie cinétique $\frac{1}{2} mu^2$ de chaque particule pour une température absolue T .

Si tout le développement de la théorie osmotique est exact, cette énergie cinétique doit être la même que celle des molécules d'un gaz à la même température.

On a donc (§ 1)

$$\frac{1}{2} mu^2 = \frac{3}{2} kT = \frac{3}{2} RT : \mathfrak{N}.$$

(1) Les symboles Log représentent des logarithmes népériens, qu'on obtient en multipliant les logarithmes vulgaires par la constante 2,3026.

Si nous remplaçons le produit mu^2 dans la formule (1) par le double de cette dernière valeur, on obtient

$$\text{Log} \frac{n_0}{n} = \frac{3vg(\delta - \delta')h}{3RT} \mathfrak{K},$$

d'où l'on déduit le nombre d'Avogadro

$$\mathfrak{K} = \text{Log} \frac{n_0}{n} \frac{RT}{vg(\delta - \delta')h}.$$

Toutes les données de cette relation, sauf le volume v des particules, sont connues. La mesure de cette dernière grandeur s'effectue d'après la formule de Stokes qui donne la vitesse de chute d'une petite particule dans un milieu visqueux (voir Chap. II, § 3). Si η est le *coefficient de frottement interne* du milieu, F la force constante agissant sur une petite sphère de rayon r (F égale ici à la différence entre le poids de la particule et la poussée qu'elle subit de bas en haut), la vitesse de chute est alors

$$\xi = \frac{F}{6\pi\eta r}.$$

Dans le cas qui nous intéresse :

$$F = \frac{4\pi r^3}{3} (\delta - \delta') g,$$

donc

$$\xi = \frac{2}{9} \frac{r^2 g (\delta - \delta')}{\eta};$$

d'où l'on déduit

$$r = 3 \sqrt{\frac{\xi \eta}{2g(\delta - \delta')}}.$$

Perrin trouva ainsi en étudiant des émulsions de gomme-gutte ($r = 0,14 \mu$ à $0,45 \mu$) des valeurs de \mathfrak{K} comprises entre 5 et 8.10^{23} . Avec des émulsions de mastic ($r = 0,52 \mu$), il trouva $\mathfrak{K} = 7,2.10^{23}$. La meilleure valeur a été obtenue à l'aide d'une émulsion de gomme-gutte dont le rayon des grains avait $0,212 \mu$ de diamètre et a donné comme résultat $\mathfrak{K} = 7,05.10^{23}$. L'imprécision dans l'évaluation du rayon des particules et la difficulté du maintien d'une température rigoureusement constante sont les principales causes d'erreur de cette méthode.

3. **Théorie élémentaire de l'effet Zeeman** (d'après H.-A. Lorentz) (1). — Soit un électron (*fig. 39*) de charge e et de masse μ , qui décrit une circonférence de rayon r_0 avec une vitesse v_0 . Sa vitesse angulaire est $\omega_0 = \frac{v_0}{r_0}$. La force F_0 exercée par un noyau placé au centre de la circonférence et qui retient l'électron sur sa trajectoire doit être égale, d'après des lois bien connues, à la force centrifuge $\mu r_0 \omega_0^2$.

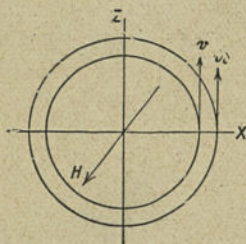


Fig. 39. — Effet Zeeman.

Faisons agir sur ce système un champ magnétique perpendiculaire d'intensité H (sur le dessin, les lignes de force sont normales à la figure et dirigées d'arrière en avant). Ce champ exerce sur l'électron en mouvement une force normale à sa trajectoire et dirigée vers l'intérieur de la circonférence dans l'exemple qui nous concerne. L'électron parcourra par conséquent une nouvelle trajectoire plus courte, pour laquelle il nous faut déterminer les éléments r , v , ω , F . Si nous inversons le champ magnétique, la trajectoire sera augmentée de la même quantité. La force exercée par le champ sur l'électron de charge e (en unités C.G.S. électromagnétiques) vaut $e H v$. Cette force s'ajoute ou se retranche à la force attractive du noyau; on a par conséquent

$$(1) \quad \mu r \omega^2 = F \pm e H v = F \pm e H r \omega.$$

Lorentz propose l'hypothèse (peu probable) que la force F est une force quasi élastique, c'est-à-dire proportionnelle à la distance r . Cette hypothèse ne correspond nullement à la théorie de Rutherford qui est basée sur les lois de Coulomb et admet par conséquent une proportionnalité de cette force à l'inverse du carré de la distance r . Si néanmoins, nous acceptons l'hypothèse de Lorentz, nous avons :

$$F : F_0 = r : r_0.$$

(1) Cette Note se rapporte au Chapitre IV (§ 3).

Donc

$$F = \frac{F_0 r}{r_0} = \frac{\mu r_0 \omega_0^2 \cdot r}{r_0} = \mu r \omega_0^2.$$

Remplaçons F par cette valeur dans (1).

$$(2) \quad \mu r \omega^2 = \mu r \omega_0^2 \pm e H r \omega.$$

Divisons les deux membres par μr :

$$\omega^2 = \omega_0^2 \pm \frac{e}{\mu} H \omega,$$

ce qui peut encore s'écrire

$$\omega^2 - \omega_0^2 = (\omega - \omega_0)(\omega + \omega_0) = \pm \frac{e}{\mu} H \omega,$$

d'où

$$(3) \quad \omega - \omega_0 = \pm \frac{e}{\mu} H \frac{\omega}{\omega + \omega_0}.$$

Comme le membre de droite est relativement très petit par rapport aux deux termes ω et ω_0 , l'effet Zeeman ne modifie que très légèrement la période d'oscillation et l'on peut pratiquement considérer ω_0 comme égal à ω dans le dénominateur du rapport $\frac{\omega}{\omega + \omega_0}$ sans modifier sensiblement cette équation

$$(4) \quad \omega - \omega_0 = \pm \frac{e}{\mu} H \frac{\omega}{2\omega} = \pm \frac{1}{2} \frac{e}{\mu} H.$$

Rappelons que la vitesse angulaire $\omega = \frac{2\pi}{T} = 2\pi\nu$, en désignant par ν le nombre de rotations effectuées par seconde (fréquence des ondes émises).

On obtient ainsi comme expression finale de la différence δ entre la fréquence primitive et celle qui résulte de l'effet Zeeman :

$$(5) \quad \delta = \nu - \nu_0 = \pm \frac{1}{4\pi} \frac{e}{\mu} H.$$

En réalité, les électrons ne se déplacent pas uniquement sur des orbites perpendiculaires au champ magnétique, mais plus généralement sur des trajectoires elliptiques placées dans tous les plans possibles. Une théorie complète de l'effet Zeeman doit tenir compte de ces faits. Il apparaît alors que la forme d'oscillation la plus générale est toujours décomposable en deux oscillations circulaires opposées et une oscilla-

tion rectiligne perpendiculaire aux deux premières. Si l'atome est disposé de manière que cette dernière oscillation soit parallèle à la direction du champ, les deux autres sont perpendiculaires au champ et subissent les modifications étudiées. Quand on observe la source lumineuse suivant la direction Y du champ (la figure 40, vue de face), la composante rectiligne (de fréquence initiale ν_0) ne possède aucune énergie dans cette direction (puisque la lumière vibre transversalement), tandis que les deux autres oscillations donnent deux ondes polarisées circulairement en sens inverse l'une de l'autre avec une fréquence modifiée. Quand on examine, au contraire, la source lumineuse

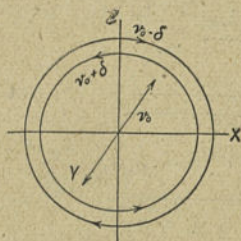


Fig. 40. — Effet Zeeman.

dans une direction normale au champ (dans le plan même de la trajectoire), on observe les deux vibrations modifiées sous forme d'ondes polarisées rectilignement ($\backslash Z$) (puisque les cercles se projettent suivant des droites), en même temps que la vibration rectiligne non modifiée ($\backslash Y$). Dans ce cas, on observe un triplet (effet transversal), au lieu d'un doublet dans le cas précédent (effet longitudinal). Du sens de la polarisation circulaire des ondes $\nu_0 + \delta$ et $\nu_0 - \delta$, on peut déduire que l'électron est bien formé d'une charge négative. La mesure de la différence δ donne immédiatement par la relation (5) la valeur du quotient $\frac{e}{\mu}$. On trouve pour celle-ci 1,8.10⁷, valeur identique à celle des particules cathodiques.

Au sujet de l'interprétation de l'effet Zeeman par la théorie de Bohr, on consultera avec fruit : l'Ouvrage de Bohr lui-même (voir p. 83).

4. Calcul de la masse et de la vitesse des particules par leurs déviations électrique et magnétique ⁽¹⁾. — 1° *Déviations électriques*. — Une

(1) Cette Note se rapporte au Chapitre III (§ 3).

particule électrisée de masse μ et de charge e (en unités électrostatiques) se déplace avec la vitesse v dans le champ électrique présent entre les deux plateaux d'un condensateur de longueur l . Au delà de ceux-ci, à la distance a , se trouve un écran fluorescent qui recueille les rayons (nous opérons ici avec des rayons cathodiques) (fig. 41). Le champ électrique agit alors comme une force constante, accélérante (dirigée vers le bas sur la figure où elle agit comme le ferait la force gravifique sur une masse lancée horizontalement). La particule décrit par conséquent dans le champ un tronçon de parabole, puis elle continue sa trajectoire linéaire au sortir du champ, suivant la tangente à la para-

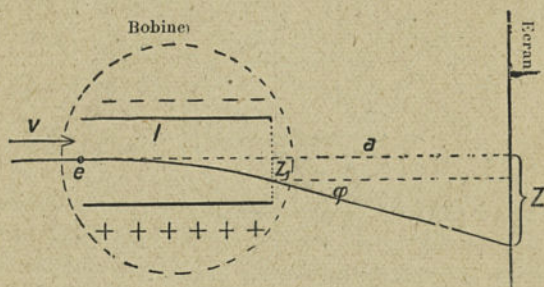


Fig. 41. — Déviations (électrique et magnétique) des rayons cathodiques.

bole en ce point. Désignons par γ l'accélération que prend la particule dans le champ (analogue à l'accélération g de la pesanteur), et par E l'intensité du champ, alors $\gamma = \frac{eE}{\mu}$.

La déviation z_1 dans le champ égale $\frac{1}{2} \gamma t^2 = \frac{1}{2} \cdot \frac{eE}{\mu} \cdot \left(\frac{l}{v}\right)^2$.

La composante verticale de la vitesse (dirigée vers le bas)

$$z' = \gamma t = \frac{eE}{\mu} \cdot \frac{l}{v};$$

la composante horizontale x' reste constante et vaut v ; l'angle de déviation φ est alors déterminé par

$$(1) \quad \tan \varphi = \frac{z'}{x'} = \frac{eE}{\mu} \cdot \frac{l}{v} \cdot \frac{1}{v} = \frac{eEl}{\mu v^2}.$$

A une distance a du condensateur, l'électron « tombe » (en plus de la

déviations subies entre les plateaux) de $a \tan \varphi$, de sorte que la déviation totale est

$$z = z_1 + a \tan \varphi = \frac{1}{2} \frac{eE}{\mu} \left(\frac{l}{v} \right)^2 + a \frac{eEl}{\mu v^2},$$

d'où

$$(2) \quad z = \frac{eEl}{2\mu v^2} (l + 2a).$$

z , E , l et a sont mesurables, cette égalité contient en outre le quotient $\frac{e}{\mu}$ et la vitesse v (au carré).

2° *Déviations magnétiques.* — Dans la figure 41, le champ magnétique (produit par deux bobines) est dirigé perpendiculairement au plan de la figure d'arrière en avant (le pôle nord se trouve donc en avant de la figure). Désignons par Y la direction de ce champ. D'après la loi de Biot-Savart-Laplace, ce champ exerce sur une particule électrisée en mouvement une force dirigée vers le haut (perpendiculairement au champ et à la direction de déplacement de la particule), si la charge e de la particule est donnée en unités électrostatiques ⁽¹⁾ et qu'on représente par H l'intensité du champ, la force est $\frac{eHv}{c}$. Sous l'action de cette force, l'électron se met à décrire une circonférence dont le rayon r est tel que sa force centrifuge est équilibrée par cette force $\left(\frac{\mu v^2}{r} = \frac{eHv}{c} \right)$. Par la mesure du rayon de courbure, on obtient une nouvelle méthode de détermination du quotient $\frac{e}{\mu}$ et de la vitesse v . Mais il est plus facile d'effectuer ces mesures en réglant le champ magnétique de manière qu'il compense exactement la déviation électrique; la tache de fluorescence apparaît alors à la même place que quand aucune action électromagnétique n'est exercée. Dans ces conditions, la force électrique doit être égale à la force magnétique et l'on a

$$(3) \quad eE = \frac{eHv}{c}.$$

(1) Sa valeur en unités électromagnétiques est donc $\frac{e}{c}$, où c est la vitesse de la lumière.

d'où l'on tire

$$v = \frac{E}{H} c.$$

L'égalité (2) permet alors de calculer le quotient $\frac{e}{\mu}$.

On peut encore déterminer v et $\frac{e}{\mu}$ par la mesure de l'échauffement produit par rayons cathodiques, combinée à la mesure du courant électrique équivalent à ceux-ci; on peut aussi obtenir ces deux valeurs par la chute de potentiel au voisinage de la cathode. La concordance de ces résultats avec ceux obtenus par la mesure de la déviation électromagnétique est une nouvelle confirmation de l'exactitude de cette théorie.

5. La masse électromagnétique (1). — Un électron sphérique de charge e et de rayon a se déplace avec la vitesse v suivant un axe X, et constitue ainsi un « courant » entouré de lignes de forces magnétiques circulaires, dont le plan est perpendiculaire à la direction du mouve-

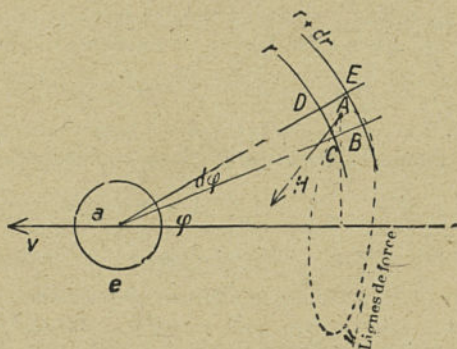


Fig. 42. — Calcul de l'énergie magnétique.

ment (fig. 42). Envisageons à un instant donné un point A (distant de r du centre de l'électron) où le champ a une intensité H ; soit φ l'angle de r avec l'axe X. D'après la loi de Biot-Savart-Laplace, l'intensité du champ est

$$H = \frac{ev}{c} \frac{\sin \varphi}{r^2}.$$

(1) Cette Note se rapporte au Chapitre III (§ 6).

La densité de l'énergie en un point d'un champ magnétique est $\frac{H^2}{8\pi}$, de sorte que l'énergie contenue dans un volume dV vaut

$$d\mathcal{C} = \frac{H^2}{8\pi} dV.$$

Pour déterminer l'énergie totale du champ magnétique produite par l'électron, il faut intégrer cette valeur depuis la surface de l'électron jusqu'à l'infini.

Dans ce but, nous opérons de la manière suivante. Nous traçons dans le plan de la figure du centre de l'électron deux rayons voisins formant avec l'axe X des angles φ et $\varphi + d\varphi$ et deux circonférences de rayons r et $r + dr$. Le point A est situé au centre du quadrilatère BCDE ainsi formé. Comme le champ magnétique possède un axe de symétrie X, si nous effectuons la rotation de la figure autour de l'axe, le champ H sera le même sur toute la circonférence décrite par le point A. Le quadrilatère BCDE engendre ainsi un tore (un anneau) dont le volume est égal à la surface du quadrilatère multipliée par le chemin parcouru par A.

Ce dernier est une circonférence de rayon $r \sin \varphi$ et, comme la surface du quadrilatère égale $r dr \cdot d\varphi$, le volume du tore vaut

$$2\pi r^2 \sin \varphi dr d\varphi$$

et l'énergie magnétique qu'il contient

$$d\mathcal{C} = \frac{H^2}{8\pi} 2\pi r^2 \sin \varphi dr d\varphi = \frac{e^2 v^2}{4c^2} \frac{\sin^3 \varphi}{r^2} dr d\varphi.$$

Nous intégrons ensuite cette énergie entre les limites $\varphi = 0$ et $\varphi = \pi$ en maintenant r constant et obtenons ainsi l'énergie totale d'une enveloppe sphérique comprise entre les rayons r et $r + dr$. Comme

$$\int_0^\pi \sin^3 \varphi d\varphi = \frac{4}{3},$$

cette énergie vaut $\frac{e^2 v^2}{3c^2} \frac{dr}{r^2}$.

En intégrant ensuite cette valeur par rapport à r (entre a à l'infini), on obtient

$$\mathcal{C} = \frac{e^2 c^2}{3ac^2},$$

valeur que nous avons mentionnée (Chap. III, § 6), et dont on déduit la masse électromagnétique en divisant ce résultat par $\frac{v^2}{2}$; en effet, on a

$$\mathcal{C} = \frac{1}{2} \mu_0 v^2,$$

d'où

$$\mu_0 = \frac{2\mathcal{C}}{v^2} = \frac{2}{3} \frac{e^2}{ac^2}.$$

Toutes ces déductions ne sont valables qu'autant que la vitesse v de l'électron n'est pas trop grande (par rapport à c). Si v devient très grand, la formule

$$H = \frac{ev}{c} \frac{\sin \varphi}{r^2}$$

n'est plus applicable pour déterminer la valeur du champ au point A (car l'action prend un certain temps pour se transmettre de O à A, temps pendant lequel l'électron, s'étant déplacé sensiblement, n'occupe plus rigoureusement la position O). Dans ce cas, les calculs sont beaucoup plus compliqués; ils ont été effectués en premier lieu par von Searle et Heaviside (1896) et plus récemment, en employant une autre méthode, par Abraham (1903). On doit faire, dans ce cas, une distinction entre les masses longitudinale et transversale (c'est-à-dire entre les inerties suivant la direction de déplacement et dans le sens perpendiculaire à celle-ci) et, d'autre part, entre les masses calculées à partir de l'énergie cinétique et à partir de la quantité de mouvement.

Nous ne mentionnons ici que l'expression de la « masse cinétique », qu'on trouve égale à :

$$\mu = \frac{e^2}{ac^2} \left(\frac{2}{3} + \frac{2}{5} \frac{v^2}{c^2} + \frac{2}{7} \frac{v^4}{c^4} + \dots \right);$$

μ dépend donc du rapport $\frac{v}{c}$; si celui-ci est petit, ses puissances successives sont négligeables et l'on retombe sur l'ancienne formule.

Tous ces calculs se reposent sur la théorie classique du temps et de l'espace absolu.

D'après le principe de relativité (1905), la masse mesurée par un observateur immobile est donnée par

$$\mu = \frac{\mu_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}},$$

μ_0 représentant la valeur de la masse pour un observateur se déplaçant avec l'électron, donc immobile par rapport à celui-ci.

On consultera également avec fruit, au sujet de l'« inertie de l'énergie », le livre de Langevin : *La Physique depuis vingt ans.*

6. Loi du rayonnement de Planck (1). — On n'est pas encore parvenu jusqu'à ce jour à établir d'une manière tout à fait élémentaire la loi de Planck (2). La formule finale donne, en fonction de λ et de T , l'énergie rayonnée (en une seconde) par un corps noir :

$$(1) \quad S(\lambda, T) = \frac{c_1}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\frac{c_2}{\lambda T}} - 1},$$

où $c_1 = 8\pi ch$ (h représente le quantum d'action, et c , comme d'habitude, la vitesse de la lumière), $c_2 = \frac{ch}{k}$ (k représente la constante, mentionnée au paragraphe 1, qui est en relation directe avec le nombre d'Avogadro). La détermination expérimentale de c_1 et c_2 donne par conséquent la valeur du nombre d'Avogadro ($\mathfrak{N} = 6,06.10^{23}$). D'après les meilleures estimations, le quantum d'action $h = 6,554 \cdot 10^{-27}$ erg : sec.

Si l'on dérive l'égalité (1) par rapport à λ , on obtient, si l'on remplace, pour simplifier, par E_λ le dénominateur $e^{\frac{c_2}{\lambda T}} - 1$ de la seconde fraction :

$$(2) \quad \frac{dS}{d\lambda} = -\frac{5c_1}{\lambda^6} E_\lambda + \frac{c_1 c_2}{\lambda^7 T} \frac{e^{\frac{c_2}{\lambda T}}}{E_\lambda^2}.$$

Le rayonnement est maximum, quand la condition $\frac{dS}{d\lambda} = 0$ est remplie, donc quand

$$(3) \quad -5c_1 \lambda T E_\lambda^3 + c_1 c_2 e^{\frac{c_2}{\lambda T}} = 0.$$

Cette égalité contient λ et T sous forme de produit λT , on tire donc de cette relation que $\lambda_m T = \text{constante}$ (λ_m est la longueur d'onde correspondant au maximum de rayonnement). C'est ce qu'exprime la loi

(1) Cette Note se rapporte au Chapitre IV (§ 4).

(2) On pourra consulter l'Ouvrage de Léon Brillouin, *La théorie des quanta et l'atome de Bohr*, où la formule de Planck est déduite des postulats de la théorie de Bohr.

de déplacement de Wien : *Les longueurs d'onde du rayonnement maximum sont inversement proportionnelles aux températures absolues.*

Le rayonnement total se calcule en intégrant cette relation pour toutes les longueurs d'onde comprises entre zéro et l'infini. Pour exécuter cette intégration, on pose $\frac{c_2}{\lambda T} = u$, donc $\lambda = \frac{c_2}{uT}$, qui donne par différentiation $d\lambda = - \left[\left(\frac{c_2}{u^2 T} \right) du \right]$ et $\lambda^5 = \frac{c_2^5}{u^5 T^5}$. Dans ces conditions, on trouve

$$\int_0^\infty S(\lambda, T) d\lambda = \int_\infty^0 c_1 \frac{u^5 T^5}{c_2^5} \frac{c_2 du}{u^2 T} \frac{1}{e^u - 1} = c_1 \left(\frac{T}{c_2} \right)^4 \int_\infty^0 \frac{u^3 du}{e^u - 1}.$$

Comme l'intégrale définie qui subsiste à droite est en tout cas un facteur numérique constant (indépendant de T et de λ), on déduit de cette relation : *Le rayonnement total est proportionnel à la quatrième puissance de la température absolue.* C'est la loi du rayonnement de Stefan-Boltzmann, qui, ainsi que la loi de Wien, avait déjà été trouvée empiriquement et confirmée bien avant la théorie de Planck.

7. Application de la théorie de Bohr à l'atome d'hydrogène (1). — Comme première condition de la théorie des quanta, nous avons la relation

$$(1) \quad 2\pi\mu va = nh \quad (n = 1, 2, 3, \dots),$$

qui montre que l'« action » de l'électron (sur une orbite circulaire de rayon a) est un multiple entier du quantum de Planck. On désigne en mécanique par « action » le produit d'une masse par une vitesse et un chemin parcouru. Ce dernier vaut dans le cas présent $2\pi a$. Nous admettons en outre que la force centrifuge de l'électron $\frac{\mu v^2}{a}$ est compensée par une force attractive qui suit la loi de Coulomb $\frac{Ee}{a^2}$. Comme, dans le cas de l'atome d'hydrogène, le noyau ne porte qu'une charge, cette dernière grandeur vaut $\frac{e^2}{a^2}$ et l'on a l'égalité

$$(2) \quad \frac{\mu v^2}{a} = \frac{e^2}{a^2} \quad \text{ou} \quad \mu v^2 a = e^2.$$

(1) Cette Note se rapporte au Chapitre V (§ 4).

En divisant (2) par (1) :

$$(3) \quad \frac{v}{2\pi} = \frac{e^2}{nh}, \quad \text{d'où} \quad v = \frac{2\pi e^2}{nh}.$$

Introduisons cette dernière valeur de v dans l'égalité (1) :

$$(4) \quad a = \frac{nh}{2\pi\mu v} = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 \mu e^2}.$$

Cette dernière équation nous montre que les rayons des diverses orbites décrites par l'électron sont proportionnels au carré du nombre de quanta n correspondant. Le rayon de la circonférence la plus intérieure que peut décrire l'électron, obtenu en posant $n = 1$, vaut

$$a_1 = 0,55 \cdot 10^{-8} \text{ cm.}$$

(Ce résultat concorde avec le rayon approximatif, de l'ordre de 10^{-8} , calculé plus haut.)

La vitesse de l'électron, donnée par l'équation (3), varie en raison inverse du nombre de quanta et devient par conséquent de plus en plus faible sur les trajectoires les plus extérieures. L'énergie cinétique $\frac{\mu v^2}{2}$ décroît donc également avec le rayon, en même temps que l'énergie potentielle de l'électron augmente, car il faut effectuer un certain travail pour l'éloigner du noyau. Si n et m sont les nombres de quanta relatifs à deux orbites de rayons a_n et a_m ($n < m$), d'après les lois de l'électrostatique, l'augmentation de l'énergie potentielle est

$$Ee \left(\frac{1}{a_n} - \frac{1}{a_m} \right)$$

et, dans le cas qui nous intéresse, $e^2 \left(\frac{1}{a_n} - \frac{1}{a_m} \right)$. Cette valeur vaut exactement le double de la diminution d'énergie cinétique correspondante; en effet, d'après l'équation (2), l'énergie cinétique de l'électron est

$$\frac{\mu v^2}{2} = \frac{1}{2} \frac{e^2}{a}.$$

La diminution de cette énergie, quand l'électron passe de la $n^{\text{ième}}$ à la $m^{\text{ième}}$ orbite est alors $\frac{1}{2} e^2 \left(\frac{1}{a_n} - \frac{1}{a_m} \right)$.

Quand un électron saute de la $m^{\text{ième}}$ à la $n^{\text{ième}}$ orbite, seule la moitié de

l'énergie potentielle libérée $e^2 \left(\frac{1}{a_n} - \frac{1}{a_m} \right)$ est utilisée pour l'augmentation de l'énergie cinétique, tandis que l'autre moitié se transforme en énergie rayonnante. Par conséquent, l'énergie rayonnée vaut elle aussi $\frac{1}{2} e^2 \left(\frac{1}{a_n} - \frac{1}{a_m} \right)$. Si l'on remplace les rayons a_n et a_m par leurs valeurs tirées de l'équation (4), on trouve pour cette dernière énergie :

$$(5) \quad \mathcal{E} = \frac{1}{2} e^2 \frac{4 \pi^2 \mu e^2}{h^2} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right).$$

D'après ce qui a été dit (Chap. V, § 4), cette valeur détermine la fréquence ν de la lumière émise. De $\mathcal{E} = h\nu$, on déduit

$$\nu = \frac{2 \pi^2 \mu e^4}{h^3} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right),$$

ainsi que nous l'avons mentionné dans le texte.

Le nombre U_n des révolutions effectuées par seconde, par l'électron sur la $n^{\text{ième}}$ orbite, qui est l'inverse de la période T_n , s'obtient à partir des équations (3) et (4) :

$$U_n = \frac{1}{T_n} = \frac{v_n}{2 \pi a_n} = \frac{2 \pi e^2 \cdot 4 \pi^2 \cdot \mu e^2}{nh \cdot 2 \pi n^2 h^2} = \frac{4 \pi^2 \mu e^4}{n^3 h^3}.$$

Si nous multiplions les deux termes de cette dernière équation par n et effectuons les mêmes opérations pour la $m^{\text{ième}}$ orbite, on obtient après avoir soustrait le premier résultat du second et divisé par 2 :

$$\frac{1}{2} (n U_n - m U_m) = \frac{2 \pi^2 \mu e^4}{h^3} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) = \nu,$$

formule dont nous nous sommes servis (Chap. V, § 4) et qui exprime la fréquence ν de la lumière émise pendant le saut de l'électron de la $m^{\text{ième}}$ orbite (où il n'effectuait que U_m tours par seconde) jusqu'à la $n^{\text{ième}}$ (où il tourne à raison de U_n tours par seconde).

8. Lois des transmutations radioactives (1). — 1° Si R est la masse d'une substance radioactive et λ la fraction de cette substance qui se désintègre par seconde, la masse qui disparaît pendant un temps dt est

$$(1) \quad -dR = \lambda R dt.$$

(1) Cette Note se rapporte au Chapitre VII (§ 4).

Si la masse initiale est R_0 , l'intégrale de cette équation différentielle est, comme on sait,

$$(2) \quad R = R_0 e^{-\lambda t}.$$

Pour trouver la *période de transformation* τ ⁽¹⁾, on pose $R = \frac{1}{2} R_0$, on a alors

$$-\lambda\tau = \text{Log} \frac{1}{2} \quad \text{ou} \quad \lambda\tau = \text{Log} 2.$$

2° Soit un radioélément R_1 d'une vie relativement longue (par exemple le radium) qui se transmute en une substance R_2 dont la transmutation s'effectue assez rapidement (par exemple le niton). Après un temps suffisamment long, il se forme autant de R_2 qu'il disparaît de R_1 . Par conséquent, il faut que $dR_1 = dR_2$, ou d'après (1) :

$$\lambda_1 R_1 dt = \lambda_2 R_2 dt.$$

Il s'ensuit que, dans cet état, que l'on appelle l'«*équilibre radioactif*», les quantités R_1 et R_2 sont en raisons inverses des constantes radioactives λ , ou, ce qui revient au même, directement proportionnelles aux périodes de transformation ($R_1 : R_2 = \tau_1 : \tau_2$). Cette relation sert à déterminer les vies moyennes ⁽²⁾ difficiles à observer directement. On calcule, par exemple, de cette manière d'après la quantité constante de radium contenu dans les minerais d'uranium, la durée de transmutation de l'uranium. Les produits intermédiaires entre l'uranium et le radium n'influent nullement sur la validité de cette égalité car

$$\lambda_1 R_1 = \lambda_2 R_2 = \lambda_3 R_3, \dots$$

(1) C'est-à-dire le temps au bout duquel la masse présente n'est plus que la moitié de la masse initiale.

(2) La vie moyenne est $\frac{1}{\lambda} = \frac{\tau}{\text{Log} 2} = 1,443 \tau$.

Tableau des masses atomiques des éléments ⁽¹⁾

(COMMISSION INTERNATIONALE, 1922).

Les éléments sont classés d'après les nombres atomiques N croissants.

Les chiffres en caractère gras renseignent sur la valence habituelle.

1. Hydrogène.....	1	H = 1,008
2. Hélium	0	He = 4,00
3. Lithium.....	1	Li = 6,94
4. Glucinium.....	2	Be = 9,1
5. Bore.....	3	B = 10,9
6. Carbone.....	4	C = 12,005
7. Azote.....	3 et 5	N = 14,008
8. Oxygène.....	2	O = 16,000
9. Fluor.....	1	F = 19,0
10. Néon	0	Ne = 20,2
11. Sodium.....	1	Na = 23,00
12. Magnésium.....	2	Mg = 24,32
13. Aluminium.....	3	Al = 27,0
14. Silicium.....	4	Si = 28,1
15. Phosphore.....	3 et 5	P = 31,04
16. Soufre.....	2 et 6	S = 32,06
17. Chlore.....	1	Cl = 35,46
18. Argon	0	Ar = 39,9
19. Potassium.....	1	K = 39,10
20. Calcium.....	2	Ca = 40,07
21. Scandium.....	3	Sc = 45,1
22. Titane.....	4	Ti = 48,1
23. Vanadium.....	3 et 5	V = 51,0
24. Chrome.....	3	Cr = 52,0
25. Manganèse.....	2	Mn = 54,93
26. Fer.....	2 et 3	Fe = 55,84
27. Cobalt.....	2	Co = 58,97
28. Nickel.....	2	Ni = 58,68
29. Cuivre.....	1 et 2	Cu = 63,57

⁽¹⁾ Ce tableau est extrait de : Marcel BOLL et Georges ALLARD, *Cours de Chimie (Métaux et Cations)*, p. 330-331 (Dunod, Paris, 1922).

Tableau des masses atomiques des éléments (suite)

(COMMISSION INTERNATIONALE, 1922).

Les éléments sont classés d'après les nombres atomiques N croissants.

Les chiffres en caractère gras renseignent sur la valence habituelle.

30. Zinc.....	2	Zn = 65,37
31. Gallium.....	2 et 3	Ga = 70,1
32. Germanium.....	4	Ge = 72,5
33. Arsenic.....	3 et 5	As = 74,96
34. Sélénium.....	2 et 6	Se = 79,2
35. Brome.....	1	Br = 79,92
36. Krypton	0	Kr = 82,92
37. Rubidium.....	1	Rb = 85,45
38. Strontium.....	2	Sr = 87,63
39. Yttrium.....	3	Y = 89,33
40. Zirconium.....	4	Zr = 90,6
41. Colombium.....	5	Cb = 93,1
42. Molybdène.....	6	Mo = 96,0
43. ?		
44. Ruthénium.....	3	Ru = 101,7
45. Rhodium.....	3	Rh = 102,9
46. Palladium.....	2	Pd = 106,7
47. Argent.....	1	Ag = 107,88
48. Cadmium.....	2	Cd = 112,40
49. Indium.....	2 et 3	In = 114,8
50. Étain.....	2 et 4	Sn = 118,7
51. Antimoine.....	3 et 5	Sb = 120,2
52. Tellure.....	2	Te = 127,5
53. Iode.....	1	I = 126,92
54. Xénon	0	Xe = 130,2
55. Césium.....	1	Cs = 132,81
56. Baryum.....	2	Ba = 137,37
57. Lanthane.....	3	La = 139,0
58. Cérium.....	3 et 4	Ce = 140,25
59. Praséodyme.....	3	Pr = 140,9
60. Néodyme.....	3	Nd = 144,3
61. ?		

Tableau des masses atomiques des éléments (suite)

(COMMISSION INTERNATIONALE, 1922).

Les éléments sont classés d'après les nombres atomiques N croissants.

Les chiffres en caractère gras renseignent sur la valence habituelle.

62. Samarium	3	Sm = 150,4
63. Europium.....	3	Eu = 152,0
64. Gadolinium.....	3	Gd = 157,3
65. Terbium.....	3	Tb = 159,2
66. Dysprosium.....	3	Dy = 162,5
67. Holmium.....	3	Ho = 163,5
68. Erbium.....	3	Er = 167,7
69. Thulium.....	3	Tu = 169,9
70. Ytterbium.....	3	Yb = 173,5
71. Lutécium.....	3	Lu = 175,0
72. Celtium.....	3	Ct = 178
73. Tantale.....	5	Ta = 181,5
74. Tungstène.....	6	W = 184,0
75. ?		
76. Osmium.....	4	Os = 190,9
77. Iridium.....	4	Ir = 193,1
78. Platine.....	2 et 4	Pt = 195,2
79. Or.....	1 et 3	Au = 197,2
80. Mercure.....	1 et 2	Hg = 200,6
81. Thallium.....	1 et 3	Tl = 204,0
82. Plomb.....	2	Pb = 207,20
83. Bismuth.....	3	Bi = 209,0
84. [Polonium]		Po
85. ?		
86. Niton.....	0	Nt = 222,4
87. ?		
88. Radium.....	2	Ra = 226,0
89. [Actinium].....		Ac
90. Thorium.....	4	Th = 232,15
91. [Brevium]		Bv
92. Uranium.....	6	U = 238,2

BIBLIOGRAPHIE

(EN LANGUE FRANÇAISE).

Exposés élémentaires.

- BAUER (E.). — *La théorie de Bohr, la constitution de l'atome et la classification périodique des éléments* (Hermann, éditeur).
- BOLL (M.). — *Euclide, Galilée, Newton, Einstein* (pour que tout le monde sache de quoi il s'agit) (Editions d'actualités).
- BOREL (E.). — *Le hasard* (Alcan, éditeur).
- DRUMAUX (P.). — *L'évidence de la théorie d'Einstein* (Hermann, éditeur).
- GUYE (C.-E.). — *L'évolution physico-chimique* (Chiron, éditeur).
- LANGEVIN (P.). — *L'aspect général de la théorie de la relativité* (Maison des étudiants).
- PERRIN (J.). — *Les atomes* (Alcan, éditeur).
- SODDY (F.). — *Le radium* [traduction A. Lepape] (Alcan, éditeur).

Ouvrages de documentation.

- ASTON (F.-W.). — *Les isotopes* [traduction S. Veil] (Hermann, éditeur).
- Atomes et électrons* [Rapports du III^e Congrès Solvay] (Gauthier-Villars, éditeur). Ouvrage accessible à des physiciens rompus aux théories modernes.
- BLOCK (E.). — *La théorie cinétique des gaz* (Colin, éditeur).
- BOHR (N.). — *Les spectres et la structure de l'atome* [traduction A. Corvisy] (Hermann, éditeur).
- BOLL (M.). — *Précis de Physique* [Introduction à une deuxième étude de la mécanique et de la physique] (Dunod, éditeur).

- BOLL (M.). — *Cours de Chimie* en deux tomes : I. *Lois générales, métalloïdes*; II. *Métaux et cations* [avec la collaboration de G. Allard] (Dunod, éditeur).
- BORN (M.). — *La constitution de la matière* [traduction H. Bellenot] (Blanchard, éditeur).
- BRAGG (W. et W.-L.). — *Rayons X et structure cristalline* [traduction G. Rivière] (Gauthier-Villars, éditeur).
- BRILLOUIN (L.). — *La théorie des quanta et l'atome de Bohr* (Blanchard, dépositaire).
- BROGLIE (M. DE). — *Les rayons X* (Blanchard, dépositaire).
- FORESTIER (A.). — *L'énergie rayonnante*, en tableaux synoptiques (Blanchard, éditeur).
- HOLLARD (A.). — *La théorie des ions et l'électrolyse* (Gauthier-Villars, éditeur).
- KOSSEL (W.). — *Les forces de valence et les spectres de Röntgen* [traduction M. Golay] (Blanchard, éditeur).
- LANGEVIN (P.). — *La physique depuis vingt ans* (Doin, éditeur).
- LEPAPE (A.). — *La discontinuité et l'unité de la matière* (Dupont, éditeur).
- MAUGUIN (CH.). — *La structure des cristaux* (Blanchard, dépositaire).

N. B. — Certains des Ouvrages cités par Bavink ont été traduits en français; la liste précédente ne mentionne que ceux dont la traduction est suffisante pour qu'on ne soit pas obligé de recourir au texte original.

INDEX ALPHABÉTIQUE

A.

Abraham (Max), 132.
Absorption de la lumière, 58.
Actinium, 99.
Aepinus, 70.
Affinité, 6.
Alcalinoterreux (Métaux), 12.
Alcalins (Métaux), 8, 12, 61.
Allard, 82, 101, 106, 141.
Amonton, 15.
Ampère, 3, 5.
Analyse spectrale, 59, 90.
Aromatiques (Composés), 89.
Arrhénius, 36.
Aston, 105, 109, 141.
Atome, vi, 2, 21, 28, 109.
Atome (Rayon de l'), 53, 74, 135.
Atome de Bohr, 78.
Atome de Rutherford, 70.
Atome-Gramme, 17.
Avogadro, 3, 5, 13, 17.

B.

Balmer, 75, 79, 95.
Bauer, 141.
Beckhold, 25.
Becquerel, 40.
Benzène, 89.

Bernoulli, 14, 15.
Berzélius, 6, 11, 109.
Biot, 129.
Bloch, 13, 120, 141.
Bohr, 75, 78, 94, 95, 114, 127, 134, 141.
Boll, 10, 13, 74, 82, 101, 106, 107, 138, 141, 142.
Bolomètre, 55.
Boltwood, 31, 34.
Boltzmann, 20, 21.
Borel, 13.
Born, 90, 116, 142.
Bragg, 84, 88, 142.
Braun, 42.
Bravais, 87.
Brillouin (L.), 64, 133, 142.
Brouillard, 28.
Brownien (Mouvement), 25, 122.

C.

Calorie (Équivalent mécanique de la), 14, 18, 121.
Carbone, 9 et 10.
Carnot, 116.
Chaleur (Conductivité de la), 20.
Chaleur spécifique, 16, 120.
Champ (Intensité du), 30.
Champ magnétique, 42, 51.
Charge du noyau, 72, 79.

Charge élémentaire, 27, 28, 39, 67, 71, 115.
 Charge spécifique, 45, 49, 67.
 Chlore, 4, 105, 114.
 Chimique (Structure), 8, 89.
 Cinétique (Énergie), 15, 19.
 Cinétique (Théorie), VII, 13, 19, 20, 26, 117.
Clausius, 116.
 Colloïdes, 24.
 Composés aromatiques, 89.
 Conductivité de la chaleur, 20.
 Conservation de l'énergie (Lois), 14.
 Constante de Rydberg, 77, 80, 95.
 Constante des gaz, 120.
 Constante diélectrique, 62.
 Constante de la gravitation, 115.
 Constantes physiques, 115.
 Convection (Courant de), 38.
 Corps gras, 89.
 Corps noir, 64.
 Corps organiques, 9.
Coulomb, 71, 125, 134.
 Courant de convection, 38.
 Courant électrique, 28.
Curie, 40, 97, 102.

D.

Dalton, 1, 2, 109.
Darwin, 73.
Debiere, 97.
De Broglie, 84, 142.
Debye, 67, 88, 90.
 Décharge dans les gaz, 39.
 Décomposition des couleurs, 58.
 Degré de liberté, 65.
 Déplacement de Wien, 134.
 Déviation des rayons α , 44, 71.

Déviation électromagnétique des particules, 42, 104, 127.
Dewar, 31.
 Diamant, 89.
 Diélectrique (Constante), 62.
 Diffraction des rayons X, 86.
 Diffusion, 20, 104.
 Dispersion (Optique), 59.
 Dissociation électrolytique, 36.
 Divisibilité de la matière, 23.
Döbereiner, 11.
Drumaux, 141.
Dulong, 17, 18.
 Dureté des rayons X, 84, 94.
 Dynamisme, 114.

E.

Écran au sulfure de zinc, 31.
 Effet Zeeman, 62, 78, 83, 125.
Ehrenhaft, 30, 34.
Eichenwald, 51.
Einstein, 26, 47, 52, 66, 67, 111.
 Électrique (Courant), 28.
 Electrochimie, 39.
 Électrolyse, 6, 35.
 Électrolytique (Dissociation), 36.
 Électromagnétique des particules (Déviation), 42, 104, 127.
 Électromagnétique (Masse), 50, 74, 130.
 Électron, v, 27, 45, 53, 69, 115.
 Électron (Masse de l'), 45, 74, 79.
 Éléments, 1, 108.
 Éléments (Transmutation des), 68, 97, 136.
 Éléments radioactifs, 48, 97.
 Émanation, 98.
 Émission de rayons α , 30, 48.
 Émission des rayons β , 30, 48.

Émission et absorption de la lumière, 58.

Émulsions, 24, 122.

Énergie, 50.

Énergie (Inertie de l'), 111.

Énergie cinétique, 15, 19.

Énergie du champ magnétique, 51.

Énergie potentielle, 19.

Équipartition de l'énergie, 65.

Équivalent mécanique de la calorie, 14, 18, 121.

F.

Fajans, 102.

Famille du thorium, 99.

Faraday, 35, 37, 62.

Forces moléculaires, 14.

Forestier, 142.

Fourier, 141.

Franklin, 70.

Fresnel, 54.

Friedrich, 87.

Frottement interne, 20.

G.

Galilée, 83.

Gallium, 13.

Gay-Lussac, 3, 13.

Gaz, 3, 15, 18, 39.

Gaz (Constante des), 120.

Gaz (Décharge dans les), 39.

Gaz monoatomiques, 19.

Gaz rares, 19.

Gehrcke, 47.

Geiger, 34.

Geissler, 40, 46.

Germanium, 13.

Goldstein, 46.

Gouttelettes de brouillard, 28.

Graham, 24.

Gramme, 50.

Graphite, 89.

Gravitation (Constante de la), 115.

Guye, 141.

H.

Halogènes, 8, 12.

Hallwachs, 47.

Heaviside, 117, 132.

Hélium, 31, 49, 108, 110, 112.

Helmholtz, 39.

Hertz, 56, 116.

Hittorf, 40.

Hoffmann, 100.

Hollard, 35, 142.

Huygens, 55.

Hydrogène, 21, 45, 76, 79, 109, 134.

I.

Indice de réfraction, 58.

Indigo, 9.

Inertie, 50.

Inertie de l'énergie, 111.

Interne (Frottement), 20.

Infrarouge, 55.

Intensité du champ, 30.

Interférence, 85.

Ionisation, 29.

Ions, 27, 34.

Isomérisie, vi, 8.

Isotopie, 103.

K.

Kayser, 77.

Kékulé, 7, 8, 89.

Képler, 114.

Knipping, 87.

Kossel, 116, 142.

L.

Langevin, 111, 133, 141, 142.
Laplace, 129.
Laue, 87.
Lavoisier, 1, 109.
Le Bel, 10, 89.
Lepape, 78, 142.
Le Verrier, 13.
 Liberté (Degré de), 65.
 Libre parcours moyen, 20.
Lobry de Bruyn, 25.
 Loi d'Avogadro, 3, 15, 20, 38.
 Loi de Biot-Savart-Laplace, 129.
 Loi de Dulong et Petit, 17, 67.
 Loi de Faraday, 37, 38.
 Loi de Képler, 71.
 Loi de Moseley, 91, 103.
 Loi de Planck, 65, 133.
 Loi des gaz parfaits, 120.
 Loi de Stefan-Boltzmann, 134.
 Loi du rayonnement de Planck, 67, 133.
Lorentz, 53, 61, 62, 125.
Loschmidt, 20, 21.
 Lumière (Absorption de la), 58.
 Lumière (Émission de la), 58.
 Luminescence, 39.
Lummer, 66.
Lyman, 77, 79, 95.

M.

Mach, 22, 40.
 Magnétique (Champ), 42, 51.
Malfitano, 25.
Marsden, 113.
Marx, 85.
 Masse, 50.
 Masse absolue des atomes, 21.
 Masse atomique, 3, 6, 104, 138.

Masse de l'électron, 45, 74, 79.
 Masse électromagnétique, 50, 74, 130.
 Matière (Unité de la), 109.
Mauguin, 84, 142.
Maxwell, 20, 56, 62, 116.
Mayer, 14, 18, 116.
 Métaux alcalinoterreux, 12.
 Métaux alcalins, 8, 12, 61.
Mendeleïeff, 10, 11, 13.
Meyer, 11.
Millikan, 30, 34.
 Modèles d'atome, 69.
 Moléculaires (Forces), 14.
 Molécule, vi, 3, 13, 27, 28, 109.
 Molécule des corps solides, 19.
Moseley, 19, 103.
 Mouvement brownien, 25, 122.

N.

Nagaoka, 70.
 Néon, 108.
Newton, 71, 114.
 Niton, 98.
 Nombre d'Avogadro, 20, 27, 34, 120, 124, 133.
 Nombre de Faraday, 46, 49.
 Nombre de Loschmidt, 20.
 Noyau, v, 71, 98, 113.
 Noyau (Charge du), 72.
 Nombre atomique, 73, 91, 102.

O.

Ondes électromagnétiques, 56, 75, 81.
 Osmotique (Pression), 122.
 Oscillateur, 60.
Ostwald (Wilhelm), 22, 40.
Ostwald (Wolfgang), 25.

P.

Parcours des rayons α , 113.
 Particules (Déviation électromagnétique des), 42, 104, 127.
 Particules α , 32.
Paschen, 77.
 Pechblende, 97.
 Période de transformation, 99, 137.
 Période propre des électrons, 61, 71, 125.
Perrin, 24, 26, 34, 43, 122, 141.
Petit, 17, 18.
 Phénomène de Zeeman, 62, 78.
 Phénoménologie physique, 116.
Planck, 48, 64, 67, 78, 120.
 Plan de polarisation (Rotation du), 62.
 Plomb, 98, 100, 102.
 Poids atomique, 3.
 Polonium, 98, 102.
 Potentielle (Énergie), 19.
 Pression, 15, 18.
 Pression osmotique, 122.
 Principe de la conservation de l'énergie, 14.
Pringsheim, 66.
 Proportions multiples, 1.
 Proton, 6, 115.
Prout, 109.

Q.

Quanta (Théorie des), VII, 64, 80, 115.
 Quantum d'action, 65, 67, 115.

R.

Radioactifs (Éléments), 48, 97.
 Radioactivité, 30, 48, 97, 136.

Radium, 30, 48, 97.
 Radium C, 98, 111.
 Rayon de l'atome, 53, 74.
 Rayonnement corpusculaire, 43.
 Rayonnement des substances radioactives, 48.
 Rayonnement électromagnétique et optique, 56.
 Rayonnement indépendant, 90.
 Rayons α , 31, 48.
 Rayons anodiques, 47.
 Rayons β , 31, 48.
 Rayons γ , 31, 48, 84.
 Rayons canaux, 46, 48, 104.
 Rayons cathodiques, 40.
 Rayons de Röntgen, 84.
 Rayons photocathodiques, 47.
 Rayons X, 48, 56, 84, 88.
 Réfraction (Indice de), 58.
Regener, 31, 34, 49.
Reichenheim, 47.
 Relativité (Théorie de la), 58, 67, 74, 109, 111, 113, 114, 116.
 Répartition de l'énergie dans le spectre, 64, 75.
 Réseau cristallin, 88.
 Réseau moléculaire, 88.
 Réseau optique, 85.
 Résonance, 59.
Richter, 1, 3.
Röntgen, 51, 90, 95.
 Rotation du plan de polarisation, 62.
Rowland, 51, 86.
Runge, 77.
Rutherford, 31, 34, 49, 70, 72, 73, 78, 97, 102, 113, 114.
Rydberg, 77, 110, 115.

S.

Savart, 129.

Scandium, 13.
Scherrer, 88.
Schwarz, 10.
 Scintillation, 31.
Searle, 132.
Seddig, 26, 27.
 Série de Balmer, 77.
 Série des tensions, 7.
 Série L, 94.
 Série linéaire des éléments, 92.
 Série M, 94.
 Séries de raies, 75, 91.
Smoluchowsky, 26.
Soddy, 48, 97, 102, 141.
 Solutions diluées, 23.
Sommerfeld, 83, 94, 114.
 Spécifique (Chaleur), 16, 120.
 Spécifique (Charge), 45, 49, 67.
 Spectrale (Analyse), 59, 90.
 Spectre optique, 55, 86.
 Spectre (Répartition de l'énergie dans le), 64, 75.
 Spectre de masse, 105.
 Spectre de lignes, 60.
 Spectres de Röntgen, 90, 103.
 Spectre K, 93.
Stark, 40, 83.
Stas, 109.
Stefan, 134.
 Stéréochimie, 10.
Stokes, 29, 124.
Stoney, 45.
 Structure chimique, 8, 89.
 Structure cristalline, 88.
 Structure fine des lignes spectrales, 83.
 Suspensions, 24, 34.
Svedberg, 25.
 Système périodique, 10, 91, 102.

T.

Terres rares, 11.
 Théorie cinétique de la chaleur, vii, 13, 19, 20, 26, 117.
 Théorie de la désintégration, 98.
 Théorie de la lumière, 56.
 Théorie de la relativité, 58, 67, 74, 109, 111, 113, 114, 116.
 Théorie des quanta, vii, 48, 64, 89, 115.
 Théorie dualiste, 7.
 Théorie ondulatoire de la lumière, 54.
Thomson, 28, 45, 51, 70, 105.
Townsend, 28.
 Transmutation des éléments, 68, 97, 136.
 Travail, 18, 50.

U.

Ultrafiltration, 25.
 Ultramicroscopie, 24.
 Ultraviolet, 55.
 Unité de la matière, 109.
 Uranium, 97, 99.
Urbain, 82.

V.

Valence, 8, 138.
Van der Waals, 20, 21.
Van't Hoff, 10, 89.
 Vie moyenne, 99.
 Vitesse de la lumière, 44.
 Vitesse des molécules gazeuses, 15.
 Vitesse des ondes électromagnétiques, 56.
 Vitesse des rayons canaux, 49.

Vitesse des rayons cathodiques,
49.

Voigt, 112.

Volume moléculaire, 17.

W.

Wenzel, 1, 3.

Werner, 10, 37.

Wien, 134.

Wilson, 32, 71.

Y.

Ytterbium, 93.

Z.

Zeeman, 62, 78, 125.



non cubit
abatique

TABLE DES MATIÈRES.

PRÉFACE.....	Pages. v
--------------	-------------

I. — PREUVES INDIRECTES DE LA DISCONTINUITÉ DE LA MATIÈRE.

1. Loi des proportions multiples. Atomes.....	1
2. Loi d'Avogadro-Ampère. Molécules.....	3
3. Théorie de Berzélius. Charges atomiques.....	6
4. Valence. Structure moléculaire.....	8
5. Système périodique (Mendeleïeff).....	10
6. Théorie cinétique de la chaleur.....	13
7. Chaleur spécifique.....	16
8. Le nombre d'Avogadro.....	20

II. — PREUVES DIRECTES DE L'EXISTENCE DES MOLÉCULES ET DES ATOMES.

1. Limite supérieure des dimensions moléculaires.....	23
2. Mouvements browniens.....	24
3. Charge électrique élémentaire.....	27

III. — IONS ET ÉLECTRONS.

1. L'électrolyse. Théorie de la dissociation.....	35
2. Développement de la théorie des ions.....	39
3. Les rayons cathodiques. L'électron.....	40
4. Rayons canaux. Rayons anodiques. Rayons photo-électriques.....	45
5. Rayonnement des corps radioactifs.....	48
6. La masse électromagnétique.....	50

IV. — ÉMISSION ET ABSORPTION DE LA LUMIÈRE.

1. La nature de la lumière.....	54
2. Relations entre la lumière et la matière.....	58

	Pages.
3. L'effet Zeeman.....	62
4. La théorie des quanta.....	64

V. — MODÈLES D'ATOMES.

1. Atome statique et atome dynamique.....	69
2. L'atome de Rutherford.....	70
3. Distribution des raies spectrales.....	75
4. L'atome de Bohr.....	78

VI. — LES RAYONS X
ET LA STRUCTURE DES CRISTAUX.

1. Réseaux plans.....	84
2. Diffraction des rayons X.....	86
3. La radiospectroscopie.....	90
4. Loi de Moseley. Nombre atomique.....	91

VII. — TRANSMUTATIONS.

1. La radioactivité.....	97
2. Les isotopes.....	102
3. Les spectres de rayons positifs.....	104
4. Les masses atomiques et l'unité de la matière.....	109
5. La désintégration des noyaux.....	112
6. Conclusions.....	114

VIII. — NOTES ANNEXES.

1. Formules fondamentales de la théorie cinétique.....	117
2. Dénombrement des grains dans les émulsions (Perrin).....	122
3. Théorie élémentaire de l'effet Zeeman (Lorentz).....	125
4. Calcul de la masse et de la vitesse des particules électrisées par leurs déviations électrique et magnétique.....	127
5. La masse électromagnétique.....	130
6. Loi du rayonnement de Planck.....	133
7. Application de la théorie de Bohr à l'atome d'hydrogène.....	134
8. Loi des transmutations radioactives.....	136
BIBLIOGRAPHIE.....	141
INDEX ALPHABÉTIQUE.....	143
TABLE DES MATIÈRES.....	150

La science constate des effets non de plus
Elle s'est basée sur la théorie des quanta qui elle
a inventée pour ses besoins et est purement spéculative
Le besoin de mesurer la matière

matière - matière

Forces centrifuges et f. centrifuge qui les règle les déterminent
Forces du bien et du mal, bitormes, état de l'âme

69574 PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS ET C^o,

Quai des Grands-Augustins, 55.

En 1932

Le Prof. Picard de son ascension stratosphérique vint l'étude
des rayonnements de la famille des Rayons X et Cathodiques qui
se produisent continuellement de l'atmosphère par la destruction
des atomes légers tels que l'hydrogène
Ces radiations viennent de l'Espace interplanétaire s'étendent
même à haute altitude où ils sont + purs - mélangés
Ils révèlent une production constante d'énergie. Cette étude
permet d'intéressantes constatations sur la constitution de la Matière

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS et C^e

55, QUAI DES GRANDS-AUGUSTINS, PARIS (6^e)

Envoi dans toute l'Union postale contre mandat-poste ou valeur sur
Frais de port en sus (Chèques postaux : Paris 29.323)

BECQUEREL (Jean), Professeur au Muséum national d'Histoire naturelle, Ingénieur en chef des Ponts et Chaussées. — **Le Principe de la Conservation de l'Énergie et la Théorie de la Gravitation**. Leçons professées en 1922 à l'École Polytechnique et au Muséum national d'Histoire naturelle. Un vol. in-8 raisin de ix-342 p., avec 21 figures; 1922. Broché.

BRAGG (Sir William), K. B. E., D. Sc., F. R. S. et **BRAGG (W.)**. — **Rayons X et Structure cristalline**. Traduit sur la 3^e édition par M^{me} Mc. J. RIVIERE, agrégée des Sciences physiques. Un vol. in-8^o carré de vii-212 pages; 1921; broché.

DRUDE (Paul). — **Précis d'Optique**, refondu et complété par **BOLL**, Professeur agrégé de l'Université, avec une Préface de **ANGE LANGEVIN**, Professeur au Collège de France. 2 volumes in-8, (se vendant séparément).

TOME I : *Optique géométrique. Optique ondulatoire*. Volume de vii-168 pages, avec 168 figures; 1911.

TOME II : *Optique électromagnétique. Optique énergétique*. Volume de iv-362 pages, avec 64 figures; 1912.

EINSTEIN (A.). — **La Théorie de la Relativité restreinte et générale**. Traduit d'après la 12^e édition allemande par M^{lle} J. ROUVIERE, Professeure de sciences mathématiques, avec une préface de M. Emile Borel. 1 volume in-16 double-couronne de xxii-120 pages, avec 5 figures; 1921.

HOLLARD (A.). — **La théorie des Ions et l'Électrolyse**. 2^e édition entièrement refondue. 1 vol. in-8 (23-14) de vii-220 pages, avec 10 figures; cartonné à l'anglaise; 1912 (B. S.).

ANGE LANGEVIN (P.) et **DE BROGLIE (M.)**. — **La Théorie du Rayonnement et les Quanta**. *Rapports et discussions de la réunion tenue à Paris du 30 octobre au 3 novembre 1911*, sous les auspices de l'Académie des Sciences. 1 vol. in-8 (25-16) de vi-462 pages, avec 21 figures; 1912.

ROUGIER (Louis), Professeur agrégé de Philosophie. — **La Matière et l'Énergie**. Essai sur la théorie de la relativité et la théorie de la gravitation. Un volume in-8 (25-16) de xii-112 pages; 1921; broché.

SOCIÉTÉ FRANÇAISE DE PHYSIQUE. — **Les idées modernes sur la constitution de la matière**. Conférences faites en 1912 par *A. Blanc, E. Bloch, M^{me} P. Curie, A. Debièrne, L. Dunoyer de Maligny, J. Perrin, H. Poincaré, P. Weiss*. In-8 (25-16) de iv-112 pages, avec 51 figures; 1913.

69754-23 Paris — Imp Gauthier-Villars et C^e, 55, quai des Grands-Augustins