

Les systèmes d'unités dans l'enseignement de la chimie physique structurale

par Maurice Padeloup

(Unité de Chimie Inorganique, 38, rue des Trente-six-Ponts, 31078 Toulouse Cedex)

Le problème du choix du système d'unités se pose très vite dans la plupart des domaines scientifiques dès que l'on cherche à construire un enseignement cohérent.

Le « Système International d'Unités » (S.I.), depuis son adoption par la 11^e C.G.P.M.* en 1960, semble devoir fournir une réponse toute trouvée. Conçu et élaboré dans le but de faciliter à l'échelle mondiale la communication entre les différentes disciplines scientifiques et techniques (1) il n'a cependant pas encore entraîné l'adhésion des spécialistes de certains secteurs qui parfois le réfutent fondamentalement (2) ou s'abstiennent tout simplement de l'utiliser. C'est cette dernière attitude qui prévaut dans le domaine de la chimie physique structurale (atomes, molécules, spectroscopies, état cristallin) où quelques ouvrages récents d'enseignement respectent le système S.I. mais où la quasi-totalité des articles originaux sont rédigés en dehors de ce système.

Dans ces conditions, l'alternative qui s'offre à l'enseignant, par exemple en première année de 2^e cycle, est la suivante : profiter du fait que les étudiants ont été entraînés, quelle que soit leur origine, à l'utilisation en physique du système S.I. et emboîter le pas sans se préoccuper du caractère inévitablement artificiel d'une formation ainsi conçue ; ou bien maintenir aux autres systèmes une place mieux en rapport avec l'utilisation qui en est faite dans l'activité scientifique réelle propre au secteur concerné.

Pour notre part, c'est la seconde solution que nous avons adoptée, pour des raisons très voisines de celles qui ont été exprimées par F. L. Hirshfeld (3) au cours d'une longue controverse qui opposa sur ce sujet nombre de nos collègues de langue anglaise dans les colonnes de « Chemistry in Britain » durant l'année 1971.

Un tel choix correspond à un compromis élaboré dans le but de mieux préparer les étudiants mais qui comporte le risque d'alourdir exagérément l'enseignement de chaque discipline.

* Conférence Générale des Poids et Mesures.

Dans cette entreprise les écueils à éviter paraissent être de deux ordres : distribuer un simple tableau de correspondance entre les unités des divers systèmes risque de donner d'emblée un caractère rebutant de confusion et d'arbitraire aux premières activités de l'année, ce qui est nuisible à un bon départ ; à l'opposé, détailler trop longuement la genèse de chaque système aboutit à compromettre l'effort de synthèse de l'étudiant.

Il semble donc préférable de se limiter aux grandes lignes à partir desquelles sont construits les différents systèmes d'unités et d'explicitier les relations de passage seulement pour les quelques grandeurs physiques dont on a besoin dès le commencement du Cours, quitte à les compléter ensuite progressivement.

Les différents systèmes seront analysés à l'aide des notions de physique qu'il est utile de rappeler en début d'année pour aborder la discipline concernée, ce qui permet simultanément de situer les phénomènes étudiés par rapport à l'ensemble du monde physique. La pluralité des systèmes oblige ensuite à raisonner en se raccrochant aux concepts plutôt qu'aux formalismes. Cet aspect positif et formateur n'est évidemment préservé qu'à la condition d'éviter l'absurdité des exercices systématiques de transformation d'unités.

Nous exposons dans cet article quelques éléments à partir desquels nous avons tenté de surmonter ces difficultés dans le cadre du Certificat de chimie physique générale, au niveau de l'enseignement d'atomistique et liaisons chimiques.

Analyse sommaire des systèmes d'unités employés

La loi physique fondamentale à partir de laquelle on interprète la structure des atomes et des molécules est représentée par le postulat de Coulomb, qui pose que le module de la force qui s'exerce entre deux charges électriques q et q' ponctuelles, séparées par une distance r , s'exprime par :

$$F = k_1 \frac{q \cdot q'}{r^2} \quad (I)$$

C'est donc au travers de cette loi que nous présentons les systèmes utilisés.

Système international (S.I.)

Il se confond, dans le domaine des unités mécaniques et électriques, avec le système M.K.S.A. (7). Ce dernier est généralement employé sous sa forme dite « rationalisée ». Dans ces conditions, la constante k_1 s'identifie avec le facteur $\frac{1}{4\pi\epsilon_0}$ ($\simeq 9 \cdot 10^9$) lorsque q et q' sont placées dans le vide, de sorte que la loi de Coulomb s'écrit :

$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{q \cdot q'}{r^2}$$

Posée de cette façon, la constante k_1 englobe en réalité deux facteurs :

le terme $\frac{1}{4\pi}$ que l'on introduit ici pour qu'il disparaisse dans les relations les plus utilisées en électricité et, en particulier, dans les problèmes qui n'ont pas la symétrie sphérique (par exemple le condensateur plan), cette opération traduisant la « rationalisation » ;

le terme $\frac{1}{\epsilon_0}$ qui permet de faire apparaître une analogie formelle entre la constante fondamentale des actions électrostatiques (la permittivité du vide ϵ_0) et la constante diélectrique ϵ des milieux matériels (4). La valeur de ϵ_0 est tirée d'une relation issue de la théorie électromagnétique de Maxwell qui inclut la perméabilité magnétique du vide μ_0 et la célérité c de la lumière dans le vide :

$$\epsilon_0 \mu_0 c^2 = 1 \quad (II)$$

et dans laquelle on pose *a priori* $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$, ce qui permet d'obtenir une unité d'intensité de courant pratique à l'échelle macroscopique.

Cette unité, l'ampère, n'est pas une unité indépendante déterminée par un étalon, mais elle dérive des unités mécaniques (6) par l'intermédiaire de la loi des actions électrodynamiques d'Ampère qui s'écrit pour deux conducteurs parallèles rectilignes de longueur l , parcourus par un courant d'intensité I et situés à une distance D l'un de l'autre dans le vide :

$$F = k_2 \cdot 2 I^2 \frac{l}{D} \quad (III)$$

$$\text{avec } k_2 = \frac{\mu_0}{4\pi}$$

L'ampère est donc défini comme « l'intensité d'un courant constant qui, maintenu dans deux conducteurs parallèles, rectilignes, de longueur infinie, de section circulaire négligeable et placés à une distance de 1 mètre l'un de l'autre dans le vide, produirait entre ces conducteurs une force égale à $2 \cdot 10^{-7}$ newton par mètre de longueur ».

Les unités mécaniques utilisées (mètre, kilogramme, seconde) sont alors celles du système M.K.S. de Giorgi obligatoire en France depuis 1961 et qui, dans le système S.I., sont rigoureusement définies à partir d'étalons métrologiques (1, 7, 8). L'unité de charge électrique qui servira à exprimer les grandeurs q et q' est le « coulomb » (C) et dérive directement de l'ampère qui représente une intensité de 1 coulomb par seconde.

Le système S.I. comprend lui, en plus des quatre unités fondamentales du système M.K.S.A., trois autres « unités de base » : le kelvin (température thermodynamique) ; la candela (intensité lumineuse) et la mole (quantité de matière). Cette dernière (symbole : mol), dont l'introduction est récente, est définie comme la « quantité de matière d'un système contenant autant d'entités élémentaires qu'il y a d'atomes dans 0,012 kilogramme de Carbone 12 » (8). L'adoption de la mole comme septième unité de base du système S.I. situe incontestablement celui-ci à l'échelle macroscopique.

Systèmes C.G.S. (non rationalisés)

Le postulat de Coulomb pour le vide s'y écrit simplement sous la forme :

$$F = \frac{1}{\epsilon_0} \frac{q \cdot q'}{r^2}$$

où le terme $\frac{1}{\epsilon_0}$ a la même signification formelle que précédemment. Mais à ce stade de l'enchaînement des

lois physiques, seules les trois unités mécaniques fondamentales (centimètre, gramme, seconde) sont imposées par ces systèmes. On a donc convenu de choisir l'unité de charge électrique (u.e.s. C.G.S.) de façon que la constante $k_1 = \frac{1}{\epsilon_0}$ soit égale à 1, ce qui revient à poser $\epsilon_0 = 1$.

Dans ces conditions, 1 u.e.s. C.G.S. représente la charge électrique qui, placée à 1 cm d'une charge identique dans le vide, la repousse avec une force égale à l'unité C.G.S. de force (la « dyne »). A l'échelle des interactions dont on veut rendre compte, les systèmes étudiés sont effectivement formés de particules chargées ponctuelles plongées dans le vide absolu : pour l'hydrogène atomique, par exemple, la distance séparant les deux particules constituantes est environ 10^4 fois plus grande que le diamètre de la plus grosse. Une grandeur physique importante, l'énergie potentielle W_p de l'électron situé à une distance $r = a_0$ du proton se déduit très simplement par intégration de la relation de Coulomb :

$$W_p = \int_{\infty}^{a_0} F \cdot dr = \int_{\infty}^{a_0} \frac{e^2}{r^2} dr = \left[\left(-\frac{e^2}{r} \right) \right]_{\infty}^{a_0} = -\frac{e^2}{a_0}$$

alors que pour le système M.K.S.A. rationalisé on aurait :

$$W_p = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{a_0}$$

Lorsqu'on aborde ensuite le magnétisme et l'électromagnétisme, la relation (II) implique que l'on prenne $\mu_0 = \frac{1}{\epsilon_0 c^2}$, comme le fait Feynman dans son cours de physique (10).

Cependant le système C.G.S. classique s'est développé en ignorant cette relation fondamentale et a préféré poser $\mu_0 = 1$. On fait jouer de cette façon un rôle parallèle aux constantes ϵ_0 et μ_0 que l'on égale toutes les deux à l'unité mais on s'oblige du même coup à construire un deuxième sous-système, le système d'unités électromagnétiques C.G.S. (u.é.m. C.G.S.) à utiliser dans toutes les formules qui découlent de la valeur $\mu_0 = 1$. L'u.é.m. C.G.S. d'intensité de courant dont, historiquement, on a tiré l'ampère, a été définie à partir de la notion de « feuillet magnétique » due justement à Ampère. C'est l'intensité d'un courant constant qui, passant dans un circuit, aurait les mêmes effets que le feuillet magnétique limité par ce circuit et dont le moment magnétique par unité de surface est égal à l'unité (Congrès de Chicago, 1893).

La charge électrique élémentaire e , grandeur physique fondamentale dans le domaine microscopique, vaut ainsi :

$$\left. \begin{array}{l} 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ coulomb (M.K.S.A.)} \\ 4,8 \cdot 10^{-10} \text{ u.é.s. C.G.S.} \\ 1,6 \cdot 10^{-20} \text{ u.é.m. C.G.S.} \end{array} \right\} \text{(C.G.S.)}$$

Le facteur qui permet de passer ici de l'u.é.s. à l'u.é.m., ou vice-versa, contient la grandeur c (célérité de la lumière dans le vide). En effet, ϵ_0 ou μ_0 sont associés d'une part à c^2 et, d'autre part, au carré d'une charge ou d'un courant électriques (10).

L'intervention de ce facteur c est codifiée et intégrée dans un troisième type de système C.G.S. dit « mixte », ou « des théoriciens » et qui est justement celui qui est le plus utilisé en physique microscopique.

On peut en effet estimer que tous les phénomènes électriques doivent être décrits à partir de la seule entité « charge », les courants n'étant que des charges en mouvement.

On pose donc que la relation entre ces deux entités physiques est de la forme (5) : $I = k_3 \frac{dQ}{dt}$ (IV) ;

ce qui correspond, pour une charge unique q se déplaçant dans le vide avec la vitesse v , à un module du vecteur \vec{I} :

$$I = k_3 q v \text{ (IV')}$$

Dans ces conditions les lois de l'électromagnétisme sont respectées de la même façon que par la relation (II) si la valeur de k_3 satisfait l'équation :

$$c k_3 = \sqrt{\frac{k_1}{k_2}} \text{ (5).}$$

Au lieu d'égaliser implicitement k_3 à l'unité comme tous les autres systèmes, le système mixte pose $k_3 = \frac{1}{c}$, ce qui permet d'obtenir un seul jeu d'unités électriques C.G.S. et surtout de conserver une seule unité de charge, qui s'identifie à l'u.é.s. C.G.S.

Les valeurs des trois constantes k_1 , k_2 et k_3 pour chacun des quatre systèmes dont il a été parlé sont rassemblées dans le tableau I inspiré de la référence (5).

Tableau I

Systèmes	k_1	k_2	k_3	Célérité de la lumière dans le vide
ues CGS	1	$1/c^2$	1	$c = \frac{1}{k_3} \sqrt{\frac{k_1}{k_2}}$ $\simeq 3 \cdot 10^{10} \text{ cm. s}^{-1}$
uem CGS	c^2	1	1	
CGS mixte	1	1	$1/c$	
MKSA rationalisé	$\frac{1}{4\pi\epsilon_0}$	$\frac{\mu_0}{4\pi}$	1	$c = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0 \mu_0}}$ $\simeq 3 \cdot 10^8 \text{ m. s}^{-1}$

A titre d'exemple calculons le module du moment magnétique de la spire équivalente au mouvement uniforme d'un électron sur une orbite circulaire de rayon R :

$$M = IS = \frac{ve}{2\pi R} \cdot \pi R^2 = \frac{veR}{2}$$

si on attribue à la vitesse linéaire v et à R les valeurs qui caractérisent la première orbite de Bohr dans l'atome d'hydrogène on obtient :

$$M = \frac{eh}{4\pi m} = \mu_B \text{ (magnéton de Bohr)}$$

où h est la constante de Planck et m la masse de l'électron. Ce calcul très simple est valable dans les systèmes M.K.S.A. et u.é.m. C.G.S. mais il est souvent effectué dans le système C.G.S. « mixte » où l'intensité du courant équivalent s'écrit :

$$I = \frac{1}{c} \cdot \frac{ve}{2\pi R}$$

ce qui donne $\mu_B = \frac{eh}{4\pi mc}$ avec e exprimé en u.e.s. C.G.S.

De la même façon, et pour les mêmes raisons, on écrit la loi de Laplace pour une charge ponctuelle q soumise à une induction magnétique \vec{B} :

$$\vec{F} = q \cdot \vec{v} \wedge \vec{B} \text{ (M.K.S.A. et u.é.m. C.G.S.)}$$

alors que la force de Lorentz exercée par un champ électromagnétique (\vec{E} , \vec{B}) est (12) :

$$\vec{F} = q \cdot \vec{E} + \frac{q}{c} \vec{v} \wedge \vec{B} \text{ (C.G.S. mixte).}$$

Le système C.G.S. mixte évite ainsi toute coupure factice entre l'électrostatique et l'électromagnétisme. Il appelle « champ » la grandeur physique qui permet de calculer la force exercée sur une charge mobile dans le vide, c'est-à-dire que le terme « induction » (électrique ou magnétique) n'intervient pas. Tous les systèmes C.G.S. privilégient ce milieu particulier qu'est le vide.

Système dit des « unités atomiques »

Contrairement aux précédents, ce système n'a pas fait à notre connaissance l'objet d'une codification officielle par les organismes internationaux régulièrement habilités (C.I.P.M., C.G.P.M.). Son emploi se généralise pourtant, malgré ce caractère quelque peu « sauvage », car il simplifie très efficacement l'écriture et le développement des équations de la chimie quantique.

Les « unités atomiques » sont empruntées à la famille des unités dites « naturelles » dont l'usage est jugé admissible par le très sourcilieux N.B.S. (National Bureau of Standards) (1).

Malheureusement, le choix des unités de base varie avec les auteurs et surtout avec leur spécialité précise, ce qui maintient actuellement une certaine confusion au niveau de ce système des unités atomiques (abréviation « u.a. »). Nous le présentons en nous inspirant des propositions initiales de Hartree (15) et de celles de ses continuateurs (16) qui ont choisi comme unités de base les trois grandeurs suivantes (prises sans dimensions) :

quantum de moment angulaire,
 $\hbar = 1,0545 \cdot 10^{-34} \text{ J.s} = 1 \text{ u.a.}$
 masse propre de l'électron,
 $m_0 = 9,1091 \cdot 10^{-31} \text{ kg} = 1 \text{ u.a.}$
 charge électrique élémentaire,
 $e = 1,6021 \cdot 10^{-19} \text{ C} = 1 \text{ u.a.}$

Ensuite, les unités de longueur et de temps sont déduites uniquement à partir de ces trois unités de base par l'intermédiaire de la théorie de Bohr.

On pose :

$$a_0 = 4\pi\epsilon_0 \frac{\hbar^2}{m_0 e^2} = 1 \text{ et } \tau_0 = (4\pi\epsilon_0)^2 \frac{\hbar^3}{m_0 e^4} = 1.$$

La grandeur a_0 représente le rayon de l'orbite de l'état fondamental de l'atome d'hydrogène, dans l'approximation non relativiste et en supposant que la masse du proton est infinie par rapport à m_0 . L'unité ainsi définie vaut $0,529167 \cdot 10^{-10}$ mètre et est appelée le « bohr » mais il faut remarquer qu'elle ne se confond pas avec le rayon de l'atome d'hydrogène a_H^* dont le calcul s'effectue en remplaçant m_0 par la masse réduite $\mu = \frac{m_0 M_p}{m_0 + M_p}$, où M_p est la masse du proton.

* $a_H = 1,0005446 a_0$.

Quant à l'unité de temps τ_0 , elle s'identifie avec le temps mis par l'électron pour parcourir sur cette même orbite une distance égale à a_0 . Les phénomènes étudiés en chimie physique structurale étant considérés le plus souvent comme indépendants du temps, l'unité τ_0 intervient surtout de façon indirecte, en même temps que les quatre unités précitées, pour définir toutes les unités dérivées se rapportant aux autres grandeurs physiques et que l'on trouvera dans la référence (15).

Nous retiendrons parmi elles et en premier lieu l'unité d'énergie que l'on appelle « hartree » ou plus simplement « unité atomique » (u.a. ou a.u. en anglais). Elle est égale à la valeur absolue de l'énergie potentielle de l'électron de l'atome d'hydrogène dans son état fondamental, toujours suivant le modèle de Bohr, ce qui conduit à :

$$1 \text{ hartree} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{a_0} = \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \frac{e^4 m_0}{\hbar^2} = \frac{\hbar}{\tau_0} = 4,3592 \cdot 10^{-18} \text{ joule (double Rydberg)}$$

L'unité de potentiel électrique sera de ce fait

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e}{a_0} \text{ et vaudra } 27,21 \text{ volts.}$$

Enfin l'unité de moment magnétique est le magnéton de Bohr :

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_0} = 9,2732 \cdot 10^{-24} \text{ A.m}^{-2}$$

Cependant, dans la nouvelle version du système des unités atomiques qu'il a récemment proposée (23), R. McWeeny est conduit à adopter comme unité de moment magnétique le double de μ_B afin de tenir compte du facteur gyromagnétique $g = 2$ qui s'introduit dans la théorie de Dirac.

En outre, McWeeny reconstruit complètement le système des unités atomiques à partir de quatre unités de base : m_0 , e , \hbar , et $4\pi\epsilon_0$ qu'il pose tel que $K_0 = 4\pi\epsilon_0 = 4\pi \times 8,8542 \times 10^{-12} \text{ F.m}^{-1} = 1 \text{ u.a.}$ Il obtient de cette façon un système qui respecte les conventions fondamentales du S.I. tout en conservant les avantages qui caractérisent les systèmes d'unités naturelles.

Dans l'esprit des théoriciens qui en furent les promoteurs, l'emploi du système des u.a. pour exprimer les résultats des calculs quantiques permet de les comparer directement entre eux, même si les meilleures valeurs retenues pour les constantes fondamentales \hbar , m_0 , e , c ou pour le facteur d'Avogadro N_A sont légèrement modifiées, ce qui a été le cas durant les trente dernières années (16).

Il existe, en dehors du système des u.a., quelques autres unités « sauvages » dont l'usage s'est imposé du fait qu'elles se trouvent parfaitement adaptées à l'ordre de grandeur ou à la situation des phénomènes étudiés. C'est le cas par exemple de l'ångström ($1 \text{ \AA} = 10^{-10}$ mètre) ou de l'électron-volt ($1 \text{ eV} = 1,602 \cdot 10^{-19}$ joule) qui est l'énergie acquise par un électron qui a subi une différence de potentiel de 1 volt. Ses multiples (KeV, MeV, GeV) sont particulièrement utilisés en physique nucléaire. De même, en spectroscopie, on continue à exprimer les « fréquences », qui sont en réalité les nombres d'onde $\left(\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}\right)$, en cm^{-1} .

Plus le domaine physique étudié s'éloigne du contexte macroscopique qui nous est normalement

Tableau II

Constantes fondamentales ou grandeurs atomiques	Système international	Système C.G.S.	Unités atomiques
Masse de l'électron	$9,109 \cdot 10^{-31}$ kg	$9,109 \cdot 10^{-28}$ g	1
Masse du proton	$1,672 \cdot 10^{-27}$ kg	$1,672 \cdot 10^{-24}$ g	1 836
Unité de masse atomique $\frac{1}{N_A}$ ($^{12}\text{C} = 12$)	$1,660 \cdot 10^{-27}$ kg	$1,660 \cdot 10^{-24}$ g	1 823
Charge électrique élémentaire	$1,602 \cdot 10^{-19}$ C	$4,803 \cdot 10^{-10}$ ues	1
Constante de Planck \hbar	$1,054 \cdot 10^{-34}$ J.s	$1,054 \cdot 10^{-27}$ erg.s	1
Constante de Planck h	$6,626 \cdot 10^{-34}$ J.s	$6,626 \cdot 10^{-27}$ erg.s	$2\pi^*$
Rayon de la première orbite de Bohr	$5,292 \cdot 10^{-11}$ m	$5,292 \cdot 10^{-9}$ cm	1
Durée d'une révolution sur la première orbite de Bohr	$15,198 \cdot 10^{-17}$ s		2π
Célérité de l'électron sur la première orbite de Bohr	$2,188 \cdot 10^8$ m.s ⁻¹	$2,188 \cdot 10^8$ cm.s ⁻¹	1
Célérité de la lumière dans le vide	$2,998 \cdot 10^8$ m.s ⁻¹	$2,998 \cdot 10^{10}$ cm.s ⁻¹	137,039
Énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène	$2,180 \cdot 10^{-18}$ J	$2,180 \cdot 10^{-11}$ erg	0,5
Potentiel électrique sur la première orbite de Bohr	27,211 V	$9,075 \cdot 10^{-8}$ ues	1
Magnéton de Bohr μ_B	$9,273 \cdot 10^{-24}$ J.T ⁻¹	$9,273 \cdot 10^{-21}$ erg.G ⁻¹	1 ou 0,5 (23)

* On trouve dans certains livres $h = 1$ u.a. Les articles consultés ne mentionnent pas cette variante dans la construction du système des unités atomiques. En particulier, Hartree (*Proc. Cambr. Phil. Soc.*, 1927, 24, p. 91) écrit explicitement : unité d'action = $\frac{h}{2\pi}$.

accessible et pour lequel le système « légal » a été défini, plus on a tendance à perpétuer l'emploi d'unités « non légales » mais authentiquement commodes. Ainsi, l'astronomie conservera sans doute longtemps le parsec et l'année-lumière.

On donne dans le tableau II les valeurs dans les différents systèmes de quelques constantes fondamentales et grandeurs atomiques et dans le tableau III les correspondances couramment employées entre échelle moléculaire et macroscopique.

Commentaires suggérés par la nature des problèmes étudiés

L'étude des atomes, des molécules et des ions revient à analyser les interactions qui se produisent entre les particules élémentaires du monde microscopique et dont, en général, nous n'avons pas d'expérience directe. La physique classe ces interactions en quatre grands types dans l'ordre décroissant de leur intensité (9) : forces nucléaires; interactions électriques; interactions « faibles » (intervenant par exemple dans la désintégration β); gravitation.

Tableau III

Vaut	pour 1 particule	à l'échelle macroscopique (nombre d'Avogadro $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$ mol ⁻¹)
1 eV (électron-volt)	$= 1,602 \cdot 10^{-19}$ Joule $= 1,602 \cdot 10^{-18}$ erg $= 2,418 \cdot 10^{14}$ s ⁻¹ $= 8\,065,74$ cm ⁻¹	$= 11\,605$ °K $= 23,061$ Kcal.mol ⁻¹
ΔE (eV)	$= \frac{12\,398}{\lambda \text{Å}}$	
1 u.a. (hartree)	$= 27,211$ eV	$= 627,513$ Kcal.mol ⁻¹

Les interactions électriques sont la source de la presque totalité des phénomènes chimiques *, étant entendu que l'on englobe évidemment dans cette catégorie les interactions magnétiques ou

* Les effets isotopiques, ou nucléaires du type Szilard-Chalmers, peuvent constituer les rares exceptions.

électromagnétiques qui sont fondamentalement de même nature.

L'étude de ces interactions électriques constitue l'électrodynamique, que Landau et Lifchitz dans leur traité (12, 13) séparent en deux parties nettement différentes : l'électrodynamique du vide et des charges ponctuelles (tome II, « Théories du champ ») qui constitue le cadre dans lequel on peut placer toutes les théories actuelles de l'atome ou de la molécule, et l'électrodynamique des milieux continus (tome VIII) qui, « comme toutes les théories macroscopiques, utilise des grandeurs physiques qui sont des moyennes prises suivant des éléments de volume *physiquement infinitésimaux*, c'est-à-dire de façon que les fluctuations microscopiques de ces grandeurs, dues à la structure moléculaire de la substance, puissent être négligées » (13). Les auteurs donnent comme exemple le passage des équations microscopiques du vide (théorie de Maxwell) aux équations fondamentales de l'électrodynamique des milieux continus qui a nécessité la théorie de H. Lorentz. Or les systèmes M.K.S.A. et S.I. sont justement construits dans le cadre de cette électrodynamique des milieux continus, donc en négligeant l'hypothèse atomique, fondement de la chimie, qui postule une structure de la matière radicalement discontinue.

Considérons, entre autres, le concept qui se rattache à l'« intensité » d'un courant : il peut être dégagé au cours du développement de la théorie quantique (14) mais son utilité n'apparaît qu'exceptionnellement, par exemple dans l'interprétation de la supraconductibilité, phénomène dont le caractère quantique persiste même à l'échelle macroscopique (11). A l'échelle des atomes ou des molécules on ne rend pas compte du mouvement, cependant permanent, des électrons par une grandeur qui s'apparente au vecteur intensité de courant * : il est donc paradoxal ici de faire dériver toutes les unités électriques et magnétiques de l'ampère, dont le choix est effectué arbitrairement en fonction de critères complètement étrangers au domaine étudié.

* Sauf dans certains cas particuliers où un modèle semi-classique permet d'effectuer un traitement approché intéressant, par exemple : couplage spin-orbite (18); modèle dit du « courant de cycle » utilisé pour interpréter les propriétés magnétiques particulières des molécules cycliques conjuguées (19).

En revanche, cette anomalie n'apparaît pas dans le cadre des systèmes u.e.s. C.G.S. et « mixte » puisqu'ils sont construits à partir de lois physiques qui rendent compte des interactions qui se produisent entre charges électriques ponctuelles, c'est-à-dire dont les dimensions sont négligeables par rapport à la distance qui les sépare.

Les différents systèmes C.G.S. présentent en outre l'avantage de traiter à part de façon très apparente les interactions électriques qui s'effectuent dans le vide, seul « milieu » continu, homogène, isotrope que l'on puisse définir à l'échelle moléculaire.

Bien que l'hypothèse d'un « éther » ait dû être abandonnée, il convient de remarquer que ce « vide », plus judicieusement qualifié de « free-space » par les Anglo-Saxons, n'est pas le néant puisqu'il contient les divers champs (gravifique, électromagnétique) (4).

Or, si on se rapporte aux vues de Dirac (17), l'existence des charges électriques traduit l'interruption de certaines lignes de force du champ électromagnétique qui les environne, c'est-à-dire qu'au bout du compte la matière ne serait que des trous dans le vide (4). Cette image concrétise bien la permanence du « couplage » qui lie le photon à toute particule électriquement chargée, concept de base sans lequel on ne peut comprendre les phénomènes de la spectroscopie.

Ce dernier domaine offre un exemple très concret, presque anecdotique, qui illustre ce rôle de « milieu » joué par le vide. La plupart des livres d'atomistique donnent au chapitre des spectres d'émission la constante de Rydberg R_H (dont on nous dit qu'elle est une des constantes de la physique connues avec le maximum de précision) en même temps que les longueurs d'onde des raies de l'atome d'hydrogène. Ainsi, Kondratiev (20) fait figurer à quelques lignes d'intervalle la valeur de R_H ($109\,677,58\text{ cm}^{-1}$) et celle, par exemple, de la longueur d'onde de la première raie de la série de Balmer : $6\,562,80\text{ Å}$. On propose alors aux étudiants de vérifier, à partir de ces deux valeurs, la formule de Ritz :

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{p^2} - \frac{1}{q^2} \right) \quad (p = 2, q = 3)$$

dont on sait qu'elle est remarquablement confirmée par l'expérience. Le calcul précis conduit cependant à un échec : si on tire R_H « expérimental » de la valeur donnée pour λ le résultat est inacceptable ($109\,709\text{ cm}^{-1}$) et ce n'est qu'en calculant à partir de R_H la valeur « théorique » de λ ($6\,564,7\text{ Å}$) que l'on peut vérifier qu'elle est identique à la valeur expérimentale de λ « corrigée par rapport au vide » qui figure dans les ouvrages spécialisés [cf. par exemple (21)].

Reste à faire identifier le facteur de correction : il est très voisin de l'indice de l'air par rapport au vide ($n = 1,00027$), ce qui montre que pour trouver les valeurs de λ cohérentes avec les constantes physiques propres à l'atome les mesures devraient être effectuées dans le vide.

C'est cependant la théorie de la relativité qui, en démontrant la non-instantanéité des interactions, tend à donner à la notion de champ une véritable signification physique (12).

Dans le domaine de l'atome il nous semble pouvoir tout connaître à l'extérieur du noyau grâce à la mécanique quantique mais même lorsque la relativité n'intervient pas explicitement il importe cependant de ne pas oublier, comme le souligne Feynman (9), que « le décor sur lequel nous situons toutes nos connaissances est l'espace-temps relativiste ».

Le système C.G.S. mixte, qui reste le plus employé, nous le rappelle constamment en faisant intervenir de façon explicite la constante fondamentale c dès qu'on analyse

des phénomènes dont la nature est relativiste en dépit d'une valeur très faible du rapport $\frac{v^2}{c^2}$ (interactions

magnétiques). Bien que cette intervention s'effectue de façon insuffisamment rigoureuse (2), elle n'est pas dissimulée parmi un jeu de constantes arbitraires comme c'est le cas dans le système M.K.S.A. Ces constantes, introduites dans l'intérêt de l'électricité macroscopique et de l'électrotechnique, alourdissent et compliquent les équations de la chimie physique (22), sans apporter de contre-parties appréciables. C'est le cas en particulier pour le facteur $\frac{1}{4\pi\epsilon_0}$ que, dans le système

M.K.S.A. rationalisé, on a souvent intérêt à faire disparaître en posant préalablement :

$$e^2 = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0} \quad (9).$$

C'est justement dans le but d'éviter l'intervention néfaste de tout le cortège des constantes multiplicatives que nécessite l'emploi des unités conventionnelles qu'a été construit et recommandé le système des « unités atomiques ». Ses auteurs insistent sur la nécessité de toujours donner les résultats de calculs quantiques dans les unités primaires naturelles « in the original primary units » à partir d'équations qui ne contiennent que des nombres purs et des variables sans dimensions (23). Si on a ensuite besoin de passer par les unités secondaires conventionnelles, les facteurs de conversion utilisés seront précisés. On peut penser que cette obligation sera de plus en plus impérieuse à mesure que les méthodes quantiques se perfectionnent et fournissent des résultats qui cessent d'être très approchés par rapport à la détermination des dits facteurs de conversion.

On peut se donner une première idée des simplifications apportées par l'emploi des « unités atomiques » en écrivant dans ce système l'hamiltonien de l'électron de l'atome d'hydrogène (on obtient tout simplement : $-\frac{1}{2} \Delta - \frac{1}{r'}$) et en le comparant à sa forme habituelle dans le système M.K.S.A. : $-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r}$.

Dans les calculs effectués sur les systèmes moléculaires, ces simplifications sont suffisamment précieuses pour que tous les programmes qui sont réalisés actuellement utilisent les « unités atomiques ».

Conclusion

Il semble donc que dans la pratique il s'établisse un équilibre entre le désir d'uniformiser pour mieux se comprendre et le souci de ne pas dénaturer les raisonnements et les résultats qui se rapportent à un domaine fondamentalement différent du monde macroscopique, particulièrement quant au concept de « mesure » (14).

De plus, on répugne à abandonner des unités dont le caractère pratique s'est imposé depuis longtemps, même s'il s'agit de multiples ou sous-multiples d'unités légales : cette résistance n'est pas propre au domaine microscopique puisqu'il a bien fallu admettre qu'il n'était pas possible d'abandonner le litre (l) qui est aussi aisément convertible (10^{-3} m^3) que, par exemple, l'ångström.

Il ne semble pas légitime ni souhaitable de dissimuler ces réalités aux étudiants mais il paraît utile de les

préparer à les surmonter en améliorant continuellement notre efficacité pédagogique au plan des concepts fondamentaux.

Bibliographie

- (1) National Bureau of Standards, Policy for N.B.S. Usage of S.I. Units, *J. chem. Educ.*, 1971, **48**, 569.
- (2) H. Arzelies, *Scientia*, 1968, **103**, 38; *Bulletin de l'Union des Physiciens*, 1968, **503**, 681; **508**, 11.
- (3) F. L. Hirshfeld, *Chem. in Britain*, 1971, **7**, 221.
- (4) E. Durand, *Electrostatique I*, Masson, Paris, 1964.
- (5) E. Durand, *Magnétostatique*, Masson, Paris, 1968.
- (6) G. Goudet, *Cours de Physique générale de G. Bruhat, Électricité*, Masson, 1963.
- (7) M. A. Paul, The International System of Units (S.I.). Development and Progress, *J. chem. Doc.*, 1971, **11**, 3.
- (8) *Bulletin de l'Union des Physiciens*, 1971, **534**, 701.
- (9) Le cours de Physique de Feynman, *Bilingua*, tome I, Mécanique 1, 1969.
- (10) Le cours de Physique de Feynman, *Bilingua*, tome II, Électromagnétisme 1, 1969.
- (11) Le cours de Physique de Feynman, *Bilingua*, 1970, tome III, Mécanique Quantique.
- (12) L. Landau et E. Lifchitz, *Physique théorique*, édit. Mir, Moscou, 1966, tome II, Théorie du Champ.
- (13) L. Landau et E. Lifchitz, *Physique théorique*, édit. Mir, Moscou, 1969, tome VIII, Électrodynamique des Milieux continus.
- (14) L. Landau et E. Lifchitz, *Physique théorique*, édit. Mir, Moscou, 1967, tome III, Mécanique quantique.
- (15) E. U. Condon, *Hand-Book of Physics*, Mc Graw. Hill, 1967, p. 7-22.
- (16) H. Shull et G. G. Hall, *Nature*, 1959, **184**, 1559.
- (17) P. A. M. Dirac, The Evolution of the Physicist's Picture of Nature, *Scientific American*, 1963, **208** (4), 45.
- (18) J. Salmon et A. Gervat, *Mécanique quantique*, tome II, Masson, 1967, p. 94.
- (19) J. A. Pople, W. G. Schneider et H. J. Bernstein, *High Resolution Nuclear Magnetic Resonance*, Mc Graw-Hill, New York, 1959, p. 165.
- (20) V. N. Kondratiev, *La structure des atomes et des molécules*, Masson, 1964, p. 115.
- (21) C. Candler, *Atomic Spectra*, Hilger & Watts, Londres, 1964, p. 6.
- (22) N. H. Davies, S.I. electric and magnetic units for chemists, *Chem. in Britain*, 1971, **7** (8), 331. Cet article contient plusieurs erreurs, qui ont été relevées dans les numéros suivants, en particulier p. 488.
- (23) R. McWeeny, *Nature*, 1973, **243**, 196.

CORNUES DE ZAU

