

UNIVERSITE DU QUEBEC

MEMOIRE

PRESENTE A

L'UNIVERSITE DU QUEBEC A TROIS-RIVIERES

COMME EXIGENCE PARTIELLE

DE LA MAITRISE ES SCIENCES (PHYSIQUE)

PAR

JEAN HAMELIN

"ETUDE DU COMPORTEMENT DE LA CONSTANCE DIELECTRIQUE
ET DE LA CONDUCTIVITE ELECTRIQUE D'UN MELANGE LIQUIDE BINAIRE
A PROXIMITE DE SON POINT CRITIQUE DE DEMIXTION
(SYSTEME NITROETHANE-3METHYLPENTANE)"

NOVEMBRE 1990

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire ou de cette thèse a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire ou de sa thèse.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire ou cette thèse. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire ou de cette thèse requiert son autorisation.

RESUME

Nous avons étudié le comportement de la constante diélectrique statique ϵ et de la conductivité électrique σ du mélange liquide binaire nitroéthane-3méthylpentane (NE-3M) de composition critique X_c en fonction de la température T , le long de l'isochore critique, dans la phase homogène, et à proximité de son point critique de démixtion. Nous avons déterminé les exposants $\theta=1-\alpha$ et $\phi=\theta+\Delta$ ainsi que les coefficients de puissance de $t=(T-T_c)/T_c$ et $t^*=(T-T_c)$ des équations suivantes:

$$\epsilon = \epsilon_c + D_1 \cdot t + D_2 \cdot t^\theta + D_3 \cdot t^\phi$$

$$\sigma = \sigma_c + S_1 \cdot t + S_2 \cdot t^\theta + S_3 \cdot t^\phi$$

Les mesures obtenues sont analysées en fonction des théories les plus récentes sur le comportement critique de ϵ et σ . En faisant varier les paramètres ϵ_c , σ_c , D_1 , S_1 , θ et ϕ librement, nous avons obtenus par une analyse numérique des moindres carrés (à 1 MHz):

$$\alpha = 0.11 \pm 0.01 \quad \text{et} \quad \Delta = 0.5 \pm 0.1$$

mettant en évidence le comportement critique universel du système NE+3M, appartenant à la classe $d=3$ et $n=1$ où:

$$\alpha = 0.110 \pm 0.005 \quad \text{et} \quad \Delta = 0.50 \pm 0.02$$

Nous avons pu également calculer la contribution intrinsèque au comportement critique de ϵ en introduisant les valeurs de densité ρ , mesurées par Greer et Hocken⁴³, dans l'équation suivante:

$$\epsilon \cdot \rho^{-1} = \epsilon_c \cdot \rho_c^{-1} \cdot (1 + A_1 \cdot t + A_2 \cdot t^\theta + A_3 \cdot t^\phi).$$

De plus nous avons mis en évidence la dépendance, à proximité du point critique, en fréquence f , de ϵ et σ entre 1 KHz et 1 MHz où le phénomène de Maxwell-Wagner (MW) apparaît.

REMERCIEMENTS

Les travaux expérimentaux furent réalisés dans les laboratoires du Groupe de recherche sur les diélectriques de l'Université du Québec à Trois-Rivières (UQTR), sous la direction du professeur Tapan K. Bose, directeur du groupe de recherche.

Je désire remercier mon directeur de mémoire, le professeur Tapan K. Bose, ainsi que le professeur Jan Thoen de l'Université de Louvain (Belgique), pour les conseils et la supervision qu'ils m'ont donnés tout au long de mes études de maîtrise.

Mes remerciements s'adressent aussi à messieurs C. Pépin, J. Goyette, J.-M. St-Arnaud, R. Courteau et J. Huot dont l'aide, les conseils et commentaires m'ont été d'une très grande utilité pour mener mon expérimentation à bien.

Le personnel de l'atelier de mécanique et des laboratoires de chimie de l'UQTR méritent également mes remerciements les plus sincères pour les services rendus.

Je désire aussi remercier l'UQTR et le ministère de l'Éducation du gouvernement du Québec pour leur support financier sans lequel il m'aurait été impossible d'entreprendre des études supérieures. Je témoigne donc de ma gratitude à ces organismes.

Je remercie finalement tous les professeurs du département de physique de l'UQTR pour l'enseignement qu'ils m'ont offert.

TABLE DES MATIERES

	PAGE
RESUME	ii
REMERCIEMENTS	iii
TABLE DES MATIERES	iv
LISTE DES TABLEAUX	vi
LISTE DES FIGURES	ix
INTRODUCTION	1
 CHAPITRE 1: THEORIE	
1.1 Constante diélectrique statique	3
1.1.1 Théorie de Stell et Høye	3
1.1.2 Théorie de Mistura	5
1.1.3 Théorie de Goulon, Greffe et Oxtoby	7
1.1.3.1 Modèle micellaire d'Oxtoby	7
1.1.3.2 Constante diélectrique statique des mélanges liquides binaires	9
1.1.3.3 Constante diélectrique statique des mélanges liquides binaires de composition critique près de T_c	12
1.1.4 Théorie de Sengers, Bedeaux, Mazur et Greer	18
1.1.4.1 Constante diélectrique près du point critique gaz- liquide d'un fluide à une composante	19
1.1.4.2 Constante diélectrique près du point critique de démix- tion d'un mélange liquide binaire	25
1.2 Conductivité électrique	29
1.2.1 Résultats et modèle proposé par Stein et Allen	30
1.2.2 Modèle de Jasnow, Goldburg et Semura	31

1.2.3 Résultats et modèle proposé par Shaw et Goldburg	32
1.2.4 Résultats et théorie de Ramakrishnan, Nagarajan, Kumar, Gopal, Chandrasekhar et Ananthakrishna	33
1.2.5 Théorie de Fisher et Langer	33
1.2.6 Résultats de Anderson et Greer	34
1.3 Phénomène de Maxwell-Wagner	35
CHAPITRE 2: ETUDE EXPERIMENTALE	40
2.1 Montage expérimental	40
2.1.1 Cellule de mesures diélectriques	42
2.1.2 Appareils de mesures diélectriques	44
2.1.2.1 Pont de capacité à transformateur	44
2.1.2.2 Appareil de mesure LCR	54
2.1.3 Bain thermostatique	58
2.1.4 Thermomètre à quartz	58
2.2 Mélange binaire critique	59
2.3 Procédure expérimentale	60
CHAPITRE 3: RESULTATS EXPERIMENTAUX et DISCUSSION	62
CHAPITRE 4: CONCLUSION	94
BIBLIOGRAPHIE	96
ANNEXE A: Tableaux des mesures expérimentales	A-1
ANNEXE B: Programme de paramétrage non-linéaire	B-1
ANNEXE C: Transformation de Legendre	C-1
ANNEXE D: Expansion en double série de Taylor	D-1

LISTE DES TABLEAUX

TABLEAU	PAGE
1. ϵ à 100 kHz et σ à 1.00 kHz en fonction de T, manip. 1	A-1
2. ϵ à 100 kHz et σ à 1.00 kHz en fonction de T, manip. 2	A-2
3. ϵ à 100 kHz et σ à 1.00 kHz en fonction de T, manip. 3	A-3
4. ϵ et σ à 1.00 MHz en fonction de T, manip. 4	A-4
5. ϵ et σ à 640 kHz en fonction de T, manip. 4	A-5
6. ϵ et σ à 400 kHz en fonction de T, manip. 4	A-6
7. ϵ et σ à 250 kHz en fonction de T, manip. 4	A-7
8. ϵ et σ à 160 kHz en fonction de T, manip. 4	A-8
9. ϵ et σ à 100 kHz en fonction de T, manip. 4	A-9
10. ϵ et σ à 62.5 kHz en fonction de T, manip. 4	A-10
11. ϵ et σ à 40.0 kHz en fonction de T, manip. 4	A-11
12. ϵ et σ à 25.0 kHz en fonction de T, manip. 4	A-12
13. ϵ et σ à 15.8 kHz en fonction de T, manip. 4	A-13
14. ϵ et σ à 10.0 kHz en fonction de T, manip. 4	A-14
15. ϵ et σ à 6.32 kHz en fonction de T, manip. 4	A-15
16. ϵ et σ à 4.00 kHz en fonction de T, manip. 4	A-16
17. ϵ et σ à 2.50 kHz en fonction de T, manip. 4	A-17
18. ϵ et σ à 1.58 kHz en fonction de T, manip. 4	A-18
19. ϵ et σ à 1.00 kHz en fonction de T, manip. 4	A-19
20. Facteurs de correction en fonction de f, manip. 4	A-20
21. ϵ et σ à 1.00 MHz en fonction de T, manip. 5	A-21
22. ϵ et σ à 640 kHz en fonction de T, manip. 5	A-22
23. ϵ et σ à 400 kHz en fonction de T, manip. 5	A-23
24. ϵ et σ à 250 kHz en fonction de T, manip. 5	A-24
25. ϵ et σ à 160 kHz en fonction de T, manip. 5	A-25

26. ϵ et σ à 100 kHz en fonction de T, manip. 5	A-26
27. ϵ et σ à 62.5 kHz en fonction de T, manip. 5	A-27
28. ϵ et σ à 40.0 kHz en fonction de T, manip. 5	A-28
29. ϵ et σ à 25.0 kHz en fonction de T, manip. 5	A-29
30. ϵ et σ à 15.8 kHz en fonction de T, manip. 5	A-30
31. ϵ et σ à 10.0 kHz en fonction de T, manip. 5	A-31
32. ϵ et σ à 6.32 kHz en fonction de T, manip. 5	A-32
33. ϵ et σ à 4.00 kHz en fonction de T, manip. 5	A-33
34. ϵ et σ à 2.50 kHz en fonction de T, manip. 5	A-34
35. ϵ et σ à 1.58 kHz en fonction de T, manip. 5	A-35
36. ϵ et σ à 1.00 kHz en fonction de T, manip. 5	A-36
37. Facteurs de correction en fonction de f, manip. 5	A-37
38. ϵ et σ à 1.00 MHz et 640 kHz en fonction de T, manip. 6	A-38
39. ϵ et σ à 400 kHz et 250 kHz en fonction de T, manip. 6	A-39
40. ϵ et σ à 160 kHz et 100 kHz en fonction de T, manip. 6	A-40
41. ϵ et σ à 62.5 kHz et 40.0 kHz en fonction de T, manip. 6	A-41
42. ϵ et σ à 25.0 kHz et 15.8 kHz en fonction de T, manip. 6	A-42
43. ϵ et σ à 10.0 kHz et 6.32 kHz en fonction de T, manip. 6	A-43
44. ϵ et σ à 4.00 kHz et 2.50 kHz en fonction de T, manip. 6	A-44
45. ϵ et σ à 1.58 kHz et 1.00 kHz en fonction de T, manip. 6	A-45
46. Facteurs de correction en fonction de f, manip. 6	A-46
47. ϵ à 1.00 MHz et σ à 1.00 MHz et 640 kHz en fonction de T, manip. 7	A-47
48. σ à 400, 250 et 160 kHz en fonction de T, manip. 7	A-48
49. σ à 100, 62.5 et 40.0 kHz en fonction de T, manip. 7	A-49
50. σ à 25.0, 15.8 et 10.0 kHz en fonction de T, manip. 7	A-50
51. σ à 6.32, 4.00 et 2.50 kHz en fonction de T, manip. 7	A-51

52. σ à 1.58 et 1.00 kHz en fonction de T, manip. 7	A-52
53. Facteurs de correction en fonction de f, manip. 7	A-53
54. Compilation des résultats obtenus du paramétrage de l'équation (3.3) avec les valeurs de ϵ à 1.00 MHz pour les manipulations 4 à 7 inclusivement	78
55. Résultats obtenus du paramétrage de l'équation (3.2) avec les valeurs de ρ^{-1} de Greer et Hocken ⁴³	81
56. Compilation des résultats obtenus du paramétrage de l'équation (3.3) avec les valeurs de ϵ à 1.00 MHz pour les manipulations 4 à 6 inclusivement	82
57. Compilation des résultats obtenus du paramétrage de l'équation (3.1) avec les valeurs de ϵ à 1.00 MHz et de ρ^{-1} pour les manipulations 4 à 6 inclusivement	83
58. Résultats obtenus du paramétrage de l'équation (3.7) avec les valeurs de σ à 1 kHz pour la manip. 7	92

LISTE DES FIGURES

FIGURE	PAGE
1. Modèles représentant le phénomène de dispersion diélectrique dans les milieux hétérogènes	37
2. Schéma du montage expérimental	41
3. Coupe transversale de la cellule de mesures diélectriques	43
4. Diagramme schématique du pont d'impédance	45
5. Circuit simplifié du pont de capacité à transformateur	47
6. Diagramme schématique du pont de capacité à transformateur	50
7. Diagramme schématique représentant le fonctionnement du pont de capacité à transformateur	52
8. Schéma structurel d'un condensateur à trois paires de terminaux avec deux connecteurs coaxiaux	53
9. Schéma structurel représentant le principe de base des mesures à quatre paires de terminaux	55
10. Circuit équivalent pour l'impédance complexe Z	57
11. Dépendance en T de ϵ pour les manipulations 1, 2 et 3 à 100 kHz	63
12. Dépendance en T de σ pour les manipulations 1, 2 et 3 à 1 kHz .	64
13. Dépendance en T de ϵ pour les manipulations 4, 5 et 6 à 1 MHz .	66
14. Dépendance en T de σ pour les manipulations 4, 5 et 6 à 1 kHz .	67
15. Graphique semi-log de la dépendance en f de ϵ pour la manip. 4	68
16. Graphique semi-log de la dépendance en f de ϵ pour la manip. 5	69
17. Graphique semi-log de la dépendance en f de ϵ pour la manip. 6	70
18. Dépendance en T de $\Delta\epsilon_{MW}$ pour la manipulation 4	71
19. Dépendance en T de $\Delta\epsilon_{MW}$ pour la manipulation 5	72
20. Dépendance en T de $\Delta\epsilon_{MW}$ pour la manipulation 6	73

21. (A) Graphique semi-log de la dépendance en f de σ (B) Graphique de la dépendance en T de $\Delta\sigma_{MW}$ pour la manipulation 4	74
22. (A) Graphique semi-log de la dépendance en f de σ (B) graphique de la dépendance en T de $\Delta\sigma_{MW}$ pour la manipulation 5	75
23. (A) Graphique semi-log de la dépendance en f de σ (B) graphique de la dépendance en T de $\Delta\sigma_{MW}$ pour la manipulation 6	76
24. Graphiques semi-log de la distribution des résidus provenant des paramétrages obtenus au tableau 54	79
25. Dépendance en T des quantités $D\rho$ et $D\epsilon$ pour la manipulation 4 .	85
26. Graphique log-log de la dépendance en T de $\Delta\epsilon_{MW}$ pour la manipulation 4	86
27. Graphique semi-Log de la dépendance en T $\delta\epsilon$ σ pour les manipulations 1, 2 et 3	88
28. Graphique semi-Log de la dépendance en T $\delta\epsilon$ σ pour les manipulations 4, 5 et 6	89
29. Dépendance en T de σ pour la manipulation 7 à 1 kHz	90
30. Dépendance en T de ϵ pour la manipulation 7 à 1 MHz	91

INTRODUCTION

Il existe un grand nombre d'études, autant du point de vue théorique¹⁻⁶ qu'expérimental⁷⁻¹⁹, qui ont été réalisées de façon à comprendre le comportement anormal de la constante diélectrique ϵ près du point critique de démixtion des mélanges liquides binaires. Le comportement critique de ϵ pour la transition de phase liquide-liquide des mélanges binaires suit la même loi d'échelle que dans le cas de la transition de phase gaz-liquide.

Suivant une idée originellement proposée par Mistura² sur l'applicabilité du caractère universel des phénomènes critiques aux comportements des fluides en présence d'un champ électrique, Sengers et al.⁶ ont développé une théorie complète sur le comportement critique de ϵ . Ils ont montré que la divergence de $d\epsilon/dT$ lorsque $T \rightarrow T_c$ est commandée par deux contributions distinctes: une contribution implicite due à la divergence du coefficient d'expansion thermique proportionnelle à dT_c/dP , et une contribution explicite proportionnelle à dT_c/dE^2 .

De récents résultats expérimentaux sur le comportement critique de ϵ semblent confirmer les prédictions théoriques basées sur le modèle thermodynamique de Mistura² et Sengers et al.⁶. Cependant, plusieurs aspects théoriques et expérimentaux ont besoin d'être clarifiés. La dépendance en température T et en fréquence f de la conductivité électrique σ ainsi que la dépendance en fréquence f de ϵ des mélanges liquides binaires de compositions critiques, à proximité de T_c , ne sont pas encore pleinement établies et complètement comprises.

Le but de ce mémoire est de présenter des résultats expérimentaux précis sur $\epsilon=f(T,f)$ et $\sigma=f(T,f)$, à proximité de T_c , pour un mélange liquide binaire de composition critique composé de nitroéthane et de 3méthylpentane (NE-3M). L'intérêt particulier de ce système réside dans le fait que le comportement critique de la densité ρ (ou coefficient d'expansion thermique ρ^{-1}) a déjà été étudié par Greer et Hocken⁴³ et par conséquent, peut être utilisé pour déterminer la contribution explicite au comportement critique de ϵ .

CHAPITRE 1

Théorie

1.1 Constante diélectrique statique

Les théories modernes sur le comportement de ϵ s'accordent pour prédire un comportement anormal de ϵ lorsqu'un mélange liquide binaire de composition critique, en phase homogène et à pression constante, est amené à proximité de son point critique de démixtion. La contribution majeure à ce comportement anormal (ou critique) s'exprime sous la forme:

$$\epsilon \approx \epsilon_c + A \cdot t^\theta \quad (1.1)$$

où ϵ_c est la valeur de la constante diélectrique statique à T_c , $t=(T-T_c)/T_c$ représente la température réduite et $\theta=1-\alpha$ où α est l'exposant critique universel décrivant le comportement singulier de la chaleur spécifique à pression et concentration constantes au point critique. Même si toutes ces théories font la même prédiction sur le comportement critique de ϵ , elles abordent le sujet de façons très différentes. Dans les sections qui suivent, nous allons résumer ces théories.

1.1.1 Théorie de Stell et Hoyer

Aux début des années 70, les mesures directes de ρ à proximité du point critique n'étaient pas assez précises pour étudier correctement son comportement singulier. On avait donc recours aux mesures beaucoup plus précises de ϵ et n [$\epsilon=n^2(\omega=0)$] en assumant une relation régulière entre ces dernières valeurs et ρ (relation de Clausius-Mossotti pour ϵ et Lorentz-Lorenz pour n). Stell et Hoyer¹ se sont alors posé la question

à savoir si ϵ possède ou non un comportement singulier au point critique. Ils ont développé une théorie de ϵ pour les fluides simples non-polaires en faisant l'expansion de ΔF_{CM} , l'écart entre le comportement régulier et le comportement critique de la relation de Clausius-Mossotti, en série de puissance de la polarisabilité ϑ .

Si on considère un système classique de particules (molécules) tel que chacune d'entre elles possède une polarisabilité fixe ϑ_0 et aucun moment dipolaire ou multipolaire permanent, on a alors:

$$\Delta F_{CM} = (\epsilon - 1) / [(\epsilon + 2) \cdot \rho] - 4\pi \cdot \vartheta_0 / 3 \quad (1.2)$$

Lorsque le potentiel entre paires de molécules ne dépend que de la distance r entre elles, on obtient l'expansion suivante:

$$\Delta F_{CM} = (4\pi \cdot \vartheta_0^3 / 3) \cdot (I_2 + J_3) + O(\vartheta_0^4) \quad (1.3)$$

où I_2 et J_3 sont des intégrales de volume. Dans le cas de sphères rigides, si on prend par exemple un potentiel radial du type Lennard-Jones, $\phi(r) = 4\epsilon[(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6]$, pour lequel I_2 peut être exprimé de façon exacte en termes de l'énergie interne u , de la pression p , et de KT où K est la constante de Boltzmann, on obtient:

$$-2\epsilon\sigma^6 I_2 = 4u - (p/\rho) + KT \quad (1.4)$$

Dans la région critique, on décompose u en une partie analytique régulière u_B (indice B pour "Background"), et une partie singulière u_S et on écrit, pour $\rho = \rho_c$ et $t = (T - T_c) \geq 0$, $u_S \approx \text{cte} \cdot t^{1-\alpha}$. Le comportement critique de p/ρ quant à lui est beaucoup moins singulier que celui de u , on peut donc le négliger.

Dans le cas de particules ayant la forme de sphères rigides de rayon R , on peut réécrire J_3 sous la forme:

$$J_3 = I_3[h] - I_2 \quad (1.5)$$

où $I_3[h]$ est une intégrale impliquant des fonctions h dites de nuage ("cluster") de 2 et 3 particules. Pour un système montrant une symétrie autour de ρ_c , comme le système gaz-réseau ("lattice-gas"), $I_3 \approx 0$ à $\rho = \rho_c$ et $T \geq T_c$ si on ne considère que le terme dominant dans la singularité de ϵ , il ne reste que l'intégrale I_2 dont on connaît le comportement et qui de plus, devrait montrer la même singularité pour des potentiels entre sphères qui ne sont pas tout à fait rigides.

Stell et Hoyer¹ arrivent donc au résultat que l'on doit décomposer ΔF_{CM} en un terme régulier $\Delta F_{CM,B}(\rho, T)$ qui est analytique à (ρ_c, T_c) et un terme singulier $\Delta F_{CM,S}$ dont la contribution dominante à (ρ_c, T_c) provient de l'énergie interne par molécule u .

$$\begin{aligned} \Delta F_{CM} &= \Delta F_{CM,S} + \Delta F_{CM,B} \\ &\approx A_1 \cdot t^{1-\alpha} + A_2 \cdot t + \dots \end{aligned} \quad (1.6)$$

Les auteurs¹ concluent finalement que ϵ demeure fini au point critique mais que l'on doit s'attendre à ce que $\partial\epsilon/\partial T$ devienne infini.

1.1.2 Théorie de Mistura

Mistura² a développé une théorie sur le comportement critique de ϵ qui se base sur la contribution apportée à ϵ par les fluctuations de composition d'un fluide au point critique. Les résultats de ses calculs dépendent fortement de la forme de la ligne critique ou plus

spécifiquement de la façon dont varie T_c avec le champ électrique E . S'inspirant du postulat de Fisher-Griffiths³ ("Fisher-Griffiths smoothness postulate"), Mistura a relié la partie singulière de ϵ à celle de l'énergie interne U .

De la thermodynamique classique nous avons l'équation différentielle pour la densité d'énergie u ($u=U/V$ où V est le volume de l'échantillon) dans un champ électrique E :

$$du = T \cdot ds + \mu \cdot d\rho + (E/4\pi) \cdot dD \quad (1.7)$$

où $s=(\text{entropie})/V$, $\rho=(\text{densité de masse})/V$, μ est le potentiel chimique, T la température et D l'induction électrique. Comme le postulat de Fisher-Griffiths n'est applicable que lorsque l'état thermodynamique du système est décrit par les variables intensives s , ρ et D , on doit appliquer une transformation de Legendre (annexe C) à u pour obtenir l'équation différentielle du potentiel thermodynamique $d\Phi$:

$$d\Phi = -s \cdot dT - \rho \cdot d\mu - (D/4\pi) \cdot dE \quad (1.8)$$

Si $T_c(E)$ est une fonction analytique de E lorsque $E \rightarrow 0$, alors on obtient, comme dans le cas d'un anti-ferromagnétique dont l'axe privilégié est parallèle au champ magnétique, les deux premiers termes de la série de Taylor pour T_c :

$$T_c(E) \approx T_c(0) + (1/2) \cdot T_c''(0) \cdot E^2 \quad (1.9)$$

Lorsque $E=0$, T_c est indépendant de E . L'axe associé à E devient alors parallèle au plan tangent à la courbe critique. Dans un tel cas, le postulat de Fisher-Griffiths prédit que $\epsilon = -4\pi(\partial^2\Phi/\partial E^2)_{T,\mu}$ possède une

valeur finie à T_c . De plus, $(\partial\epsilon/\partial T)_\rho$ devrait contenir un terme proportionnel à la chaleur spécifique à volume constant C_v et, par conséquent, partager la même singularité à T_c (faible divergence).

Ce traitement s'applique également dans le cas des mélanges liquides binaires. Donc ϵ possédera aussi une valeur finie au point critique de démixtion ("consolute point") avec une faible divergence pour $(\partial\epsilon/\partial T)_{P,X}$ où P est la pression et X la concentration de l'un des liquides. Mistura² prédit également une faible divergence pour $(\partial\rho/\partial T)_{P,X}$ également reliée, comme $(\partial\epsilon/\partial T)_{P,X}$, à $C_{P,X}$. Cependant, les facteurs d'amplitude de la contribution dominante à la singularité de ces deux termes n'ont pas la même origine, celui de ϵ est relié à la courbure de la ligne critique tandis que celui de ρ est relié à la pente.

1.1.3 Théorie de Goulon, Greffe et Oxtoby

Oxtoby⁴ a proposé le modèle micellaire ("Droplet model") comme représentation physique du groupe de renormalisation. Goulon et al.⁵ l'ont ensuite appliqué pour prédire le comportement de la constante diélectrique statique ϵ au point critique des mélanges liquides binaires.

Dans les deux sections qui suivent, nous allons d'abord présenter le modèle micellaire d'Oxtoby et ensuite voir son application au comportement critique de ϵ .

1.1.3.1 Modèle micellaire d'Oxtoby

La formation d'amas micellaires à diverses échelles ("clustering") est la base de la description du modèle micellaire. Lorsqu'un mélange

liquide binaire de composition critique X_c est à une température T supérieure à la température critique T_c ($T > T_c$), son état est stable et homogène. Dans un tel cas, les micelles le constituant sont représentées par de petites accumulations de molécules ($\approx \text{\AA}$) des deux espèces présentes. La composition de ces accumulations est alors identique à X_c . Lorsque l'on s'approche de T_c , de petits amas de micelles, représentant chacune des deux phases, commencent à se former. Si on identifie les composantes d'un mélange binaire par M_1 et M_2 , ces amas de micelles (ou micelles à une échelle de grandeur différente) sont alors considérées comme des régions semi-microscopiques dont la composition est plus riche en M_1 ou M_2 que la composition moyenne. En s'approchant de plus en plus près de T_c , des amas d'ordre supérieur formés des amas micellaires précédents se forment, constituant des super-amas micellaires et ainsi de suite jusqu'à T_c . A $T = T_c$, tous les niveaux hiérarchiques d'association de micelles sont présents et on remarque qu'une micelle particulière peut appartenir simultanément à un amas micellaire ainsi qu'à un autre d'ordre plus élevé. C'est cette hiérarchisation qui cause une divergence de la longueur de corrélation ξ au point critique. La liaison avec l'approche du groupe de renormalisation proposée par Wilson²³ s'effectue en considérant le passage d'un niveau hiérarchique d'association à un autre comme un changement d'échelle.

Le modèle micellaire est caractérisé par deux fonctions. La première, $N(l, \xi)$, détermine le nombre de micelles de dimension linéaire l par unité de volume, qui sont présentes à la température T correspondante à ξ . La seconde fonction, $X(r, l) - X_c$, représente la variation de la composition à l'intérieur d'une micelle de dimension l

en fonction de la distance r du centre, par rapport à X_c . En supposant que ces deux fonctions sont homogènes, elles s'écrivent sous la forme:

$$N(l, \xi) = B \cdot h(l/\xi) / l^{d+1} \quad (1.10)$$

$$X(r, l) - X_c = \sigma \cdot A \cdot f(r/l) / l^u \quad (1.11)$$

où A et B sont des constantes, et h et f sont des fonctions qui tendent vers 1 ($h, f \rightarrow 1$) lorsque leurs arguments tendent vers 0 ($l/\xi, r/l \rightarrow 0$) et $h, f \rightarrow 0$ lorsque $l/\xi, r/l \rightarrow \infty$. $\sigma = \pm 1$, selon que la micelle est riche en composante M_1 ou M_2 . En plus des équations (1.10) et (1.11), le comportement de ξ à proximité de T_c s'écrit:

$$\xi = \xi_0 \cdot t^{-v} \quad (1.12)$$

où $t = (T - T_c) / T_c$. L'exposant d de l'équation (1.10) représente la dimensionnalité du système tandis que les exposants u et v des équations (1.11) et (1.12) sont les exposants critiques de base, que l'on obtient par paramétrage ("fitting") à partir de données expérimentales.

L'intérêt du modèle micellaire n'est pas de déduire les relations existantes entre les exposants u et v et le reste des exposants critiques mais de décrire les propriétés physiques qui en découlent et de voir son utilité pour l'évaluation du comportement critique de ϵ .

1.1.3.2 Constante diélectrique statique des mélanges liquides binaires

Dans cette section, nous évaluons la constante diélectrique statique d'un mélange liquide binaire ϵ_s loin du point critique de démixtion ($T \gg T_c$).

Considérons N sphères (ou micelles) de rayon R et permittivité ϵ_D dispersées dans un milieu continu de permittivité ϵ_B (on utilise l'indice B plutôt que C pour ne pas confondre avec la permittivité au point critique ϵ_c). Tous les modèles qui évaluent ϵ_E s'accordent lorsque la fraction volumique Φ_D de la phase dispersée est faible. Par contre, ils ne s'accordent plus lorsque Φ_D devient important, parce que ces modèles ne considèrent pas de la même façon les interactions électrostatiques entre les sphères polarisables.

Une bonne approximation du champ moyen $\langle E \rangle$ et du déplacement moyen $\langle D \rangle$ régnant dans l'émulsion s'obtient des expressions suivantes:

$$\langle E \rangle = (1 - \Phi_D) \cdot \langle E_B \rangle + \Phi_D \cdot \langle E_D \rangle \quad (1.13)$$

$$\epsilon_E \cdot \langle E \rangle = (1 - \Phi_D) \cdot \epsilon_B \cdot \langle E_B \rangle + \Phi_D \cdot \epsilon_D \cdot \langle E_D \rangle \quad (1.14)$$

où $\langle D \rangle = \epsilon_0 \cdot \epsilon \cdot \langle E \rangle = \epsilon_D \cdot \epsilon \cdot \langle E \rangle$ si on suppose un milieu homogène et isotrope. Les équations (1.13) et (1.14) nous permettent d'obtenir les trois expressions équivalentes suivantes:

$$\epsilon_E = \epsilon_B + (\epsilon_D - \epsilon_B) \cdot \Phi_D \cdot \langle E_D \rangle / \langle E \rangle \quad (1.15)$$

$$\epsilon_E = \epsilon_D - (\epsilon_D - \epsilon_B) \cdot (1 - \Phi_D) \cdot \langle E_B \rangle / \langle E \rangle \quad (1.16)$$

$$(\epsilon_E - \epsilon_B) \cdot (1 - \Phi_D) \cdot \langle E_B \rangle / \langle E \rangle + (\epsilon_E - \epsilon_D) \cdot \Phi_D \cdot \langle E_D \rangle / \langle E \rangle = 0 \quad (1.17)$$

qui nous permettent d'évaluer ϵ_E de l'émulsion si on connaît ϵ_B et ϵ_D ainsi que les rapports des champs moyens $\langle E_D \rangle / \langle E \rangle$ et $\langle E_B \rangle / \langle E \rangle$. Ces valeurs de $\langle E_D \rangle / \langle E \rangle$ et $\langle E_B \rangle / \langle E \rangle$ s'obtiennent facilement si on considère une sphère de permittivité ϵ_D plongée dans un milieu continu de permittivité ϵ_F dans lequel règne un champ uniforme E_∞ .

Nous avons d'abord le cas où $\epsilon_F = \epsilon_B$ et $E_\infty = E_B$ qui correspond au modèle de Wagner³⁷ qui sous-estime les interactions électrostatiques. Le calcul de $\langle E_D \rangle / \langle E \rangle$ nous donne alors, en écrivant ϵ_E' pour la permittivité du milieu extérieur à la sphère:

$$\langle E_D \rangle / \langle E \rangle = (2\epsilon_B + \epsilon_E') / (2\epsilon_B + \epsilon_D) \quad (1.18)$$

Les équations (1.15) et (1.18) nous permettent alors de calculer ϵ_E de l'émulsion:

$$\epsilon_E = \epsilon_B + [(\epsilon_D - \epsilon_B) \cdot (2\epsilon_B + \epsilon_E') \cdot \Phi_D] / (2\epsilon_B + \epsilon_D) \quad (1.19)$$

Par analogie, on déduit $\epsilon_E(n)$ pour une émulsion possédant une phase dispersée constituée de n sphères de permittivité ϵ_D où $\epsilon_E' = \epsilon_E(n-1)$ correspond à la permittivité de l'émulsion contenant $n-1$ sphères:

$$\epsilon_E(n) = \epsilon_B + \langle [(\epsilon_D - \epsilon_B) \cdot [2\epsilon_B + \epsilon_E(n-1)] \cdot \Phi_D] / (2\epsilon_B + \epsilon_D) \rangle \quad (1.20)$$

où la moyenne porte sur la composition et les dimensions des sphères diélectriques.

Un autre cas, à l'opposé du précédent, surestime les interactions électrostatiques. Ce cas correspond à $\epsilon_F = \epsilon_E'$ et $E_\infty = \langle E \rangle$ qui est le modèle proposé par Onsager-Böttcher³⁸. Dans ces conditions, le rapport des champs moyens s'écrit:

$$\langle E_D \rangle / \langle E \rangle = 3\epsilon_E' / (2\epsilon_E' + \epsilon_D) \quad (1.21)$$

Et de la même façon on déduit:

$$\epsilon_E(n) = \epsilon_B + \langle [(\epsilon_D - \epsilon_B) \cdot 3\epsilon_E(n-1) \cdot \Phi_D] / (2\epsilon_E(n-1) + \epsilon_D) \rangle \quad (1.22)$$

La permittivité de l'émulsion contenant n sphères diélectriques formant la phase dispersée est donnée par l'éq. (1.20) ou (1.22) selon le modèle électrostatique choisi. Cependant, les modèles de Wagner³⁷ et d'Onsager-Böttcher³⁸ représentent des situations physiques limites, en ce sens que l'un minimise et l'autre maximise les interactions électrostatiques. Il est alors juste d'admettre que le comportement réel de $\epsilon_E(n)$ se situerait entre ces deux comportements; donc, entre la valeur donnée par les équations (1.20) et (1.22) pour une valeur déterminée de n .

1.1.3.3 Constante diélectrique statique des mélanges liquides binaires de composition critique près de T_c

Le comportement de ϵ est maintenant analysé lorsque $T \rightarrow T_c$, en considérant les propriétés diélectriques du modèle d'Oxtoby⁴ i.e. en tenant compte des fluctuations locales par rapport à la composition critique du mélange. Les auteurs⁵ font d'abord le développement, en série de Taylor, de ϵ_D :

$$\epsilon_D = \epsilon_c + (\partial\epsilon/\partial X)_{X_c} \cdot \Delta X + 1/2 \cdot (\partial^2\epsilon/\partial X^2)_{X_c} \cdot \Delta X^2 + \dots \quad (1.24)$$

où $\epsilon_c = \epsilon_E(X=X_c)$ et $\Delta X = X - X_c$. Ce développement est alors intégré aux équations (1.21) et (1.23) qui évaluent $\epsilon_E(n)$ du mélange possédant n micelles pour en déterminer le comportement à proximité de T_c .

Considérons le cas où le mélange liquide binaire ne contient que quatre micelles, ce qui est suffisant pour prédire le comportement critique de $\epsilon_E(n)$, formant la phase dispersée dont la fraction volumique Φ_D correspond à la composition critique X_c .

Pour le modèle électrostatique de Wagner³⁷, $\epsilon_E(4)$ du mélange se calcule à partir de l'équation (1.21) où les termes $(\epsilon_D - \epsilon_c)$ sont remplacés par leur développement en série (1.24). On obtient alors l'expression suivante pour $\epsilon_E(n)$:

$$\begin{aligned} \epsilon_E(n) = & \epsilon_c + a_1 \cdot \langle \Phi_D \cdot \Delta X \rangle + a_2 \cdot \langle \Phi_D \cdot \Delta X^2 \rangle + a_{11} \cdot \langle \Phi_D \cdot \Delta X \rangle^2 + a_3 \cdot \langle \Phi_D \cdot \Delta X^3 \rangle + \\ & a_{12} \cdot \langle \Phi_D \cdot \Delta X \rangle \cdot \langle \Phi_D \cdot \Delta X^2 \rangle + a_{111} \cdot \langle \Phi_D \cdot \Delta X \rangle^3 + a_4 \cdot \langle \Phi_D \cdot \Delta X^4 \rangle + \\ & a_{22} \cdot \langle \Phi_D \cdot \Delta X^2 \rangle^2 + a_{13} \cdot \langle \Phi_D \cdot \Delta X \rangle \cdot \langle \Phi_D \cdot \Delta X^3 \rangle + a_{112} \cdot \langle \Phi_D \cdot \Delta X \rangle^2 \cdot \\ & \langle \Phi_D \cdot \Delta X^2 \rangle + a_{1111} \cdot \langle \Phi_D \cdot \Delta X \rangle^4 + \dots \end{aligned} \quad (1.25)$$

avec les coefficients a_{ijkl} :

$$\begin{aligned} a_1 &= \epsilon_c^{(1)} \\ a_2 &= \epsilon_c^{(2)}/2 - (\epsilon_c^{(1)})^2/(3\epsilon_c) \\ a_3 &= \epsilon_c^{(3)}/6 - \epsilon_c^{(1)} \cdot \epsilon_c^{(2)}/(3\epsilon_c) + (\epsilon_c^{(1)})^3/(9\epsilon_c^2) \\ a_4 &= \epsilon_c^{(4)}/24 - [(\epsilon_c^{(2)})^2/4 + \epsilon_c^{(1)} \cdot \epsilon_c^{(3)}/3]/(3\epsilon_c) + \\ & \quad (\epsilon_c^{(1)})^2 \cdot \epsilon_c^{(2)}/(6\epsilon_c^2) - (\epsilon_c^{(1)})^4/(27\epsilon_c^3) \end{aligned} \quad (1.26)$$

$$\begin{aligned} a_{11} &= (\epsilon_c^{(1)})^2/(3\epsilon_c) \\ a_{12} &= \epsilon_c^{(1)} \cdot \epsilon_c^{(2)}/(3\epsilon_c) - 2 \cdot (\epsilon_c^{(1)})^3/(9\epsilon_c^2) \\ a_{111} &= (\epsilon_c^{(1)})^3/(9\epsilon_c^2) \\ a_{22} &= (\epsilon_c^{(2)})^2/(12\epsilon_c) - (\epsilon_c^{(1)})^2 \cdot \epsilon_c^{(2)}/(9\epsilon_c^2) + (\epsilon_c^{(1)})^4/(27\epsilon_c^3) \\ a_{13} &= (\epsilon_c^{(1)})^2 \cdot \epsilon_c^{(2)}/(6\epsilon_c^2) - (\epsilon_c^{(1)})^4/(9\epsilon_c^3) \\ a_{112} &= \epsilon_c^{(1)} \cdot \epsilon_c^{(3)}/(9\epsilon_c) - 2 \cdot (\epsilon_c^{(1)})^2 \cdot \epsilon_c^{(2)}/(9\epsilon_c^2) + 2 \cdot (\epsilon_c^{(1)})^4/(27\epsilon_c^3) \\ a_{1111} &= (\epsilon_c^{(1)})^4/(27\epsilon_c^3) \end{aligned} \quad (1.27)$$

où $\epsilon_c^{(i)} = (\partial^{(i)} \epsilon / \partial X^i)_{X=X_c}$.

Pour le modèle électrostatique d'Onsager-Böttcher³⁸, $\epsilon_E(4)$ du mélange se calcule à partir de l'équation (1.23) où les termes $(\epsilon_D - \epsilon_c)$ sont remplacés par leur développement en série (1.24). On obtient alors l'expression suivante pour $\epsilon_E(n)$:

$$\begin{aligned}\epsilon_E(n) = & \epsilon_c + b_1 \cdot \langle \Phi_D \cdot \Delta X \rangle + b_2 \cdot \langle \Phi_D \cdot \Delta X^2 \rangle + b_{11} \cdot \langle \Phi_D \cdot \Delta X \rangle^2 + b_3 \cdot \langle \Phi_D \cdot \Delta X^3 \rangle + \\ & b_{12} \cdot \langle \Phi_D \cdot \Delta X \rangle \cdot \langle \Phi_D \cdot \Delta X^2 \rangle + b_{111} \cdot \langle \Phi_D \cdot \Delta X \rangle^3 + b_4 \cdot \langle \Phi_D \cdot \Delta X^4 \rangle + \\ & b_{22} \cdot \langle \Phi_D \cdot \Delta X^2 \rangle^2 + b_{13} \cdot \langle \Phi_D \cdot \Delta X \rangle \cdot \langle \Phi_D \cdot \Delta X^3 \rangle + b_{112} \cdot \langle \Phi_D \cdot \Delta X \rangle^2 \cdot \\ & \langle \Phi_D \cdot \Delta X^2 \rangle + b_{1111} \cdot \langle \Phi_D \cdot \Delta X \rangle^4 + \dots\end{aligned}\quad (1.28)$$

avec les coefficients b_{ijkl} :

$$\begin{aligned}b_1 &= \epsilon_c^{(1)} \\ b_2 &= \epsilon_c^{(2)}/2 - (\epsilon_c^{(1)})^2/(3\epsilon_c) \\ b_3 &= \epsilon_c^{(3)}/6 - \epsilon_c^{(1)} \cdot \epsilon_c^{(2)}/(3\epsilon_c) + (\epsilon_c^{(1)})^3/(9\epsilon_c^2) \\ b_4 &= \epsilon_c^{(4)}/24 - [(\epsilon_c^{(2)})^2/4 + \epsilon_c^{(1)} \cdot \epsilon_c^{(3)}/3]/(3\epsilon_c) + \\ & (\epsilon_c^{(1)})^2 \cdot \epsilon_c^{(2)}/(6\epsilon_c^2) - (\epsilon_c^{(1)})^4/(27\epsilon_c^3)\end{aligned}\quad (1.29)$$

$$\begin{aligned}b_{11} &= (\epsilon_c^{(1)})^2/(3\epsilon_c) \\ b_{12} &= \epsilon_c^{(1)} \cdot \epsilon_c^{(2)}/(3\epsilon_c) \\ b_{111} &= - (\epsilon_c^{(1)})^3/(9\epsilon_c^2) \\ b_{22} &= (\epsilon_c^{(2)})^2/(12\epsilon_c) - (\epsilon_c^{(1)})^4/(27\epsilon_c^3) \\ b_{13} &= \epsilon_c^{(1)} \cdot \epsilon_c^{(3)}/(9\epsilon_c) - 2 \cdot (\epsilon_c^{(1)})^4/(27\epsilon_c^3) \\ b_{112} &= - (\epsilon_c^{(1)})^2 \cdot \epsilon_c^{(2)}/(6\epsilon_c^2) + 5 \cdot (\epsilon_c^{(1)})^4/(27\epsilon_c^3) \\ b_{1111} &= - (\epsilon_c^{(1)})^4/(27\epsilon_c^3)\end{aligned}\quad (1.30)$$

Les coefficients (1.27) et (1.30) nous montrent que la différence entre le modèle de Wagner³⁷ et d'Onsager-Böttcher³⁸ n'apparaît qu'au

niveau des contributions mixtes de 3^e et 4^e ordre en ΔX . Les coefficients a_i et b_i ($i=1,2,3,4$) étant identiques, semblent donc être indépendants du modèle choisi. De plus, on remarque que certaines relations entre coefficients sont identiques:

$$\begin{aligned} a_2 + a_{11} &= b_2 + b_{11} = \epsilon_c^{(2)}/2 \\ a_3 + a_{12} + a_{111} &= b_2 + b_{12} + b_{111} = \epsilon_c^{(3)}/6 \\ a_4 + a_{22} + a_{13} + a_{112} + a_{1111} &= b_4 + b_{22} + b_{13} + b_{112} + b_{1111} = \epsilon_c^{(4)}/24 \end{aligned} \quad (1.31)$$

La prochaine étape est d'évaluer les moyennes $\langle \Phi_D \cdot \Delta X^i \rangle$ qui apparaissent dans les équations (1.25) et (1.28). Précisons que Φ_D et ΔX dépendent de la dimension l des micelles concernées; $\Phi_D(l)$ représente la probabilité qu'un point se trouve dans une micelle de dimension l tandis que $[\Delta X(l)]^i$ est le moment d'ordre i de la variation de composition (par rapport à X_c) dans cette micelle. Le produit $\Phi_D \cdot \Delta X$ représente donc la variation de composition $X - X_c$ dans tous le système physique. On intègre $\Phi_D \cdot \Delta X$ sur toutes les dimensions linéaires l des micelles pour obtenir les expressions($X_A = \langle X \rangle$):

$$\begin{aligned} \langle \Phi_D \cdot \Delta X \rangle &= X_A - X_c \\ \langle \Phi_D \cdot \Delta X^2 \rangle &= \langle (X - X_A)^2 \rangle + (X_A - X_c)^2 \\ \langle \Phi_D \cdot \Delta X^3 \rangle &= \langle (X - X_A)^3 \rangle + 3(X_A - X_c)\langle (X - X_A)^2 \rangle + (X_A - X_c)^3 \\ \langle \Phi_D \cdot \Delta X^4 \rangle &= \langle (X - X_A)^4 \rangle + 4(X_A - X_c)\langle (X - X_A)^3 \rangle + 6(X_A - X_c)^2\langle (X - X_A)^2 \rangle + (X_A - X_c)^4 \end{aligned} \quad (1.32)$$

Dans le présent travail, nous nous intéressons plus particulièrement au comportement de $\epsilon_E(n)$ des mélanges ayant une composition critique en fonction de la température lorsque $T \rightarrow T_c$. Selon

le diagramme de la courbe de coexistence³⁹, le long de l'isochore critique, $X_A - X_c = 0$. Nous pouvons donc réécrire les équations (1.32):

$$\begin{aligned}\langle \Phi_D \cdot \Delta X \rangle &= 0 \\ \langle \Phi_D \cdot \Delta X^2 \rangle &= \langle (X - X_A)^2 \rangle \\ \langle \Phi_D \cdot \Delta X^3 \rangle &= \langle (X - X_A)^3 \rangle \\ \langle \Phi_D \cdot \Delta X^4 \rangle &= \langle (X - X_A)^4 \rangle\end{aligned}\tag{1.33}$$

Le calcul direct des moyennes $\langle (X - X_A)^i \rangle$ n'est possible que si la fonction $h(l/\xi)$ intervenant dans l'équation (1.11) définissant $N(l, \xi)$ est spécifiée.

Les auteurs⁵ arrivent à la conclusion que la contribution dominante à la singularité de $\epsilon_E(n)$ est causée principalement par les plus petites micelles soient celles de dimension $l \approx l_c$ où l_c est la distance intermoléculaire. La fonction $h(l/\xi)$ est alors développée en série pour les petites valeurs de son argument:

$$h(l/\xi) = 1 + C(l/\xi)^v + \dots\tag{1.34}$$

où v est un nouvel exposant qui peut être relié à l'exposant critique α de la chaleur spécifique C_v au point critique en évaluant explicitement $\langle (X - X_A)^2 \rangle$. Pour ce faire, utilisons les résultats suivants:

$$U_{\text{int}} = 1/2 \cdot (d-1-\eta)\tag{réf. 4}$$

$$U_{\text{int}} \propto \langle (X - X_A)^2 \rangle\tag{réf.20}$$

où $d=3$, $\eta \approx 0.04$ et U_{int} est l'énergie interne du système. D'après les équations (1.12) et (1.34) nous avons:

$$\langle (X - X_A)^2 \rangle \approx \int_{l_c}^{\infty} l^{-(d-1-\eta)} [1 + C(l/\xi)^\nu] dl \quad (1.35)$$

L'intégration portant sur l , on peut écrire:

$$\langle (X - X_A)^2 \rangle \propto \xi^{-\nu} \propto U_{\text{int}}$$

Nous utilisons maintenant la définition thermodynamique de C_V :

$$C_V = (\partial U_{\text{int}} / \partial T)_V$$

Nous aurons donc, au point critique, pour C_V :

$$C_V \propto (\partial \xi^{-\nu} / \partial T)_V \propto [\partial / \partial T (\xi_0 t^{-\nu})^{-\nu}]_V \propto t^{\nu^2-1} \quad (1.36)$$

La forme asymptotique de C_V au point critique est définie par les lois de puissance²⁰ et s'écrit:

$$C_V \propto t^{-\alpha} \quad (1.37)$$

Ce qui nous permet de conclure, en comparant (1.36) et (1.37):

$$\nu = (1-\alpha)/\nu \quad (1.38)$$

Donc, par le biais de C_V , on identifie l'exposant ν de l'équation (1.34) pour $h(l/\xi)$, avec l'exposant α . Portant le résultat obtenu en (1.38) dans l'intégrale (1.35) on obtient:

$$\langle (X - X_A)^n \rangle \approx A_n \cdot \xi^{-(1-\alpha)/\nu} + B_n \approx A_n \cdot t^{(1-\alpha)} + B_n \quad (1.39)$$

où B_n est la partie analytique (régulière de ϵ) près de T_c .

Portons maintenant les résultats (1.33) dans les équations (1.25) et (1.26) pour obtenir dans une seule et même expression:

$$\begin{aligned}\epsilon_E(n) = \epsilon_c + c_2 \cdot \langle (X-X_A)^2 \rangle + c_3 \cdot \langle (X-X_A)^3 \rangle + c_4 \cdot \langle (X-X_A)^4 \rangle \\ + c_{22} \cdot \langle (X-X_A)^2 \rangle^2 + \dots\end{aligned}\quad (1.40)$$

où $c_{ij}=a_{ij}$ pour le modèle de Wagner³⁷ et $c_{ij}=b_{ij}$ pour le modèle d'Onsager-Böttcher³⁸. On introduit le résultat obtenu en (1.39) dans l'équation (1.40) pour obtenir finalement:

$$\begin{aligned}\epsilon_E(n) = \epsilon_c + (A_2 \cdot c_2 + A_3 \cdot c_3 + A_4 \cdot c_4) \cdot t^{(1-\alpha)} + A_2^2 \cdot c_{22} \cdot t^{2(1-\alpha)} \\ + (B_2 \cdot c_2 + B_3 \cdot c_3 + B_4 \cdot c_4 + B_2^2 \cdot c_{22}) + 2A_2 \cdot B_2 \cdot c_{22} \cdot t^{(1-\alpha)}\end{aligned}\quad (1.41)$$

Les auteurs⁵ arrivent finalement au résultat que le comportement asymptotique de $\epsilon_E(n)$ près de T_c est:

$$\epsilon_E(n) = \epsilon_c + C_1 \cdot t^{(1-\alpha)}\quad (1.42)$$

où $C_1 = A_2 \cdot c_2 + A_3 \cdot c_3 + A_4 \cdot c_4$.

1.1.4 Théorie de Sengers, Bedeaux, Mazur et Greer

L'approche de Sengers et al.⁶ est basée sur l'application du caractère universel des phénomènes critiques au comportement thermodynamique des fluides en présence d'un champ électrique. Appliquant les résultats de la théorie du groupe de renormalisation (RG) aux phénomènes critiques des fluides, les auteurs⁶ ont dérivé une expression pour la constante diélectrique des fluides ainsi que pour les mélanges liquides binaires à proximité de leur point critique de démixtion.

1.1.4.1 Constante diélectrique près du point critique gaz-liquide d'un fluide à une composante.

Considérons l'équation thermodynamique représentant la variation de la densité d'énergie $\rho_0 = \rho_0(s, \rho, D)$ fonction des variables intensives s (entropie/V, où V est le volume du système physique), ρ (densité/V) et D (induction électrique) d'un fluide diélectrique en présence d'un champ électrique E . On n'écrira que la magnitude de D et E puisqu'on les considère dans la même direction.

$$d\rho_0 = T \cdot ds + \mu \cdot d\rho + E \cdot dD \quad (1.43)$$

Comme pour le traitement effectué par Mistura², on change la représentation de cette fonction, à l'aide de la transformée totale de Legendre (annexe C), pour un potentiel thermodynamique $\Phi = \Phi(T, \mu, E)$ fonction des variables extensives T (température), μ (potentiel chimique) et E (champ de Maxwell).

$$d\Phi = s \cdot dT + \rho \cdot d\mu + D \cdot dE \quad (1.44)$$

On effectue ensuite un changement de variables:

$$\begin{aligned} \Phi &= T \cdot \Phi^* \rightarrow d\Phi = T \cdot d\Phi^*, & T &= -1/T^* \rightarrow dT = T^2 \cdot dT^* \\ \mu &= T \cdot \mu^* \rightarrow d\mu = T \cdot d\mu^*, & E &= T \cdot E^* \rightarrow dE = T \cdot dE^* \\ s \cdot T &= u = \text{densité d'énergie} \end{aligned} \quad (1.45)$$

On substitue (1.45) dans l'équation (1.44) pour obtenir:

$$d\Phi^* = u \cdot dT^* + \rho \cdot d\mu^* + D \cdot dE^* \quad (1.46)$$

Ce changement de variables n'affecte pas la nature des termes possédant une singularité au point critique. Cette représentation est celle suggérée par le groupe de renormalisation appliqué aux phénomènes critiques. De plus, ces variables donnent une description satisfaisante en accord avec les prédictions théoriques lorsqu'elles sont appliquées à un fluide en l'absence d'un champ électrique²¹.

L'effet de l'induction électrique dans le fluide diélectrique s'écrit $D = \epsilon \cdot E = \epsilon \cdot T \cdot E^*$ qui, porté dans (1.46) avec $E^* \cdot dE^* = (dE^{*2})/2$, donne:

$$d\Phi^* = u \cdot dT^* + \rho \cdot d\mu^* + (\epsilon \cdot T \cdot dE^{*2})/2 \quad (1.47)$$

Pour définir les coefficients de l'équation (1.47) on écrit la différentielle totale de $\Phi^*(T^*, \mu^*, E^*)$:

$$\begin{aligned} d\Phi^* &= \left(\frac{\partial \Phi^*}{\partial T^*} \right)_{\mu^*, E^{*2}} dT^* + \left(\frac{\partial \Phi^*}{\partial \mu^*} \right)_{T^*, E^{*2}} d\mu^* + \left(\frac{\partial \Phi^*}{\partial E^{*2}} \right)_{T^*, \mu^*} dE^{*2} \\ u &= \left(\frac{\partial \Phi^*}{\partial T^*} \right)_{\mu^*, E^{*2}} \quad \rho = \left(\frac{\partial \Phi^*}{\partial \mu^*} \right)_{T^*, E^{*2}} \quad \epsilon^* = (\epsilon T)/2 = \left(\frac{\partial \Phi^*}{\partial E^{*2}} \right)_{T^*, \mu^*} \end{aligned} \quad (1.48)$$

On constate alors que, à la limite où E^* est petit, Φ^* devient une fonction linéaire de E^{*2} et ϵ^* devient indépendant de E^* .

Selon la théorie moderne des phénomènes critiques, les systèmes physiques peuvent être regroupés en classes universelles. Les systèmes appartenant à une même classe ont les mêmes exposants critiques et les mêmes fonctions d'échelle caractérisant leur comportement thermodynamique à proximité de leur point critique. En particulier, tous les fluides qui possèdent des forces intermoléculaires de courte portée appartiennent à la même classe. Cette dernière hypothèse a été confirmée

expérimentalement avec grande précision²². L'approche introduite par la technique du groupe de renormalisation forme une base mathématique servant à décrire les effets des fluctuations du paramètre d'ordre²³, qui deviennent prédominantes au point critique. D'autre part, dans les fluides au point critique, les forces intermoléculaires demeurent de courte portée. Les fluctuations du paramètre d'ordre, quant à elles, s'étendent sur des distances beaucoup plus grandes que les distances inter-moléculaires. Les classes universelles sont décrites par deux paramètres; la dimensionnalité d du système physique et la dimensionnalité n du paramètre d'ordre. Les fluides purs et à deux composantes (mélanges binaires) appartiennent à la classe universelle $d=3$ et $n=1$ comme le modèle d'Ising tridimensionnel. La méthode du groupe de renormalisation décrit de façon précise le comportement thermodynamique critique du modèle d'Ising.

La formulation utilisée par les auteurs⁶ pour décrire le comportement de la constante diélectrique ϵ est basée sur le postulat que les fluides en présence d'un champ électrique appartiennent à la même classe universelle que les fluides en l'absence d'un champ électrique ($d=3, n=1$). Ce postulat est équivalent à celui de Fisher-Griffiths³ appliqué par Mistura².

On sépare le potentiel Φ^* en une partie singulière Φ_s^* et une partie régulière Φ_r^* :

$$\Phi^* = \Phi_s^* + \Phi_r^* \quad (1.49)$$

où Φ_r^* est une fonction analytique de ses variables tandis que Φ_s^* est représentée par l'expansion de Wegner²⁴:

$$\Phi_s^* = |r|^{2-\alpha} \cdot f_0 \left(\frac{h}{|r|^{\beta\delta}} \right) + \sum_{i=1}^{\infty} c_i \cdot |r|^{2-\alpha+\Delta_i} \cdot f_i \left(\frac{h}{|r|^{\beta\delta}} \right) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{\infty} \cdot \sum_{j=1}^{\infty} c_i \cdot c_j \cdot |r|^{2-\alpha+\Delta_i+\Delta_j} \cdot f_{ij} \left(\frac{h}{|r|^{\beta\delta}} \right) + \dots \quad (1.50)$$

où α , β et δ sont les exposants critiques des lois de puissance respectant l'égalité²⁰ $2-\alpha=\beta(\delta+1)$ et les Δ sont les exposants de correction d'échelle. Les variables r et h représentent les champs d'échelle dits "relevant" et sont supposés être des fonctions analytiques des champs physiques T^* , μ^* et E^* (champs=variables extensives, densités=variables intensives). Au point critique, $r=h=0$. Les coefficients c_i des termes d'ordre supérieur représentent les champs d'échelle dits "irrelevant" et sont aussi des fonctions analytiques des champs physiques. Cependant, ces coefficients approchent une valeur finie non-nulle au point critique.

Les champs d'échelle peuvent être développés en séries de Taylor (annexe D) de la forme:

$$\begin{aligned} r &= \sum_{k=0}^{\infty} \cdot \sum_{l=0}^{\infty} r^{(k,l)}(E^*) \cdot [T^* - T_c^*(E^*)]^k \cdot [\mu^* - \mu_c^*(E^*)]^l \\ h &= \sum_{k=0}^{\infty} \cdot \sum_{l=0}^{\infty} h^{(k,l)}(E^*) \cdot [T^* - T_c^*(E^*)]^k \cdot [\mu^* - \mu_c^*(E^*)]^l \\ c_i &= \sum_{k=0}^{\infty} \cdot \sum_{l=0}^{\infty} c_i^{(k,l)}(E^*) \cdot [T^* - T_c^*(E^*)]^k \cdot [\mu^* - \mu_c^*(E^*)]^l \end{aligned} \quad (1.51)$$

$$r^{(0,0)}=0 \quad h^{(0,0)}=0 \quad c_i^{(0,0)} \neq 0$$

Les hypothèses d'universalité nous disent que les exposants critiques et les fonctions d'échelle (f_i) sont les mêmes pour tous les systèmes d'une même classe. Les seules quantités dans l'équation (1.50) qui dépendent d'un système particulier sont les coefficients qui déterminent la relation entre les champs d'échelle et les champs physiques. Ce sont donc les quantités qui dépendent analytiquement de E^* i.e. $T_c^*(E^*)$, $\mu_c^*(E^*)$, $\tau^{(k,1)}(E^*)$, $h^{(k,1)}(E^*)$ et $c_i^{(k,1)}(E^*)$.

L'équation (1.50) nous suggère de considérer Φ_s^* comme une fonction des champs τ , h et E^* plutôt que T^* , μ^* et E^* .

$$\begin{aligned}\Phi_s^* = \Phi_s^*(T^*, \mu^*, E^*) &\Rightarrow \Phi_s^* = \Phi_s^*(\tau, h, E^*) \\ \tau = \tau(T^*, \mu^*, E^*) &\text{ et } h = h(T^*, \mu^*, E^*)\end{aligned}$$

Afin d'obtenir l'expression pour la constante diélectrique ϵ , on dérive l'équation du potentiel thermodynamique Φ_s^* par E^{*2} pour obtenir:

$$\epsilon^* = \left(\frac{\partial \Phi_s^*}{\partial E^{*2}} \right)_{\tau, h} - u \cdot \left(\frac{\partial T^*}{\partial E^{*2}} \right)_{\tau, h} - \rho \cdot \left(\frac{\partial \mu^*}{\partial E^{*2}} \right)_{\tau, h} \quad (1.52)$$

Pour décrire explicitement l'équation (1.52), qui devient indépendante de E^* lorsque $E^* \rightarrow 0$, il faut connaître les valeurs de u et ρ en l'absence de E^* et trouver les dérivées de Φ_s^* , T^* et μ^* par rapport à E^{*2} lorsque $E^* \rightarrow 0$. En inversant les équations (1.51) pour τ et h nous obtenons:

$$(\text{on pose: } T^* = \sum_{m=0}^{\infty} \alpha_m \cdot \tau^m \quad \text{avec } \alpha_0 = T_c^*)$$

$$T^* = \sum_{m=0}^{\infty} \alpha_m \cdot \left[\sum_{k=0}^{\infty} \sum_{l=0}^{\infty} \tau^{(k,1)} \cdot [T^* - T_c^*]^k \cdot [\mu^* - \mu_c^*]^l \right]^m$$

$$T^* = \sum_{m=0}^{\infty} \alpha_m \cdot \left[r^{(0,0)} + r^{(1,0)} \cdot [T^* - T_c^*] + r^{(0,1)} \cdot [\mu^* - \mu_c^*] + \dots \right]^m$$

$$T^* = T_c^* + \alpha_1 \cdot \left[r^{(1,0)} \cdot [T^* - T_c^*] + r^{(0,1)} \cdot [\mu^* - \mu_c^*] + \dots \right] \quad (1.53)$$

En prenant la dérivée partielle par rapport à E^{*2} de l'équation (1.53) et en prenant la limite lorsque $r \rightarrow 0$ on obtient:

$$\lim_{r \rightarrow 0} \left(\frac{\partial T^*}{\partial E^{*2}} \right)_r = \frac{dT_c^*}{dE^{*2}} \quad (1.54)$$

De la même façon on obtient:

$$\lim_{h \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \mu^*}{\partial E^{*2}} \right)_h = \frac{d\mu_c^*}{dE^{*2}} \quad (1.55)$$

Le terme $(\partial \Phi^* / \partial E^{*2})_{r,h}$ dans l'équation (1.52) possède une singularité du fait que les coefficients c_i dépendent de E^* . Cependant, les auteurs⁶ ne considèrent l'expansion qu'aux termes d'ordre $1-\alpha+\Delta_1$ pour ϵ^* alors que la contribution majeure au comportement singulier par les coefficients c_i est proportionnelle à $|r|^{2-\alpha+\Delta_1}$ dans l'équation (1.50). Donc, d'après l'équation (1.52), le comportement singulier de ϵ^* est complètement déterminé par les comportements singuliers de l'énergie u et de la densité ρ qui sont connus²⁵.

Le long de l'isochore critique, à $\rho = \rho_c$ et au-dessus de T_c^* , le comportement de la densité d'énergie u s'écrit²⁵:

$$u = u_c \cdot [1 + u_0 \cdot (\Delta T^*)^{1-\alpha} + u_1 \cdot \Delta T^* + u_2 \cdot (\Delta T^*)^{1-\alpha+\Delta}] \quad (1.56)$$

où $\Delta T^* = T^* - T_c^*$, $\alpha = 0.110 \pm 0.003$ est l'exposant critique²⁶ décrivant la singularité de la chaleur spécifique à volume constant et $\Delta = 0.51 \pm 0.03$.

Nous obtenons donc, à la limite où $E^* \rightarrow 0$, en introduisant l'équation (1.56) dans l'équation (1.52) pour $\rho = \rho_c$:

$$\epsilon^* = \epsilon_c^* \cdot [1 + \epsilon_0^* \cdot (\Delta T^*)^{1-\alpha} + \epsilon_1^* \cdot \Delta T^* + \epsilon_2^* \cdot (\Delta T^*)^{1-\alpha+\Delta}] \quad (1.57)$$

où les coefficients ϵ_c^* et $\epsilon_c^* \epsilon_0^*$ s'écrivent:

$$\begin{aligned} \epsilon_c^* &= -u_c \cdot \lim_{E^* \rightarrow 0} \frac{dT_c^*}{dE^{*2}} - \rho_c \cdot \lim_{E^* \rightarrow 0} \frac{d\mu_c^*}{dE^{*2}} \\ \epsilon_c^* \epsilon_0^* &= -u_c u_0 \cdot \lim_{E^* \rightarrow 0} \frac{dT_c^*}{dE^{*2}} \end{aligned} \quad (1.58)$$

De plus, si on dérive ϵ^* par rapport à la température ($T > T_c$) en maintenant la densité constante on retrouve l'amplitude de la partie divergente de la chaleur spécifique à volume constant soit $u_c u_0 \cdot (1-\alpha)$.

$$\left(\frac{\partial \epsilon^*}{\partial T^*} \right)_\rho = - \frac{du}{dT^*} \cdot \lim_{E^* \rightarrow 0} \frac{dT_c^*}{dE^{*2}} = \left[\dots - u_c u_0 \cdot (1-\alpha) \cdot (\Delta T^*)^{-\alpha} \cdot \lim_{E^* \rightarrow 0} \frac{dT_c^*}{dE^{*2}} + \dots \right]$$

1.1.4.2 Constante diélectrique près du point critique de démixtion ("consolute point") d'un mélange liquide binaire.

Pour un mélange de deux fluides liquides, on généralise l'équation (1.47):

$$d\Phi^* = u \cdot dT^* + \rho_1 \cdot d\mu_1^* + \rho_2 \cdot d\mu_2^* + \epsilon^* \cdot dE^{*2} \quad (1.59)$$

(indice 1 \rightarrow liquide 1, indice 2 \rightarrow liquide 2)

Selon Griffiths et Wheeler³ on peut utiliser, soit le potentiel chimique μ_1^* , soit le potentiel chimique μ_2^* comme paramètre dépendant. Ici, nous avons choisi μ_2^* et nous divisons l'équation (1.59) par $\rho = \rho_1 + \rho_2$:

$$[(\rho_1/\rho) - 1] \cdot d\mu_2^* = (u/\rho) \cdot dT^* + (\rho_1/\rho) \cdot d\mu_1^* - d\Phi^*/\rho + (\epsilon^*/\rho) \cdot dE^{*2} \quad (1.60)$$

On définit $U = u/\rho$ l'énergie par mole, $X = \rho_1/\rho$ la concentration molaire et $\Delta^* = \mu_1^* - \mu_2^*$ et on réécrit l'équation (1.60):

$$d(-\mu_2^*) = U \cdot dT^* + X \cdot d\Delta^* - d\Phi^*/\rho + (\epsilon^*/\rho) \cdot dE^{*2} \quad (1.61)$$

En l'absence d'un champ électrique, on a $\Phi^*(T^*, \Delta^*, E^*) \rightarrow P^*(T^*, \Delta^*)$ où P^* est la pression. L'équation (1.61) devient:

$$d(-\mu_2^*) = U \cdot dT^* + X \cdot d\Delta^* - dP^*/\rho \quad (1.62)$$

La partie singulière de μ_2^* prend la forme de l'équation (1.50) où les champs d'échelle ont une expansion en termes de $[T^* - T_c^*(P^*)]$ et $[\Delta^* - \Delta_c^*(P^*)]$ dont les valeurs critiques dépendent maintenant de la pression P^* . En procédant au même développement qu'à la section précédente on obtient:

$$\mu_2^* = \mu_2^*(\tau, h) \quad \tau = \tau(T^*, \Delta^*) \quad h = h(T^*, \Delta^*)$$

$$\rho^{-1} = \left[\frac{\partial \mu_2^*}{\partial P^*} \right]_{\tau, h} + U \cdot \left[\frac{\partial T^*}{\partial P^*} \right]_{\tau, h} + X \cdot \left[\frac{\partial \Delta^*}{\partial P^*} \right]_{\tau, h} \quad (1.63)$$

En comparant les équations (1.63) et (1.52), on constate que l'énergie molaire U est analogue à la densité d'énergie u et que la

concentration molaire X est analogue à la densité molaire ρ . Le volume molaire ρ^{-1} a donc le même comportement que ϵ^* .

Le long de l'isobare critique, à $X=X_c$ et au-dessus de T_c^* , le comportement de l'énergie U est donné par l'équation (1.56) et s'écrit:

$$U = U_c \cdot [1 + U_0 \cdot (\Delta T^*)^{1-\alpha} + U_1 \cdot \Delta T^* + U_2 \cdot (\Delta T^*)^{1-\alpha+\Delta}] \quad (1.64)$$

Ce qui nous permet d'obtenir, selon l'équation (1.63), l'expression suivante pour le comportement critique du volume molaire ρ^{-1} :

$$\rho^{-1} = \rho_c^{-1} \cdot [1 + R_0 \cdot (\Delta T^*)^{1-\alpha} + R_1 \cdot \Delta T^* + R_2 \cdot (\Delta T^*)^{1-\alpha+\Delta}] \quad (1.65)$$

Cette dernière équation, dont le terme $R_0 \cdot (\Delta T^*)^{1-\alpha}$ a également été prédit par Griffiths et Wheeler³, a été vérifié expérimentalement avec succès par Furrow et Greer²⁷ sur le système triéthylamine-eau. On remarque également la similitude dans l'origine thermodynamique de ce terme dans les équations (1.65) et (1.57).

Pour déduire le comportement de ϵ^* pour les mélanges binaires, on considère le point critique de démixtion pour des valeurs fixes de Φ^* et E^* dans l'équation (1.61) car, selon le postulat de Fisher-Griffiths, la classe universelle correspondante ne dépend pas de ces paramètres. La partie singulière du potentiel chimique possède donc des champs d'échelle ayant une expansion en termes de $[T^*-T_c^*(\Phi^*, E^*)]$ et $[\Delta^*-\Delta_c^*(\Phi^*, E^*)]$.

$$\mu_2^* = \mu_{2r}^* + \mu_{2s}^*$$

$$\mu_{2s}^* = |\tau|^{2-\alpha} \cdot f_0 \left(\frac{h}{|\tau|^{\beta\delta}} \right) + \sum_{i=1}^{\infty} c_i \cdot |\tau|^{2-\alpha+\Delta_i} \cdot f_i \left(\frac{h}{|\tau|^{\beta\delta}} \right) + \dots$$

$$\tau = \sum_{k=0}^{\infty} \cdot \sum_{l=0}^{\infty} \tau^{(k,l)}(\Phi^*, E^*) \cdot [T^* - T_c^*(\Phi^*, E^*)]^k \cdot [\mu^* - \mu_c^*(\Phi^*, E^*)]^l$$

$$h = \sum_{k=0}^{\infty} \cdot \sum_{l=0}^{\infty} h^{(k,l)}(\Phi^*, E^*) \cdot [T^* - T_c^*(\Phi^*, E^*)]^k \cdot [\mu^* - \mu_c^*(\Phi^*, E^*)]^l$$

$$c_i = \sum_{k=0}^{\infty} \cdot \sum_{l=0}^{\infty} c_i^{(k,l)}(\Phi^*, E^*) \cdot [T^* - T_c^*(\Phi^*, E^*)]^k \cdot [\mu^* - \mu_c^*(\Phi^*, E^*)]^l$$

$$\mu_{2s}^* = \mu_{2s}^*(T^*, \Delta^*, \Phi^*, E^*) \Rightarrow \mu_{2s}^* = \mu_{2s}^*(\tau, h)$$

$$\tau = \tau(T^*, \Delta^*, \Phi^*, E^*) \quad \text{et} \quad h = h(T^*, \Delta^*, \Phi^*, E^*)$$

$$\epsilon^* \cdot \rho^{-1} = \left[\frac{\partial \mu_{2s}^*}{\partial E^{*2}} \right]_{\tau, h, \Phi^*} - U \cdot \left[\frac{\partial T^*}{\partial E^{*2}} \right]_{\tau, h, \Phi^*} - X \cdot \left[\frac{\partial \Delta^*}{\partial E^{*2}} \right]_{\tau, h, \Phi^*} \quad (1.66)$$

On évalue l'équation (1.66) suivant la même procédure et en utilisant les mêmes hypothèses que pour l'équation (1.52), i.e.:

- (i) Aucune contribution singulière du terme $(\partial \mu_{2s}^* / \partial E^{*2})$ pour l'ordre considéré.

$$(ii) \quad \lim_{\tau \rightarrow 0} \left[\frac{\partial T^*}{\partial E^{*2}} \right]_{\tau, \Phi^*} = \frac{dT_c^*}{dE^{*2}} \quad \text{et} \quad \lim_{h \rightarrow 0} \left[\frac{\partial \Delta^*}{\partial E^{*2}} \right]_{h, \Phi^*} = \frac{d\mu_c^*}{dE^{*2}}$$

- (iii) L'équation (1.56) est toujours valide pour U.

Et on obtient, à $X=X_c$:

$$\epsilon^* \cdot \rho^{-1} = \epsilon_c^* \cdot \rho_c^{-1} \cdot [1 + \epsilon_0^* \cdot (\Delta T^*)^{1-\alpha} + \epsilon_1^* \cdot \Delta T^* + \epsilon_2^* \cdot (\Delta T^*)^{1-\alpha+\Delta}] \quad (1.67)$$

où

$$\rho_c^{-1} \cdot \epsilon_0^* = -U_c \cdot u_0 \cdot \lim_{E \rightarrow 0} \left[\frac{dT_c^*}{dE^{*2}} \right]_{\Phi^*}$$

L'expansion complète de ϵ^* est obtenue en portant l'équation (1.65) dans l'équation (1.67):

$$\epsilon^* = \epsilon_c^* \cdot [1 + C_0 \cdot (\Delta T^*)^{1-\alpha} + C_1 \cdot \Delta T^* + C_2 \cdot (\Delta T^*)^{1-\alpha+\Delta}] \quad (1.68)$$

où les coefficients d'amplitude C_0 , C_1 et C_2 qui dépendent du système physique devront être déterminés expérimentalement.

L'équation (1.67) nous permet d'identifier clairement deux contributions à la partie divergente de ϵ^* :

- (i) Une contribution implicite provenant du volume molaire ρ^{-1} ("thermal expansion") dont le comportement est décrit par l'équation (1.65) et qui est proportionnelle au taux de changement de T_c^* avec P^* .
- (ii) Une contribution explicite proportionnelle au taux de changement de T_c^* avec E^2^* .

1.2 Conductivité électrique

Un comportement anormal a également été observé pour la conductivité électrique σ , près de T_c , pour plusieurs mélanges liquides binaires de composition critique. Ce comportement singulier de σ peut être analysé de la même façon que ϵ en utilisant une relation de la même forme que l'équation (1.1) soit:

$$\sigma \approx \sigma_c + B \cdot t^\theta \quad (1.69)$$

La situation théorique et expérimentale concernant la valeur de l'exposant θ est encore assez confuse. Cette situation ne peut être résolue que par des mesures extensives et précises de σ à proximité de points critiques liquide-liquide.

Dans les sections qui suivent, nous allons présenter brièvement quelques résultats obtenus ainsi que quelques modèles proposés par d'autres chercheurs.

1.2.1 Résultats et modèle proposé par Stein et Allen.

Dans le système physique étudié par Stein et Allen²⁸ (acide isobutyrique-eau), on retrouve des ions positifs [hydronium(H_3O^+)] et des ions négatifs (isobutyrate) en suspension dans un milieu visqueux composé de molécules d'eau et de molécules d'acide non-dissociées. Les auteurs²⁸ se basent, pour expliquer la conductivité de leur système, sur un modèle décrivant le déplacement des charges positives (protons) par l'intermédiaire de sauts entre les ions H_3O^+ et les molécules d'eau ("proton-jumps"). Selon ces auteurs, il y a deux contributions à la conductivité totale σ_t de leur système; la première provient du saut d'un proton provenant d'un ion H_3O^+ , qui devient par conséquent une molécule d'eau, vers une molécule d'eau, qui devient un ion H_3O^+ . Avant que ce mécanisme ne puisse se répéter, les molécules d'eau au voisinage de ce nouvel ion H_3O^+ , doivent se réorienter pour favoriser un autre saut. La vitesse avec laquelle ces molécules se réorientent détermine l'amplitude du phénomène. Cette contribution est la contribution principale à σ_t et ne dépend en grande partie que de la grosseur des molécules porteuses. La deuxième contribution provient du déplacement

des ions négatifs à travers le milieu de viscosité η , déplacement causé par le champ appliqué. Cette contribution ne contribue que très peu à σ_t .

$$\sigma_t = \sigma_{\text{ions}+} + \sigma_{\text{ions}-} \quad (\text{où } \sigma_{\text{ions}+} \gg \sigma_{\text{ions}-})$$

La viscosité η du système suit la loi de Stokes, on obtient alors:

$$\begin{aligned} \sigma_{\text{ion}-} &\propto \eta^{-1} \\ \sigma_t &= \sigma_{\text{ions}+} + K/\eta \end{aligned} \quad (1.70)$$

La conductivité totale est donc composée en grande partie par la contribution $\sigma_{\text{ions}+}$, qui varie lentement avec la température, plus une faible contribution $\sigma_{\text{ion}-}$, qui montre une faible anomalie près de T_c due au comportement critique de la viscosité η . Ce comportement de la viscosité a déjà été étudié par les auteurs²⁸ et s'écrit:

$$\eta = A \cdot t^\theta + B \cdot t + C \quad (1.71)$$

où $\theta=0.117$ et $t=(T-T_c)/T_c$. Le comportement singulier de σ est donc relié à celui de η et, par conséquent, on devrait observer une faible divergence près de T_c . Expérimentalement, Stein et Allen²⁸ n'ont trouvé qu'un exposant θ compris entre 0.27 et 0.50 suivant les paramètres imposés dans leurs équations.

1.2.2 Modèle de Jasnow, Goldberg et Semura

Jasnow et al.²⁹ ont repris l'analyse des données expérimentales de Stein et Allen²⁸ du système acide isobutyrique-eau en tenant compte des effets induits par la gravité très près de T_c . Ils ont montré que ces mesures peuvent être représentées par une expression de la forme:

$$(R_c - R)/R_c = A \cdot t^\theta - B \cdot t \quad (1.72)$$

où $R = \sigma^{-1}$, $t = (T - T_c)/T_c$ et $\theta = 1 - \alpha$ où $\alpha = 0.12$ est l'exposant critique décrivant le comportement singulier de la chaleur spécifique.

Les auteurs²⁹ proposent un modèle semblable à celui de Stein et Allen ("proton-hopping") mais ils attribuent la principale contribution au comportement singulier de la conductivité aux fluctuations du nombre d'ions positifs, fluctuations qui deviennent importantes près de T_c .

1.2.3 Résultats et modèle proposé par Shaw et Goldburg

Shaw et Goldburg³⁰ ont mesuré la conductivité électrique σ des systèmes phénol-eau, phénol-eau-KCl et acide isobutyrique-eau; tous de composition critique. Ils ont observé un comportement singulier de σ similaire dans chaque système.

Les auteurs³⁰ ont analysé leurs données expérimentales avec une expression de la même forme que l'équation (1.71) et ils ont obtenu un exposant θ compris entre 0.60 et 0.85. Ils ont également analysé les données de Stein et Allen²⁸ du système acide isobutyrique-eau en tenant compte des effets de gravité et ils ont obtenu $\theta = 0.7$.

En appliquant la théorie de la percolation⁵⁶ au comportement critique de la conductivité électrique, ils ont dérivé une contribution singulière décrite par un exposant $\theta = 2\beta$ où $\beta = 0.326 \pm 0.002$ est l'exposant critique²⁶ décrivant le comportement de la courbe de coexistence près de T_c . Cet exposant $\theta = 0.65$ est en accord avec les résultats de leurs analyses numériques.

1.2.4 Résultats et théorie de Ramakrishnan, Nagarajan, Kumar, Gopal, Chandrasekhar et Ananthakrishna

Ramakrishnan et al.³¹ ont mesuré la conductivité électrique σ pour les systèmes cyclohexane-anhydride acétique, n-heptane-anhydride acétique et disulfure de carbone-anhydride acétique; tous de composition critique. Ils ont analysé leurs données expérimentales à l'aide d'un programme informatique suivant le même algorithme que le nôtre (annexe B). Ils ont représenté leurs données par une expression de la forme:

$$\sigma - \sigma_c = A \cdot t^\theta + B \cdot t \quad (1.73)$$

et ils ont obtenu $\theta=0.65\pm0.05$ pour les trois systèmes.

Les auteurs³¹ attribuent également le comportement critique de σ à la variation des ions due aux fluctuations de concentration près de T_c . Ils utilisent la théorie classique de Ornstein-Zernike²⁰ mais le facteur de structure est normalisé afin d'obtenir une description du comportement critique de σ , décrit par un exposant $\theta=\nu=0.630\pm0.001$, ou ν est l'exposant critique²⁶ décrivant le comportement de la longueur de corrélation ξ près de T_c .

1.2.5 Théorie de Fisher et Langer

Fisher et Langer³² reprennent la description du modèle de De Gennes et Friedel⁵⁷ d'un réseau d'ions magnétiques de spins S_i en interaction avec des électrons de conduction de spin S_e . Fisher et Langer argumentent que la principale contribution au comportement singulier de la résistivité prédit par ce modèle ne provient pas des

fluctuations de spins S_i de longue portée près du point critique mais plutôt des fluctuations de courte portée. A l'aide de cet argument, les auteurs³² concluent que le comportement critique de la résistivité ρ devrait être le même que celui de la chaleur spécifique soit $d\rho/dT \propto t^{-\alpha}$.

1.2.6 Résultats de Anderson et Greer

Anderson et Greer³³ ont repris l'analyse numérique des valeurs de conductivité électrique du système acide isobutyrique-eau, mesurées par Stein et Allen²⁸, et le système phénol-eau, mesurées par Shaw et Goldberg³⁰. Pour ce faire, ils ont utilisé un programme informatique suivant le même algorithme que le nôtre (annexe B) en imposant les différentes valeurs possibles d'exposant suivant les théories qui existent et en comparant les valeurs résultantes des χ_v^2 . Ils ont remarqué que la correction apportée par le facteur de dissociation des acides améliore grandement la qualité du paramétrage pour le cas de l'acide isobutyrique. Cette correction n'a pas été nécessaire pour le phénol.

Les auteurs³³ ont utilisé une expression provenant de la théorie du groupe de renormalisation appliquée aux phénomènes critiques pour décrire le comportement singulier de la conductivité électrique soit:

$$\sigma = S_1 \cdot (1 + S_2 \cdot t^\theta + S_3 \cdot t + S_4 \cdot t^{\theta+\Delta}) \quad (1.74)$$

où $\Delta=0.50$ et $\theta=0.031, 0.89, 0.65$ et 0.207 . L'exposant $\theta=0.207$ provient d'une théorie récente de Gitterman³⁴ prédisant un comportement singulier de la conductivité électrique relié au mécanisme de dissociation des acides.

Les seuls χ_v^2 relativement près de l'unité ont été obtenus pour une valeur d'exposant $\theta=1-\alpha=0.89$. De plus, la confirmation justifiant l'emploi de ce modèle (équation (1.74) avec $\theta=0.89$) est donnée par une distribution aléatoire des résidus dans une limite comprise sur trois déviations standard.

Il est à remarquer qu'aucun des articles mentionnés précédemment^{28,29,30,31} ne montre une analyse numérique aussi claire et détaillée que celle-ci³³.

1.3 Phénomène de Maxwell-Wagner

L'effet de Maxwell-Wagner (MW) est un effet de dispersion diélectrique à basse fréquence qui se manifeste dans les milieux hétérogènes. Le système hétérogène le plus simple que l'on puisse imaginer, pour expliquer ce phénomène, consiste en deux matériaux de propriétés diélectriques différentes soient ϵ_1 , ϵ_2 , σ_1 et σ_2 , insérés entre les plaques parallèles d'un condensateur (figure 1(a)). Le circuit électrique équivalent de ce condensateur est schématisé dans la figure 1(b). Ce modèle simple a été étudié pour la première fois par Maxwell³⁵ en 1892. La capacitance (C^*) et la conductance (G^*) complexes du circuit de la figure 1(b) s'écrivent $C^*=C+G/(j\omega)$ et $G^*=G+j\omega C$. Les équations du type Debye³⁶ pour ce genre de système s'écrivent:

$$C^* = C_h + \frac{C_1 - C_h}{1 + j\omega\tau} + \frac{G_1}{j\omega} \quad \text{et} \quad G^* = G_1 + j\omega\tau \cdot \frac{G_h - G_1}{1 + j\omega\tau} + j\omega C_h \quad (1.75)$$

où C_1 , C_h , G_1 , G_h et le temps de relaxation τ peuvent être exprimés en termes de C_1 , C_2 , G_1 et G_2 en faisant intervenir la fraction de volume φ du matériel de type 1 ou 2.

Définissant $\epsilon = C/C_0$ et $\sigma = (G \cdot \epsilon_0)/C_0$ où C_0 est la capacité géométrique du condensateur et ϵ_0 est la permittivité du vide, on réécrit les équations (1.75):

$$\epsilon^* = \epsilon_h + \frac{\epsilon_1 - \epsilon_h}{1 + j\omega\tau} + \frac{\sigma_1}{j\omega\epsilon_0} \quad \text{et} \quad \sigma^* = \sigma_1 + j\omega\tau \cdot \frac{\sigma_h - \sigma_1}{1 + j\omega\tau} + j\omega\epsilon_0\epsilon_h \quad (1.76)$$

Les équations (1.76) décrivent, pour $\epsilon(\omega)$ et $\sigma(\omega)$, un effet dispersif possédant un temps de relaxation unique soit $\tau_{MH} = (2\pi f_{MH})^{-1}$. Une représentation schématisée de cette dépendance en fréquence est illustrée dans la figure 1(d).

Ce modèle simple a été étendu par Wagner³⁷ aux systèmes hétérogènes composés de micelles en phase dispersée (noté D) dans un milieu continu (noté B) tel qu'illustré dans la figure 1(c). Les mêmes équations (1.76) décrivent $\epsilon(\omega)$ et $\sigma(\omega)$ dont les termes ϵ_1 , ϵ_h , σ_1 , σ_h et τ s'écrivent:

$$\epsilon_h = \epsilon_B \cdot \frac{2\epsilon_B + \epsilon_D - 2\varphi(\epsilon_B - \epsilon_D)}{2\epsilon_B + \epsilon_D + 2\varphi(\epsilon_B - \epsilon_D)} \quad (1.77)$$

$$\epsilon_1 = \frac{\epsilon_B(2\sigma_B + \sigma_D)^2 + [(9\epsilon_D - 2\epsilon_B)\sigma_B^2 - 8\epsilon_B\sigma_B\sigma_D + \epsilon_B\sigma_D^2]\varphi - 2\epsilon_B(\sigma_B - \sigma_D)^2\varphi^2}{[2\sigma_B + \sigma_D + \varphi(\sigma_B - \sigma_D)]^2} \quad (1.78)$$

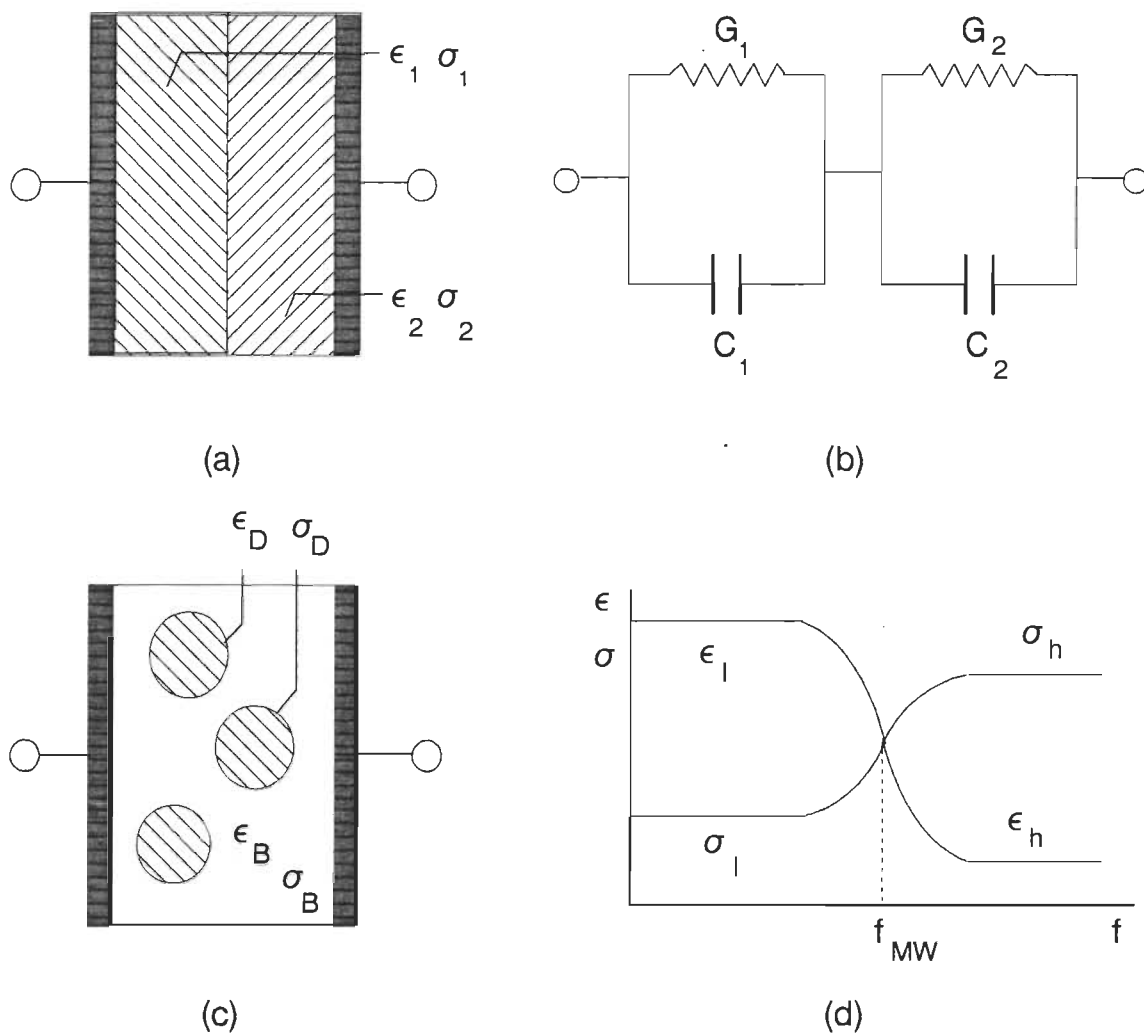


Figure 1. Modèles représentant l'effet de dispersion diélectrique dans les milieux hétérogènes. (a) Condensateur à plaques parallèles contenant deux matériaux diélectriques juxtaposés. (b) Circuit électrique équivalent du condensateur (a). (c) Condensateur à plaques parallèles dont un des matériaux est représenté sous forme de sphères diélectriques dispersées dans un milieu diélectrique continu. (d) Représentation qualitative de la dépendance en fréquence de ϵ et σ résultant du modèle de Maxwell et Wagner.

$$\sigma_1 = \sigma_B \cdot \frac{2\sigma_B + \sigma_D - 2\varphi(\sigma_B - \sigma_D)}{2\sigma_B + \sigma_D + 2\varphi(\sigma_B - \sigma_D)} \quad (1.79)$$

$$\sigma_h = \frac{\sigma_B(2\epsilon_B + \epsilon_D)^2 + [(9\sigma_D - 2\sigma_B)\epsilon_B^2 - 8\sigma_B\epsilon_B\epsilon_D + \sigma_B\epsilon_D^2]\varphi - 2\sigma_B(\epsilon_B - \epsilon_D)^2\varphi^2}{[2\epsilon_B + \epsilon_D + \varphi(\epsilon_B - \epsilon_D)]^2} \quad (1.80)$$

$$\tau_{MN} = \omega_{MN}^{-1} = \frac{1}{2\pi f_{MN}} = \epsilon_0 \cdot \frac{\epsilon_B[1 - (1-\varphi)(\epsilon_B - \epsilon_D)/3\epsilon_B]}{\sigma_B[1 - (1-\varphi)(\sigma_B - \sigma_D)/3\sigma_B]} \quad (1.81)$$

On observe également ici un effet de dispersion à basse fréquence possédant un seul temps de relaxation $\tau_{MN} = (2\pi f_{MN})^{-1}$ comme illustré dans la figure 1(d). Les produits que l'on utilise régulièrement comme solvants possèdent un ϵ_B dont la valeur est comprise dans un domaine restreint (entre 1 et 100), donc f_{MN} sera presque entièrement déterminée par l'ordre de grandeur de σ_B . L'accroissement de la quantité des impuretés ioniques ne devrait pas influencer ϵ de façon significative. Par contre, il influencera grandement σ ; donc f_{MN} le sera aussi.

Les fluctuations de concentration, qui deviennent très importantes près du point critique, peuvent être considérées comme des micelles³⁷. Dans presque tous les cas, on retrouve des impuretés ioniques dans ces mélanges. Cela peut provenir du fait que les méthodes de purification ne sont pas efficaces à 100% ou, qu'avec le temps, des impuretés se développent de façon naturelle dans l'une des composantes. Il faut également considérer une possible contamination durant la manipulation des produits. Ces impuretés se concentrent surtout près des fluctuations où la concentration du liquide polaire est plus importante. Ce phénomène donnera naissance, lorsque $T \rightarrow T_c$, à une dispersion diélectrique du type de Maxwell-Wagner.

Par conséquent, si on veut mesurer ϵ statique, on devra déterminer le domaine d'influence de ce phénomène (figure 1(d)) et analyser nos données expérimentales à une fréquence $f \gg f_M$.

CHAPITRE 2

Etude expérimentale

L'étude expérimentale du comportement critique de la constante diélectrique statique ϵ , des mélanges liquides binaires, est rendue difficile par la faible anomalie donnée par l'exposant critique $1-\alpha$. Cependant, pour le système nitroéthane-3méthylpentane (NE-3M), la valeur élevée de la permittivité ($\epsilon \approx 10$) ainsi que la faible conductance ($\sigma \approx 1 \mu\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) rendent possible l'acquisition de mesures précises de ϵ .

Pour ce qui est de la conductivité électrique σ , nous verrons que, pour obtenir des valeurs précises sur le comportement critique du système NE-3M, nous devrons augmenter la valeur de σ par l'addition d'un sel, au détriment de la précision des mesures de ϵ .

La présente expérience consiste donc à mesurer simultanément ϵ et σ du mélange liquide NE-3M, de composition critique, en fonction de la température et à des fréquences allant de 1 kHz à 1 MHz. Dans les sections qui suivent, nous allons décrire le montage expérimental ainsi que les différents appareils qui le composent.

2.1 Montage expérimental

La figure 2 est une représentation schématisée du montage expérimental. Il est constitué de quatre parties: la cellule diélectrique (3), le bain à température contrôlée (4,5,6,7,9,10), le thermomètre de précision (8,11,12,13) et le système de mesures diélectriques (1,2).

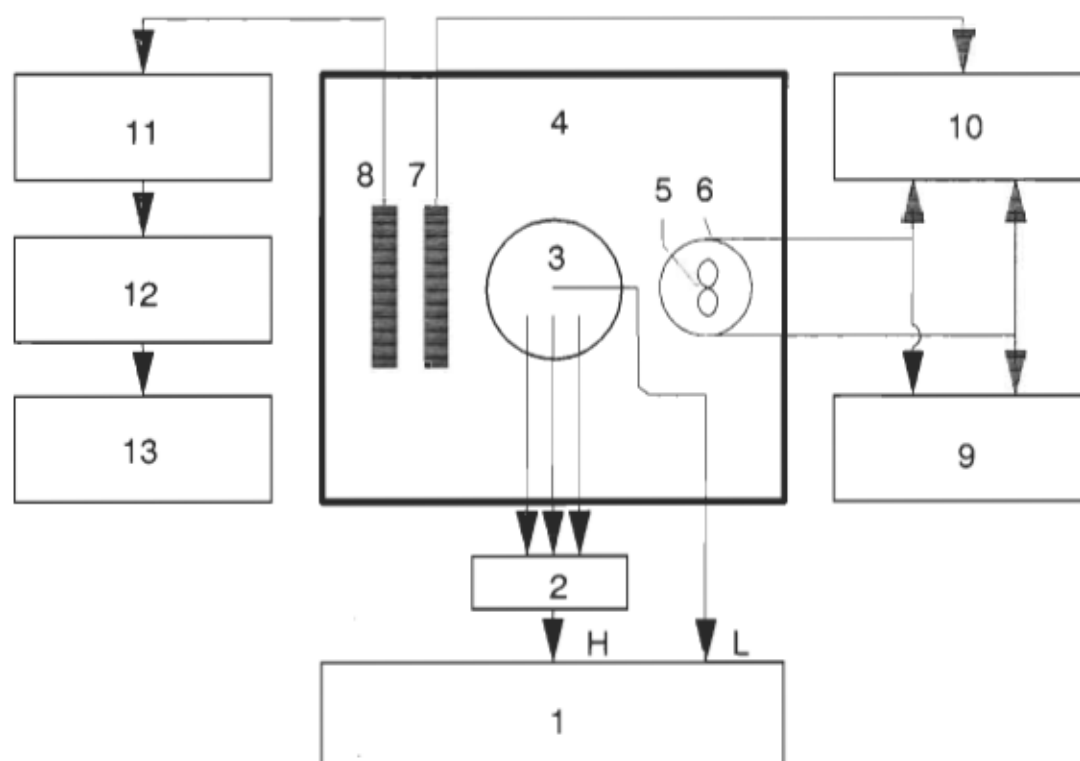


Figure 2. Schéma du montage expérimental

- | | |
|--|-------------------------------|
| 1. Appareil de mesures diélectriques | |
| 2. Sélecteur d'électrodes | |
| 3. Cellule diélectrique | |
| 4. Bain thermostaté | |
| 5. Agitateur à deux hélices | |
| 6. Élément chauffant-refroidissant | 10. Contrôleur de température |
| 7. Sonde du contrôleur de température | 11. Thermomètre de précision |
| 8. Sonde du thermomètre de précision | 12. Ordinateur |
| 9. Source froide (bain thermostatique) | 13. Unité d'enregistrement |

La cellule est immergée dans le bain (4) dont la température est contrôlée (7,10) par un agencement constitué d'un élément chauffant (6), d'un agitateur (5) et d'une source froide externe (9). La température indiquée par le thermomètre de précision (8,11) est lue par un ordinateur (12) et conservée sur un disque magnétique (13) à toutes les 10 secondes. On peut ainsi mieux surveiller la stabilité thermique du bain. L'électrode centrale de la cellule (L) est directement reliée à l'appareil de mesures (1) tandis que les électrodes circulaires (H) sont reliées à l'appareil de mesures par l'intermédiaire d'un sélecteur (2).

2.1.1 Cellule de mesures diélectriques

La figure 3 nous montre une représentation schématisée de la cellule de mesures diélectriques. Elle a été construite selon nos spécifications à l'atelier de mécanique de l'UQTR. Elle est composée d'un cylindre central (6) de 15.0 mm de diamètre et 20.0 mm de longueur, et de 3 plaques circulaires (3); chacune ayant une épaisseur de 3.0 mm, un diamètre interne de 23.5 mm et un diamètre externe de 70.0 mm. Les couvercles (7,8), le corps de la cellule (5), le cylindre central (6), les plaques (3) et les tiges de connexion (4) sont faites d'acier inoxydable de type 316. Les plaques sont séparées par des anneaux de céramique (2) de type Macor (Corning) donnant un espacement de 3.0 mm entre elles. L'ensemble des plaques est situé à 5.0 mm des parois et couvre une région de 15.0 mm au centre du corps de la cellule (5). Le cylindre central (6) est isolé du couvercle (7) par une feuille de Mylar (10).

L'étanchéité est assurée par deux joints de Teflon; le premier (1) est situé entre le corps de la cellule (5) et le couvercle central (7), et le deuxième (9), entre le couvercle central (7) et le couvercle supérieur (8).

Pour minimiser les effets induits par la gravité⁴⁰, les mesures diélectriques sont prises au centre de l'échantillon avec la plaque située au centre (3) et le cylindre central (6). Les plaques situées aux extrémités, les couvercles et le corps de la cellule sont mis à la masse.

2.1.2 Appareils de mesures diélectriques

Les mesures de capacité C et de conductance G ont été faites, entre 1 kHz et 100 KHz, avec un pont de capacité à transformateur de marque General Radio (modèle GR1616) suivant une configuration à trois terminaux. Entre 100 kHz et 1 MHz, nous avons utilisé un impédancemètre de marque Hewlett-Packard (modèle HP4284A) suivant une configuration à quatre terminaux.

2.1.2.1 Pont de capacité à transformateur

Le pont de capacité à transformateur est un pont de Wheatstone modifié dans lequel la tension appliquée est produite par un transformateur et où les bras ont une impédance complexe. Dans le pont de Wheatstone conventionnel (figure 4), la tension est fonction d'une résistance et les bras sont purement résistifs. Le pont d'impédance (Wheatstone) est balancé lorsque le courant dans le détecteur est nul, i.e. lorsque:

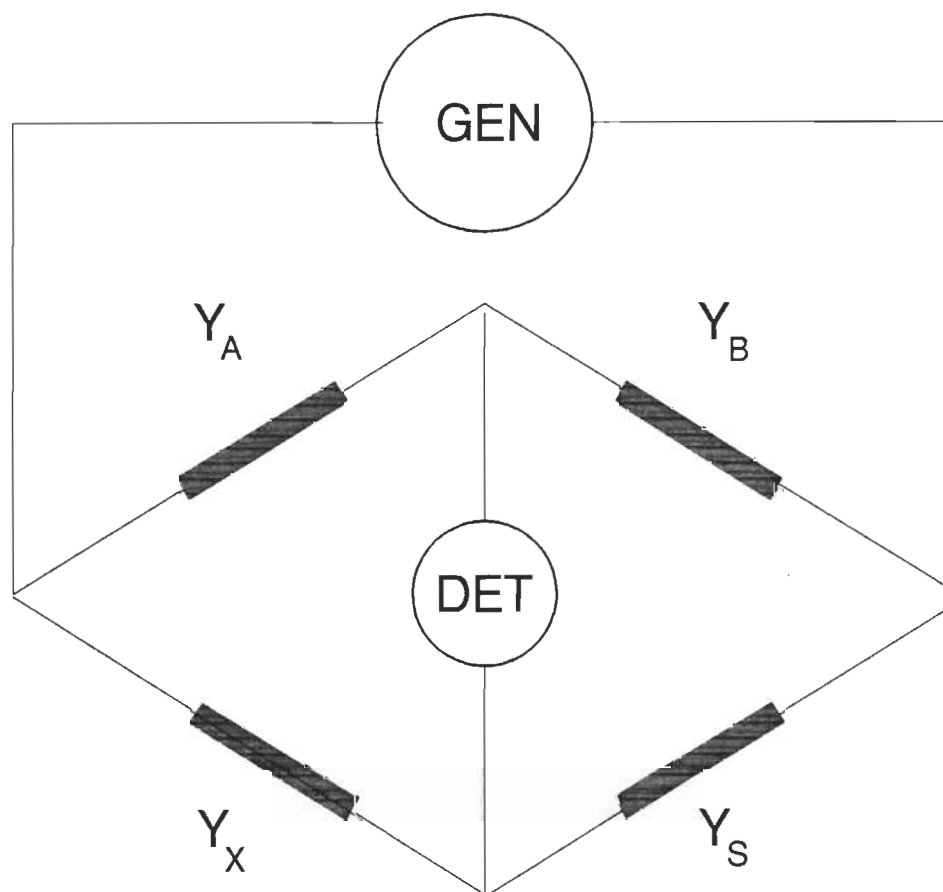


Figure 4. Diagramme schématique du pont d'impédance conventionnel

$$\frac{Y_X}{Y_S} = \frac{Y_B}{Y_A} \quad \Rightarrow \quad Y_X = Y_S \cdot \frac{Y_B}{Y_A} \quad (2.1)$$

où Y_A et Y_B sont des admittances fixes, Y_X est l'admittance à mesurer et Y_S est l'admittance standard. Pour que cet arrangement donne des valeurs de Y_X précises, il faut éliminer les impédances résiduelles (induction magnétique ou électrostatique entre les composantes ou entre le pont et le générateur). Plusieurs circuits électriques ont été développés afin de résoudre ces problèmes⁴¹. La méthode la plus élégante et la plus précise est celle du pont de capacité à transformateur. Dans ce pont (figure 5), les admittances Y_A et Y_B sont simplement des enroulements sur un même tore magnétique à haute perméabilité. Le couplage des deux enroulements, par inductance mutuelle, assure la grande précision de ce type de pont.

A la figure 5, on voit que, sur le solénoïde torique, l'enroulement du primaire connecté au générateur (GEN) sert uniquement à exciter le noyau du tore. Le nombre de tours de fil N_p détermine la charge imposée au générateur et ceci, sans influencer le circuit du pont. Le noyau étant fait d'un matériau hautement perméable, on peut assumer que tout le flux magnétique est confiné dans le noyau. Dans un tel cas, le rapport des différences de potentiel ($-V_1/V_2$) sur les deux parties de l'enroulement secondaire doit être exactement égal au rapport du nombre de tours de fil (N_1/N_2).

On connaît donc le rapport de tension entre deux bras du pont. Les deux autres bras sont formés par une admittance connue Y_S et une admittance à mesurer Y_X . La condition d'équilibre du pont, i.e. lorsque le détecteur (DET) mesure un courant nul est:

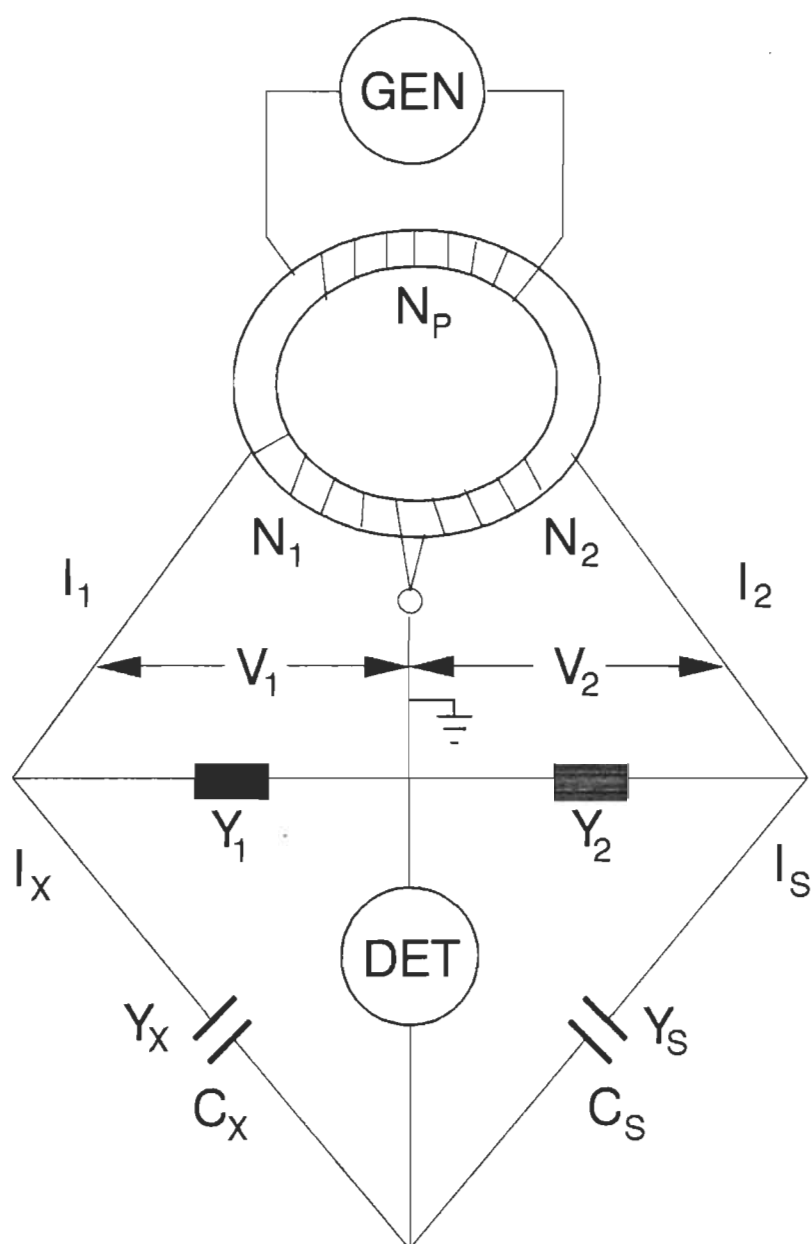


Figure 5. Circuit simplifié du pont de capacité à transformateur

$$\frac{Y_X}{Y_S} = - \frac{V_2}{V_1} = \frac{N_2}{N_1} \quad (2.2)$$

où l'admittance est définie comme:

$$Y = G + j\omega C \quad (2.3)$$

Considérons maintenant les admittances dérivées Y_1 et Y_2 résultant de l'utilisation de câbles coaxiaux pour connecter Y_X et Y_S au pont. En tenant compte de la "self-inductance" L , de l'inductance mutuelle M des deux enroulements ($M=m \cdot N_1 \cdot N_2$) et des résistances $N_1 \cdot R$ et $N_2 \cdot R$ qui apportent une perte ohmique, les tensions V_1 et V_2 sont données par⁴¹:

$$\begin{aligned} V_1 &= -N_1 \cdot E + N_1 \cdot R \cdot I_1 + N_1^2 \cdot j\omega L \cdot I_1 + N_1 \cdot N_2 \cdot j\omega m \cdot I_2 \\ V_2 &= N_2 \cdot E - N_2 \cdot R \cdot I_2 - N_2^2 \cdot j\omega L \cdot I_2 - N_1 \cdot N_2 \cdot j\omega m \cdot I_1 \end{aligned} \quad (2.4)$$

où $N_1 \cdot E$ et $N_2 \cdot E$ sont les forces électromotrices et ω est la fréquence angulaire du générateur.

Le pont est en équilibre lorsque le courant du détecteur est nul, i.e. lorsqu'on a le même courant dans les deux branches du pont. On a alors:

$$I_S = Y_S \cdot V_2 = I_X = -Y_X \cdot V_1 \quad (2.5)$$

et,

$$\begin{aligned} I_1 &= I_X - V_1 \cdot Y_1 \\ I_2 &= I_S + V_2 \cdot Y_2 \end{aligned} \quad (2.6)$$

Les équations (2.4), (2.5) et (2.6) nous donnent finalement:

$$\frac{Y_X}{Y_S} = \frac{N_2}{N_1} \left\{ \frac{1 + N_1 \cdot Y_1 \cdot [R + j\omega(L-m)]}{1 + N_2 \cdot Y_2 \cdot [R + j\omega(L-m)]} \right\} \quad (2.7)$$

Le terme entre crochets représente la déviation du comportement d'un transformateur idéal due aux admittances dérivées Y_1 et Y_2 et aux caractéristiques intrinsèques du transformateur [R et $(L-m)$].

Calculons cette déviation dans le cas où on emploie des câbles coaxiaux de un mètre pour connecter le transformateur à un condensateur. Pour de tels câbles, l'admittance dérivée ($Y_1=j\omega C_1$) est $C_1=100$ pF. Dans le pire cas, nous avons $Y_2=0$. Si on compare deux condensateurs de 10 pF, des caractéristiques du pont, nous avons $N=20$ tours, $R=0.15 \Omega$ ainsi que $(L-m)=5 \mu H$. L'équation (2.7) devient alors:

$$\begin{aligned} \frac{Y_X}{Y_S} &= \frac{N_2}{N_1} (1 + 20j\omega(10^{-10} F) \cdot [0.15 \Omega + 20j\omega(5 \times 10^{-6} H)]) \\ &= \frac{N_2}{N_1} [1 - \omega^2(2 \times 10^{-13}) + j\omega(3 \times 10^{-10})] \end{aligned} \quad (2.8)$$

Si nous comparons deux capacités semblables $Y_X \approx Y_S$ alors, $N_2 \approx N_1$. A la fréquence $f=1$ kHz, l'erreur systématique est de l'ordre de 8 ppm pour la capacité et de 2 ppm pour la conductance. A la fréquence $f=100$ kHz, l'erreur systématique est de 80 000 ppm pour la capacité et de 200 ppm pour la conductance. On peut donc mesurer, pour des fréquences relativement faibles, Y_X avec une grande précision en fonction de l'admittance connue Y_S .

La configuration électronique qui donne la plus grande précision est celle présentée à la figure 6.

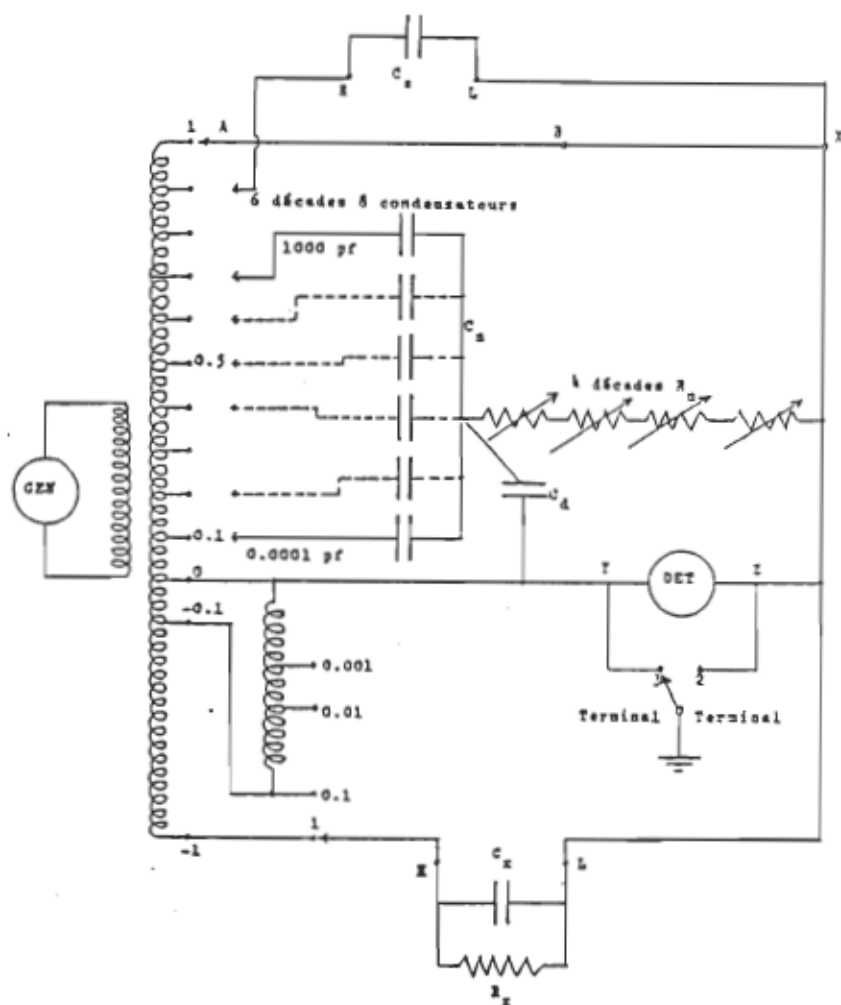


Figure 6. Diagramme schématique du pont de capacité à transformateur.

La capacité connue C_s est constituée de douze condensateurs standard fixes allant de 1000 pF à 1 aF par multiple de dix. Le secondaire de 200 tours est divisé en sections de 20 tours. L'autre secondaire, relié à C_x , a aussi 200 tours.

Comme, en général, la capacité à mesurer possède aussi une partie résistive (G_x), il y a également cinq conductances standard et un circuit multiplicateur pour réduire leurs valeurs respectives; ce qui donne en pratique onze conductances standard allant de $10 \mu\Omega^{-1}$ à $1 f\Omega^{-1}$ par multiple de dix.

La figure 7 illustre schématiquement le fonctionnement du pont. L'alimentation est fournie par un générateur de fréquence audio qui permet d'opérer dans un intervalle de fréquence de 10 Hz à 100 kHz. Comme nous l'avons montré précédemment, à haute fréquence, la précision est moindre à cause, entre autres, de la diminution de la perméabilité du tore avec la fréquence et des capacités et inductances résiduelles dans les enroulements. A basse fréquence, la sensibilité est limitée par la tension maximale que l'on peut obtenir du transformateur. Un amplificateur est utilisé pour la détection précise du zéro, assisté d'un préamplificateur à haute impédance.

Pour nos mesures, nous avons utilisé la configuration à trois terminaux (figure 8). Un condensateur à trois terminaux possède un bouclier ("shield") qui entoure complètement au moins un des terminaux (habituellement H), les câbles de connexions et les plaques. Seul le champ, entre les terminaux H et L, est permis.

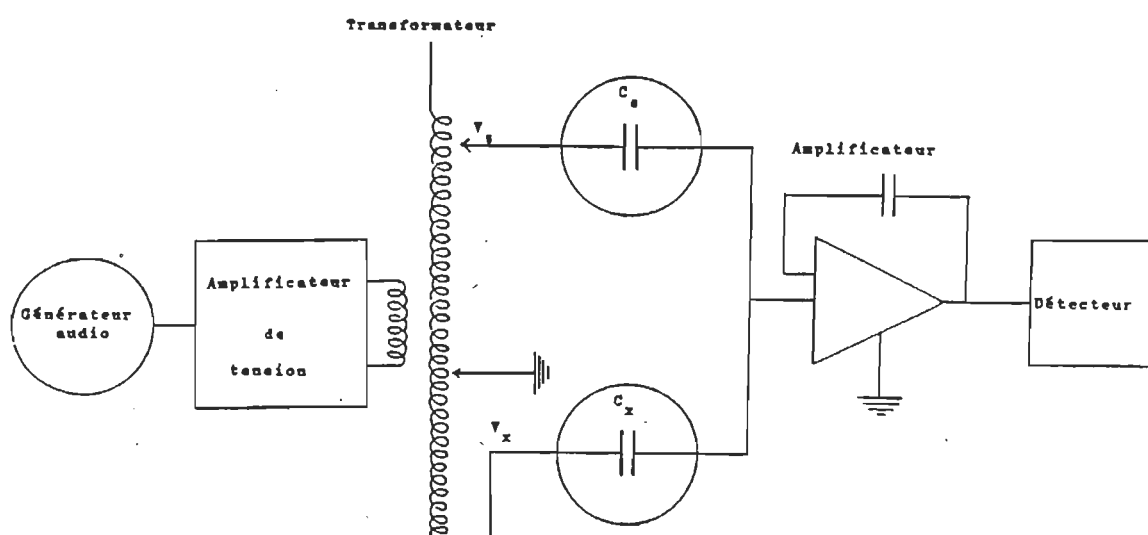


Figure 7. Diagramme schématique représentant le fonctionnement du pont de capacité à transformateur.

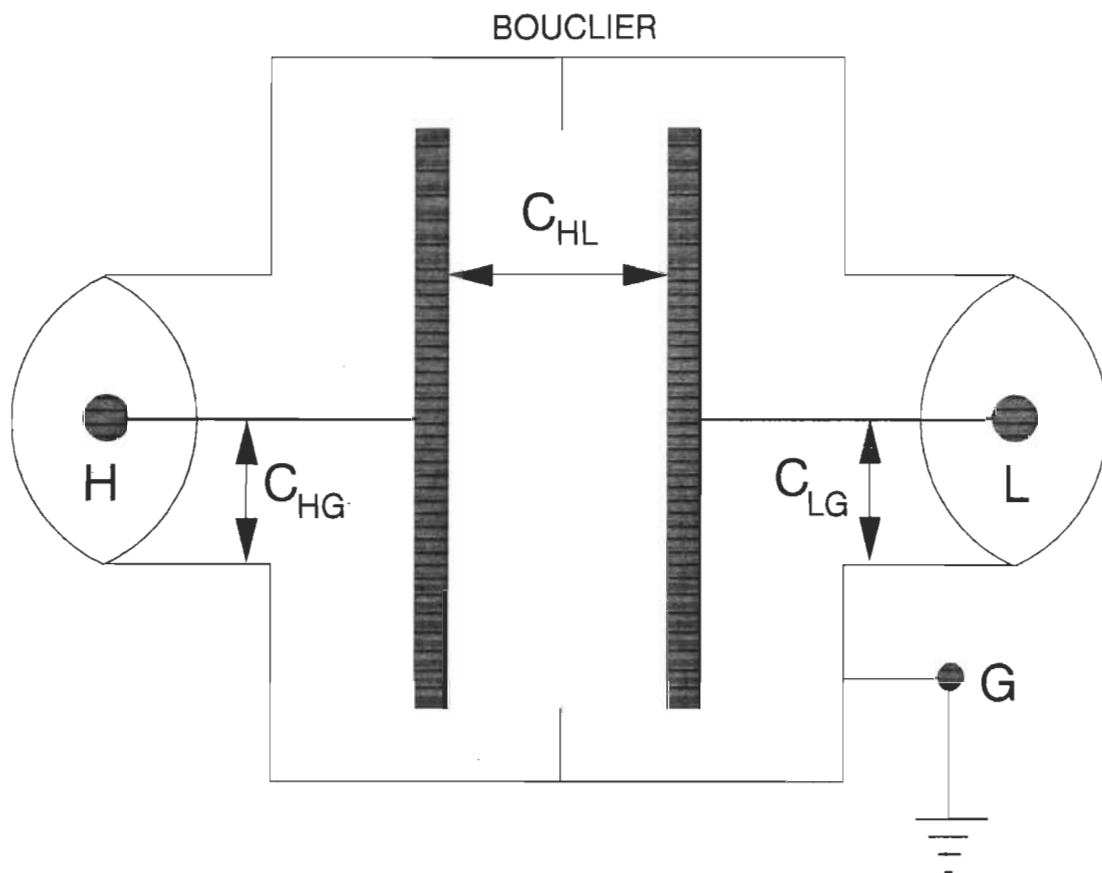


Figure 8. Schéma structurel d'un condensateur à trois paires de terminaux avec deux connecteurs coaxiaux.

Ainsi, des changements dans l'environnement du condensateur et dans les connections peuvent faire varier les valeurs de C_{HG} et C_{LG} , mais C_{HL} est déterminé uniquement par la structure interne du condensateur et du diélectrique qu'il contient. Dans notre montage, la connection entre le pont et les terminaux H et L de la cellule est faite par des câbles coaxiaux dont le conducteur externe, qui sert de bouclier, est mis à la masse. Nous éliminons ainsi les impédances résiduelles de la condition d'équilibre du pont, provenant de l'environnement extérieur ou de la capacité de la ligne.

2.1.2.2 Appareil de mesures LCR (impédancemètre)

De façon générale, toute inductance mutuelle, interférence dans le signal mesuré ou facteur résiduel indésirable dans les connexions produit des effets significatifs sur les mesures, principalement dans la région des hautes fréquences. L'appareil de mesure LCR modèle HP4284A de Hewlett-Packard utilise la méthode de mesure à quatre paires de terminaux. Cette méthode permet des mesures faciles, stables et précises tout en évitant les limitations de mesures inhérentes aux facteurs mentionnés précédemment.

La figure 9 nous montre le principe de base des mesures à quatre paires de terminaux. Le bouclier conducteur externe sert de chemin de retour pour le courant mesuré I_x . Etant donné que le même courant I_x circule dans le conducteur central, mais dans le sens opposé, les champs magnétiques produits par ces conducteurs se cancelent donc l'un l'autre. Parce que I_x ne développe aucun champ magnétique inductif, les

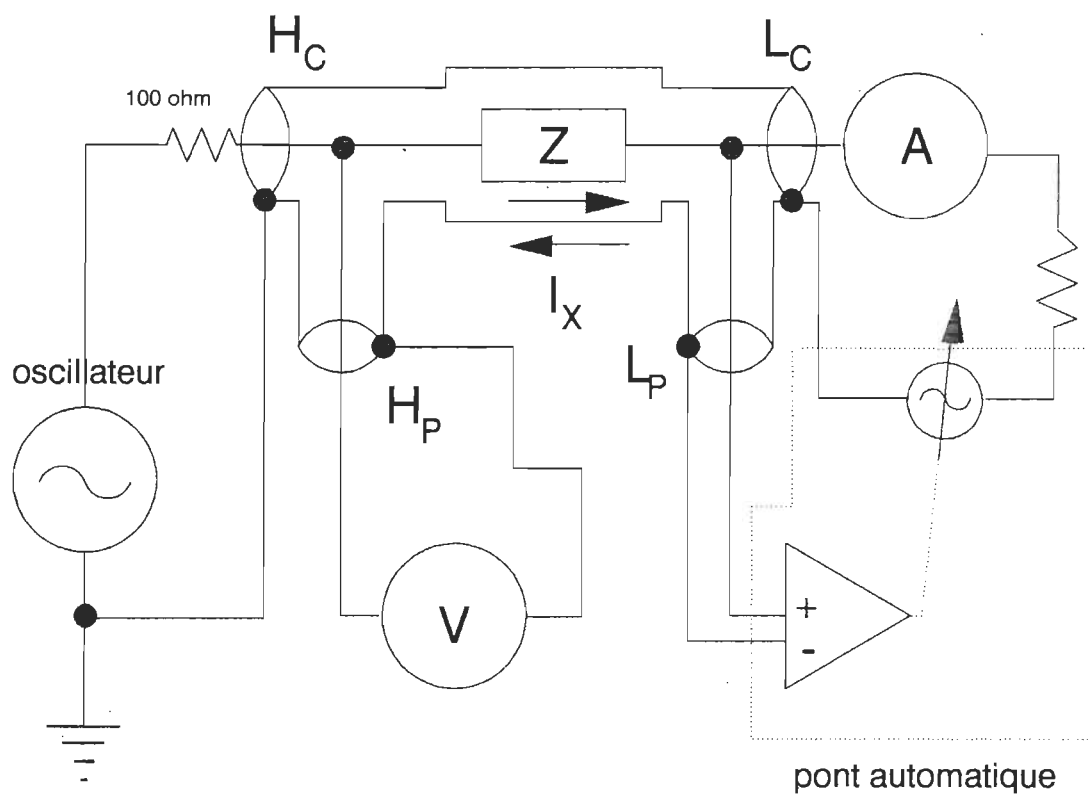


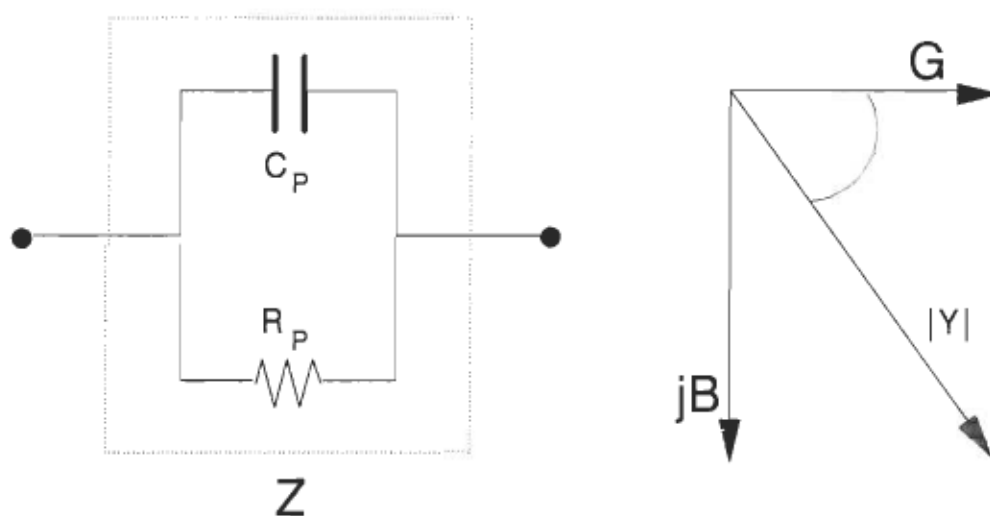
Figure 9. Schéma structurel représentant le principe de base des mesures à quatre paires de terminaux appliqué dans l'appareil de mesure LCR HP4284A.

self-inductances et les inductances mutuelles des câbles et connexions ne causent aucune erreur additionnelle sur les mesures.

L'appareil de mesure LCR mesure donc une impédance complexe pure qui s'écrit:

$$Z = \frac{V_{HP}}{I_{LC}} \bigg|_{I_{HP}=0, I_{LP}=0, V_{LP}=0}$$

lorsque les conditions mentionnées sont rencontrées. Dans le cas d'un condensateur avec un matériau diélectrique entre ses électrodes, introduisant des pertes diélectriques, nous avons à la figure 10 le circuit équivalent pour Z (Z est en caractère gras pour indiquer sa forme vectorielle). L'appareil de mesure LCR détermine donc Z et utilise un algorithme numérique pour en déterminer l'amplitude et la phase, sépare la partie réelle et imaginaire, et nous donne comme résultats de ces calculs la capacité C et la conductance G , pour une fréquence f du potentiel V appliqué sur les électrodes.



Z = impédance Y = admittance B = susceptance G = conductance
 C = capacité

$$Z = \frac{V}{I} \quad Y = \frac{1}{Z} \quad Y = |Y| \angle \Phi = G + jB \quad G = \frac{1}{R_P} \quad C = \frac{B}{2\pi f}$$

Figure 10. Circuit équivalent et représentation vectorielle de l'impédance complexe Z ainsi que la série d'équations permettant d'obtenir la capacité C et la conductance G .

2.1.3 Enceinte thermostaté

Le bain, de forme rectangulaire, a un volume de 100 litres. Il comporte à mi-hauteur, sur le côté, un élément chauffant-refroidissant de forme hélicoïdale entourant un agitateur à deux hélices entraîné par un moteur. Ce dernier est solidement fixé sur la partie supérieure du bain et est constamment ventilé lorsqu'il est en marche. Les deux hélices agitent l'eau du bain de façon verticale et horizontale de manière à garder la température du bain uniforme. L'élément chauffant-refroidissant est relié électriquement à un contrôleur de température de marque Tronac (modèle 40) dont la sonde est plongée dans le bain à proximité de la cellule de mesure diélectrique. La source froide est constituée d'un bain thermostatique de marque Endocal (modèle RTE-8DD) stable à $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ dont le liquide refroidissant circule à l'intérieur de l'élément chauffant-refroidissant. La température de la source froide est ajustée manuellement suivant les indications données par le Tronac sur la stabilité du bain. Ce montage nous permet d'obtenir une stabilité en température dans le bain approchant $\pm 0.001\text{ K}/12\text{ heures}$.

2.1.4 Thermomètre à quartz

Les variations de température sont enregistrées à partir d'un thermomètre à quartz de marque Hewlett-Packard (modèle HP2804A). Sa précision en température absolue n'est que $\pm 0.04^{\circ}\text{C}$, mais sa résolution en mesures différentielles est de l'ordre de $\pm 0.0001\text{ K}$.

2.2 Mélange binaire critique

Nous avons acheté le 3méthylpentane et le nitroéthane chez la compagnie Aldrich Chemical. Le 3méthylpentane possède une pureté certifiée de 99+% et n'a subi aucune purification supplémentaire. Le nitroéthane, qui est un produit corrosif et très hygroscopique, n'est pur qu'à 96%. Suivant les informations fournies par Thoen et al.¹⁴, nous avons distillé le nitroéthane deux fois sous pression réduite et toutes les manipulations de ce produit ont été réalisées sous atmosphère d'azote. Nous avons ensuite laissé reposer les deux produits dans un dessiccateur contenant du gel de silicate pour retirer les dernières traces d'eau.

Le choix de ce système vient du fait qu'il a été étudié de façon intensive par plusieurs chercheurs tels que Wims et al.⁴² qui ont déterminé les paramètres critiques T_c et X_c pour la première fois et observé l'exposant critique β . Greer et Hocken⁴³ ont étudié le comportement critique de la densité. Reeder et al.⁴⁴ ont mesuré l'excès de volume. Chang et al.⁴⁵ ont étudié le comportement critique de la longueur de corrélation. Beysens et Tufeu⁴⁶ ainsi que Clerke et al.⁴⁷ ont mesuré dT_c/dP . Sanchez et al.⁴⁸ ont étudié le comportement critique de la chaleur spécifique et finalement Burstyn et Sengers⁴⁹ ont étudié les fluctuations de concentration de ce système. De plus, Pépin⁵⁰ a fait des mesures d'indice de réfraction mais les résultats n'ont pas été publiés.

Wims et al.⁴² ont obtenu les paramètres critiques $T_c=26.456^\circ\text{C}$ et $X_c=0.500$ (fraction molaire). A l'aide d'une balance analytique et sous atmosphère d'azote, nous avons pu obtenir une précision de 0.500 ± 0.001 en

terme de fraction molaire de nitroéthane. Nous avons ensuite vérifié que la composition obtenue était bel et bien critique en observant visuellement, dans un bain thermostatique de verre, contrôlé à $\pm 0.05^{\circ}\text{C}$, l'apparition du ménisque au centre de l'échantillon. Une fois la composition critique obtenue, l'échantillon en phase homogène est transféré dans la cellule de mesure diélectrique.

2.3 Procédure expérimentale

La cellule de mesure est calibrée avant chaque manipulation, à l'aide de liquides non-polaires dont la permittivité est connue. Après avoir introduit l'échantillon en phase homogène dans la cellule de mesure, on place la cellule au centre du bain dont la température est approximativement 10°C plus élevée que T_c . On laisse reposer la cellule contenant l'échantillon pendant quelques heures. On agite ensuite la cellule à la main pendant quelques minutes, on la replace dans le bain et dès que les valeurs mesurées de C et G sont stables, on commence à mesurer aux fréquences suivantes: 1000, 640, 400, 250, 160, 100, 62.5, 40.0, 25.0, 15.8, 10.0, 6.32, 4.00, 2.50, 1.58 et 1.00 KHz.

Nous n'avons utilisé le pont de capacitance que pour les quatre premières manipulations car, ayant fait l'acquisition de l'appareil de mesure LCR lors de la quatrième manipulation, et après avoir vérifié que les deux appareils reproduisaient les mêmes valeurs de C et G aux fréquences correspondantes, nous avons continué avec le LCR. L'acquisition de cet appareil a été rendue nécessaire du fait que les trois premières manipulations nous ont montré que la fréquence de

relaxation de MW était supérieure à 100 kHz. Il nous fallait donc un appareil couvrant une bande de fréquence plus étendue.

Nous avons pris des mesures en commençant par des intervalles de 2°C et nous avons ensuite diminué graduellement ces intervalles jusqu'à 0.01°C près de T_c pour obtenir plus d'informations dans cette région.

Les valeurs de C et G qui nous intéressent se situent respectivement à 1 MHz et 1 kHz. Nous avons pris ces valeurs comme référence et nous avons déterminé le facteur de correction à chaque fréquence pour C et G loin de T_c . Ces corrections sont nécessaires pour rectifier deux effets; premièrement celui de l'appareil de mesure qui génère un écart entre les fréquences, et deuxièmement l'effet de polarisation des électrodes à basse fréquence. Ces valeurs corrigées de C et G ne serviront qu'à obtenir une représentation qualitative de l'apparition du phénomène de Maxwell-Wagner.

Les valeurs de C et G à 1 MHz et 1 kHz ne devraient pas être influencées par le phénomène de MW et serviront donc à l'analyse numérique qui déterminera les paramètres critiques de ce système.

Chapitre 3

Résultats expérimentaux et discussion

Nous avons étudié le comportement critique simultané de la constante diélectrique ϵ et de la conductivité électrique σ du mélange liquide nitroéthane-3méthylpentane (NE-3M) de composition critique et en phase homogène.

Nous avons effectué 7 manipulations, avec 5 échantillons, qui consistaient en la mesure simultanée de ϵ et σ , en fonction de la température T lorsque $T \rightarrow T_c$, et en fonction de la fréquence f entre 1 kHz et 1 MHz pour chaque température. Les mesures correspondant aux diverses manipulations sont présentées à l'annexe A.

Les manipulations 1, 2 et 3 ont été faites avec le même échantillon et pour des fréquences ne dépassant pas 100 kHz. Les valeurs de $\epsilon=f(T)$, pour les 3 manipulations, sont portées en graphiques à la figure 11. On constate immédiatement que la fréquence de relaxation de Maxwell-Wagner (f_M) est supérieure à 100 kHz. Nous avons donc augmenté d'une décade l'échelle de fréquence à laquelle nous avons pris nos mesures, i.e. de 1 kHz à 1 MHz, pour les manipulations 4 à 7.

La figure 12 illustre le comportement de $\sigma=f(t)$, où t est la température réduite, pour les manipulations 1, 2 et 3. Il est clair qu'il y a beaucoup de différences, autant qualitativement que quantitativement, parmi les mesures de chaque manipulation. La première manipulation possède le σ plus faible tandis que la troisième manipulation possède le σ le plus haut. Bien que la cellule n'aie pas été ouverte entre les manipulations, il est évident qu'une augmentation des impuretés ioniques s'est produite. Sans exclure le fait qu'une

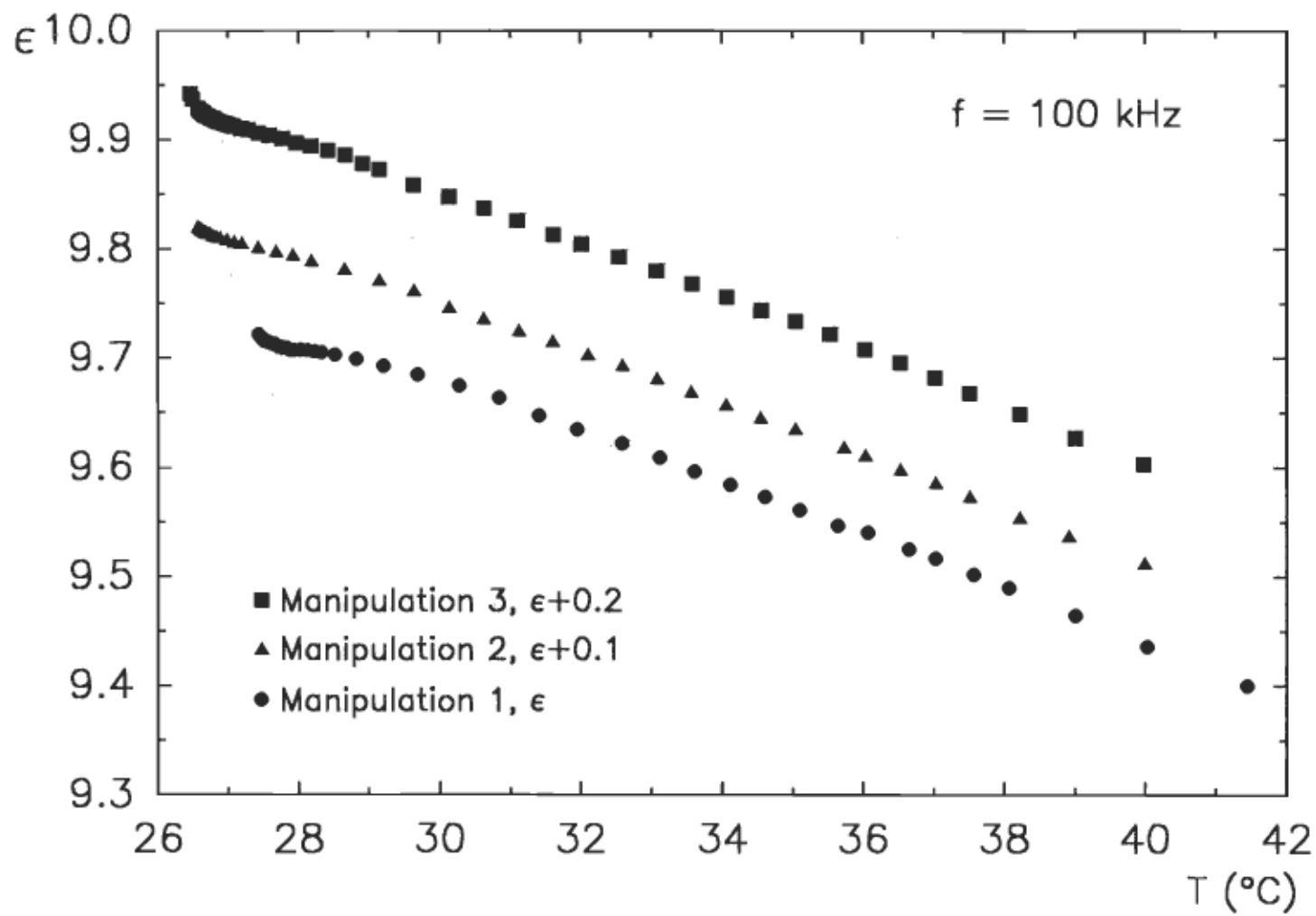


Figure 11: Constante diélectrique ϵ versus la température T à une fréquence $f=100 \text{ kHz}$ pour les manipulations 1, 2 et 3.

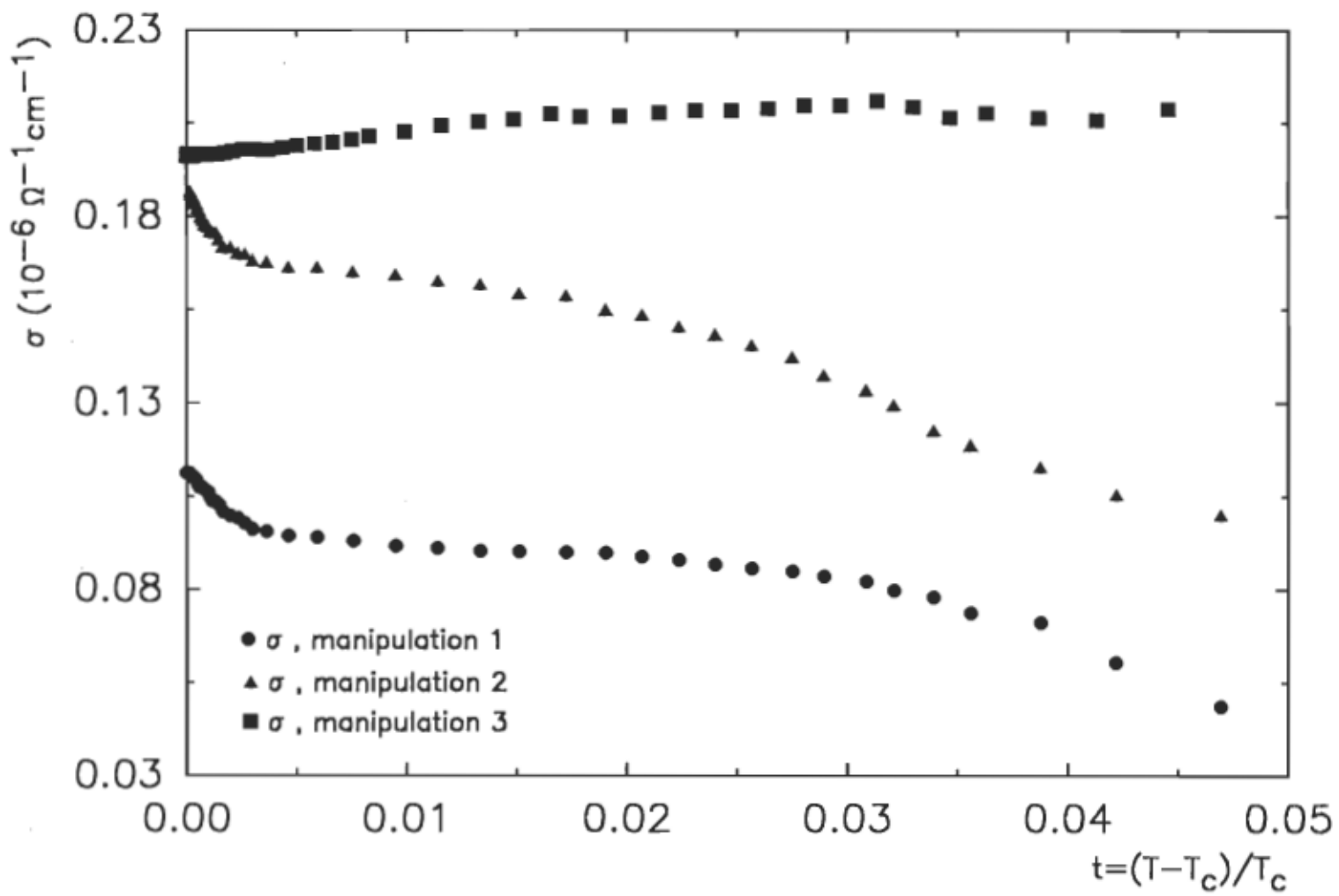


Figure 12: Conductivité électrique σ versus la température réduite t à une fréquence $f=1$ KHz pour les manipulations 1, 2 et 3.

augmentation lente de σ durant chaque manipulation peut s'être produite, l'augmentation principale de σ s'est faite durant le processus d'homogénéisation (en agitant la cellule lorsque $T \gg T_c$) après que l'échantillon se soit séparé en deux phases, à la fin des manipulations 1 et 2. Des résultats similaires ont été obtenus avec d'autres mélanges liquides binaires⁵¹. Malgré le fait que T_c ait augmenté approximativement de 800 mK entre les manipulations 1 et 2 et de 100 mK entre les manipulations 2 et 3, on n'observe aucun effet discernable sur les valeurs de ϵ . Comme mentionné par Thoen et al.⁵¹, cet accroissement de σ près de T_c entre les manipulations semble être un comportement typique des échantillons faiblement conducteurs. D'après ces derniers, cet effet devrait disparaître pour de grandes valeurs de σ .

Dans la figure 13, on retrouve le graphique de $\epsilon=f(T)$ à 1 MHz pour les manipulations 4, 5 et 6, chaque manip portant sur un échantillon différent. La figure 14 nous montre le comportement perturbé de $\sigma=f(T)$ à 1 kHz pour les mêmes manipulations, reproduisant celui des manipulations 1, 2 et 3. La dépendance en fréquence de ϵ , pour les manipulations 4 à 6, est donnée pour quelques températures dans les figures 15 à 17 respectivement. Un accroissement de l'effet de dispersion diélectrique est clairement visible lorsque $T \rightarrow T_c$. L'amplitude de cet effet dispersif, $\Delta\epsilon_{MW} = \epsilon(1 \text{ kHz}) - \epsilon(1 \text{ MHz})$, en fonction de T , est portée en graphique dans les figures 18 à 20, nous permettant de situer la fréquence de relaxation du phénomène aux environs de $f_{MW} \approx 110 \text{ kHz}$. Cet effet dispersif ne devrait donc plus affecter ϵ aux fréquences supérieures à une décade de plus que f_{MW} . Notre appareil de mesure (HP4284A) ne peut générer qu'une fréquence maximum de 1 MHz. Cependant, l'effet dispersif à cette fréquence devient négligeable.

Figure 13: Constante diélectrique ϵ versus la température T à une fréquence $f=1$ MHz pour les manipulations 4, 5 et 6.

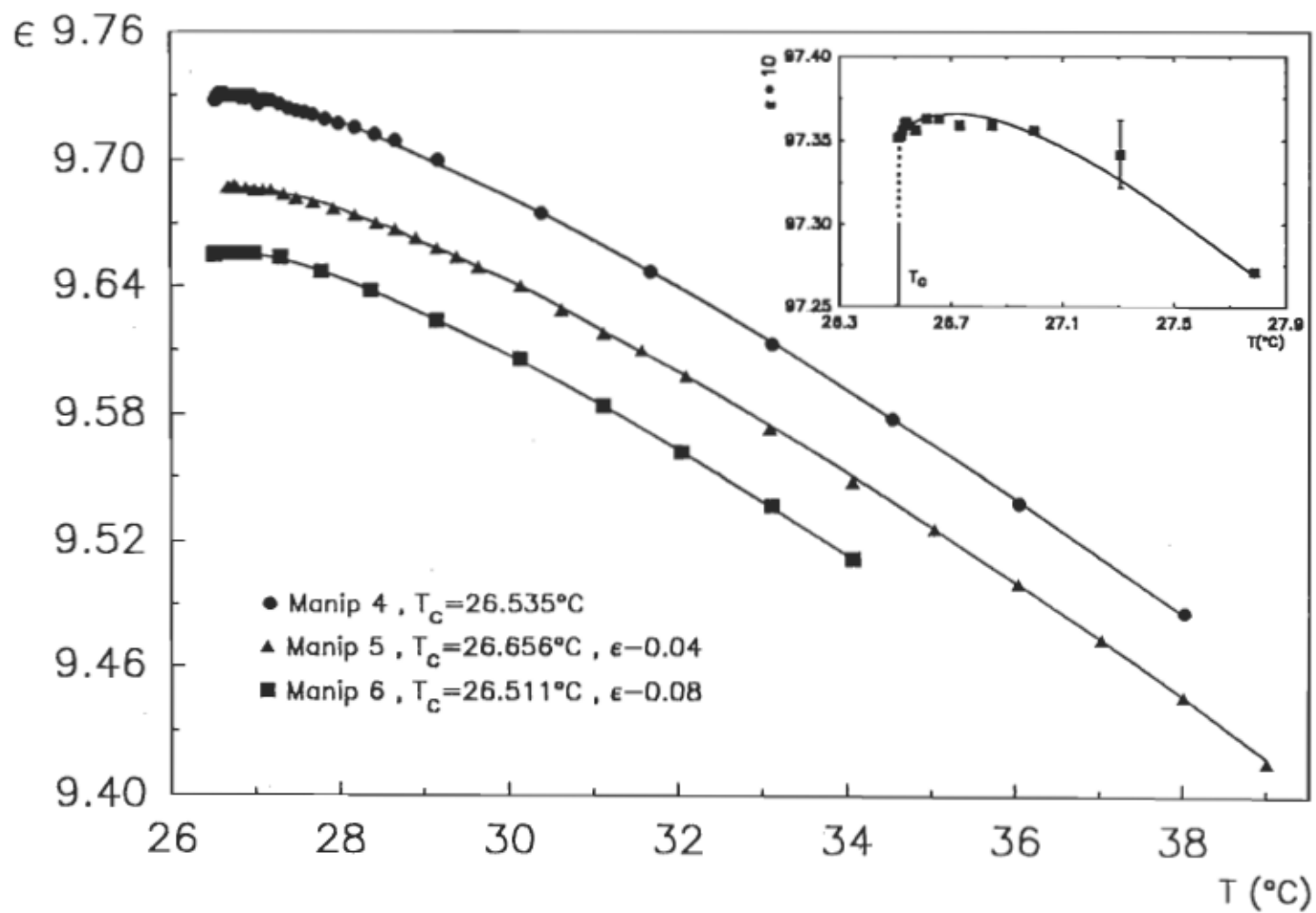


Figure 14: Conductivité électrique σ versus la température T à une fréquence $f=1$ kHz pour les manipulations 4, 5 et 6.

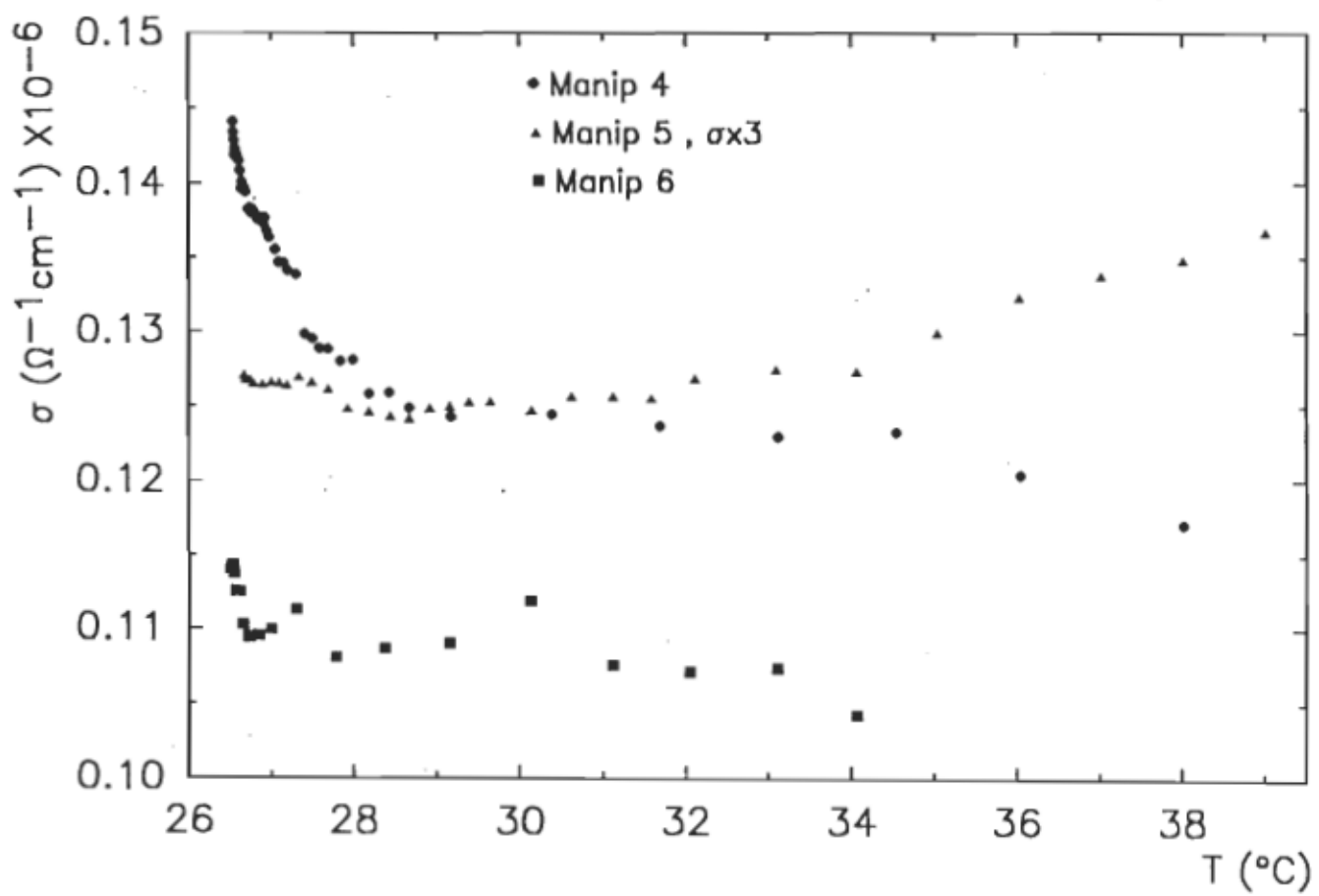


Figure 15: Graphique semi-logarithmique de la dépendance en fréquence de la constante diélectrique ϵ pour la manipulation 4.

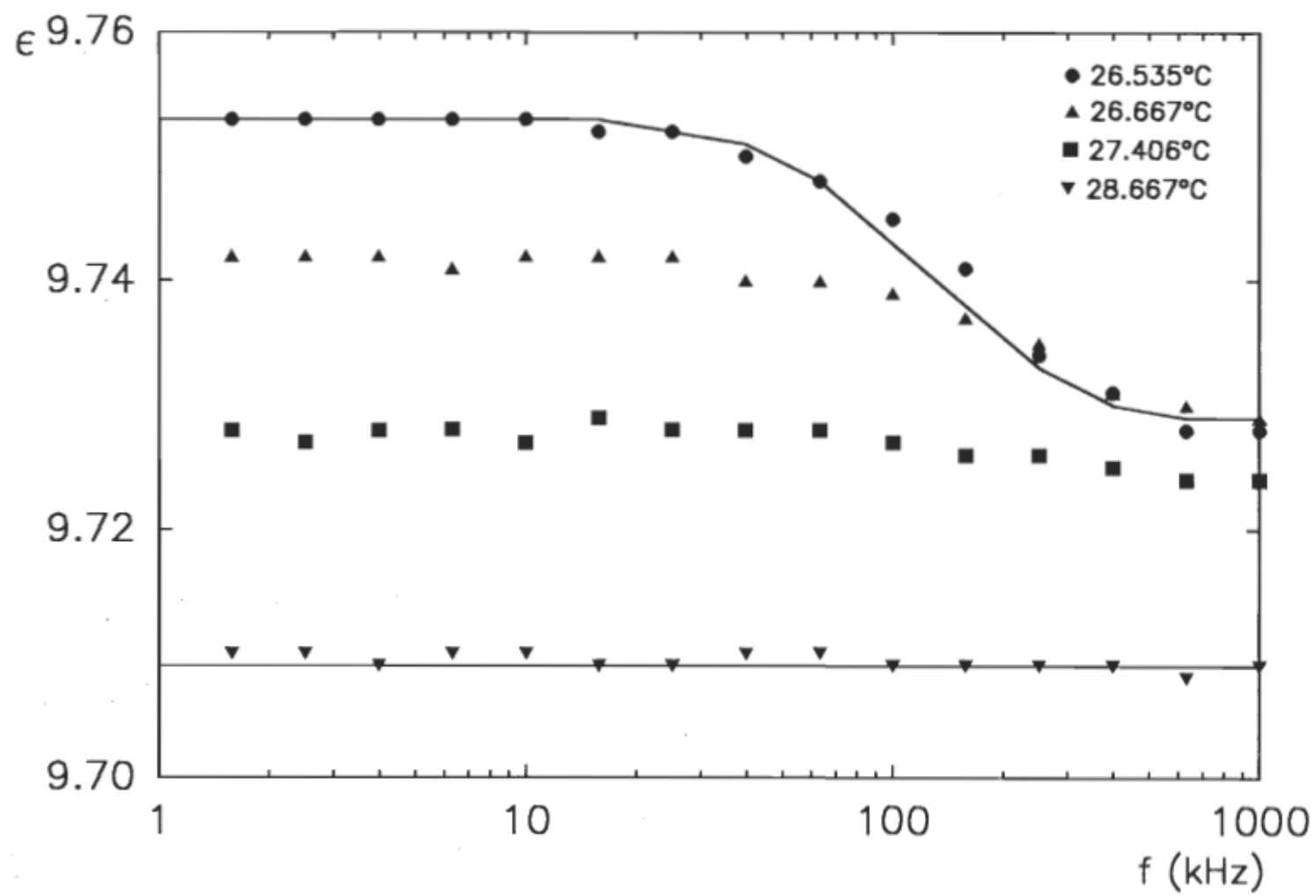


Figure 16: Graphique semi-logarithmique de la dépendance en fréquence de la constante diélectrique ϵ pour la manipulation 5.

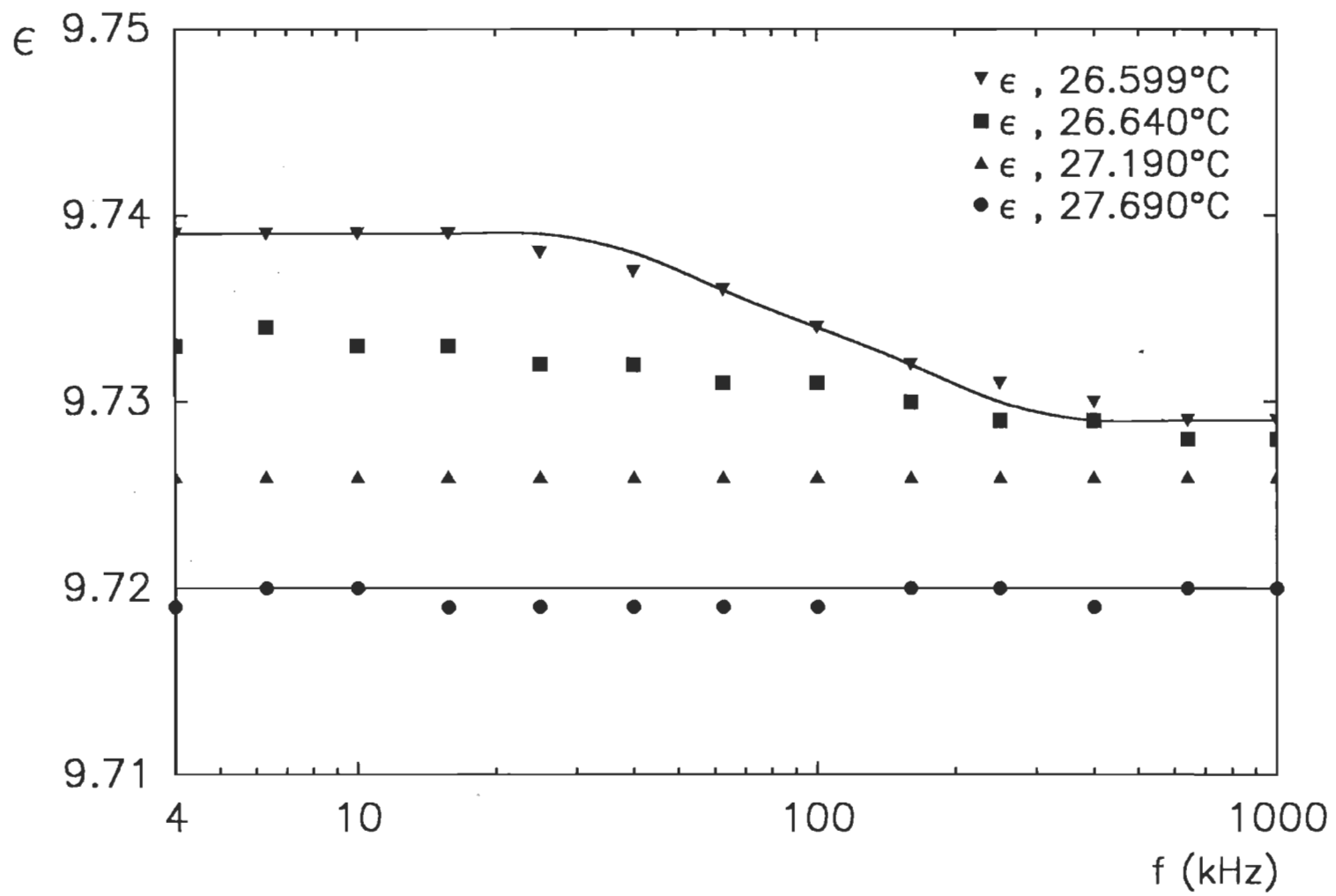
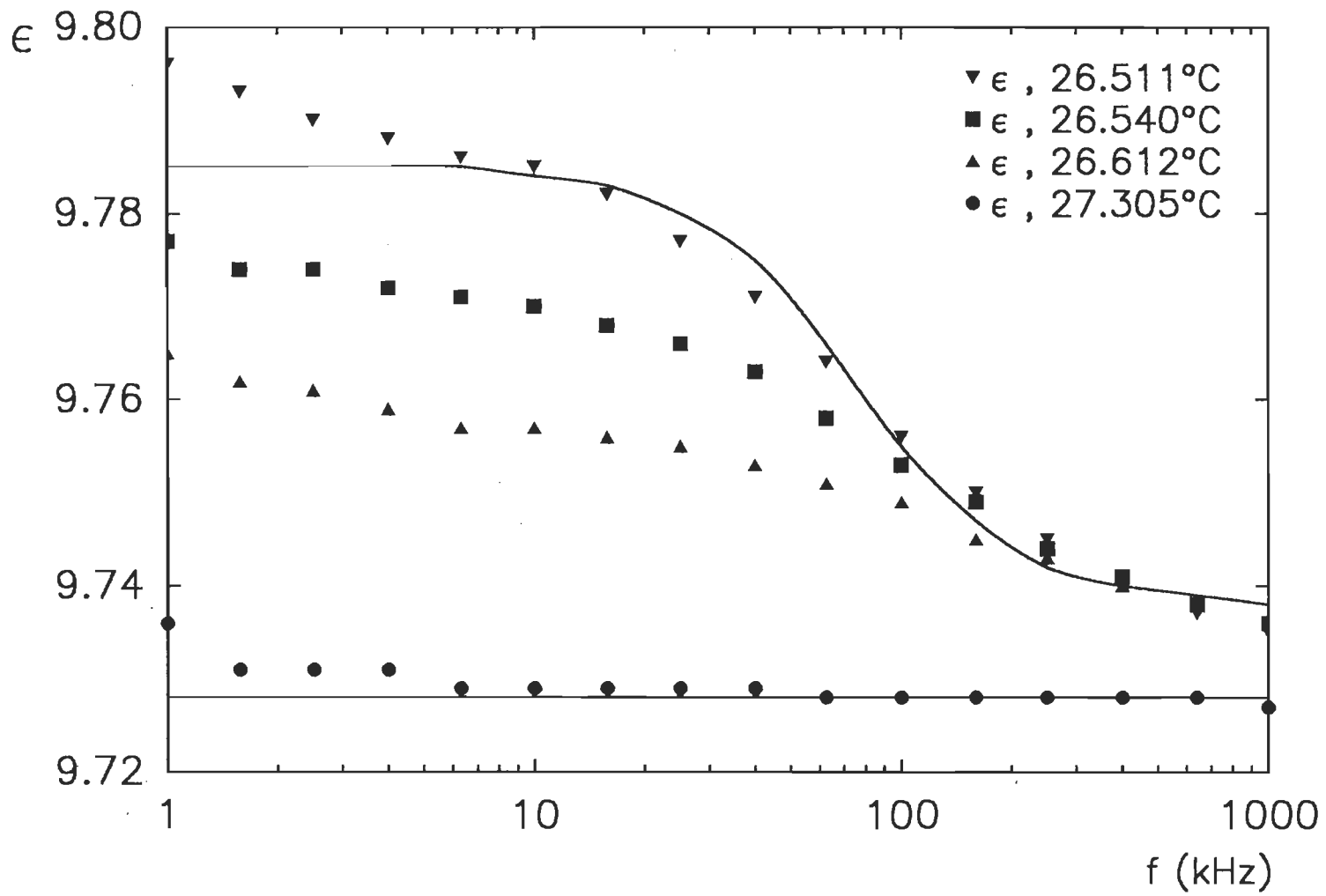


Figure 17: Graphique semi-logarithmique de la dépendance en fréquence de la constante diélectrique ϵ pour la manipulation 6.



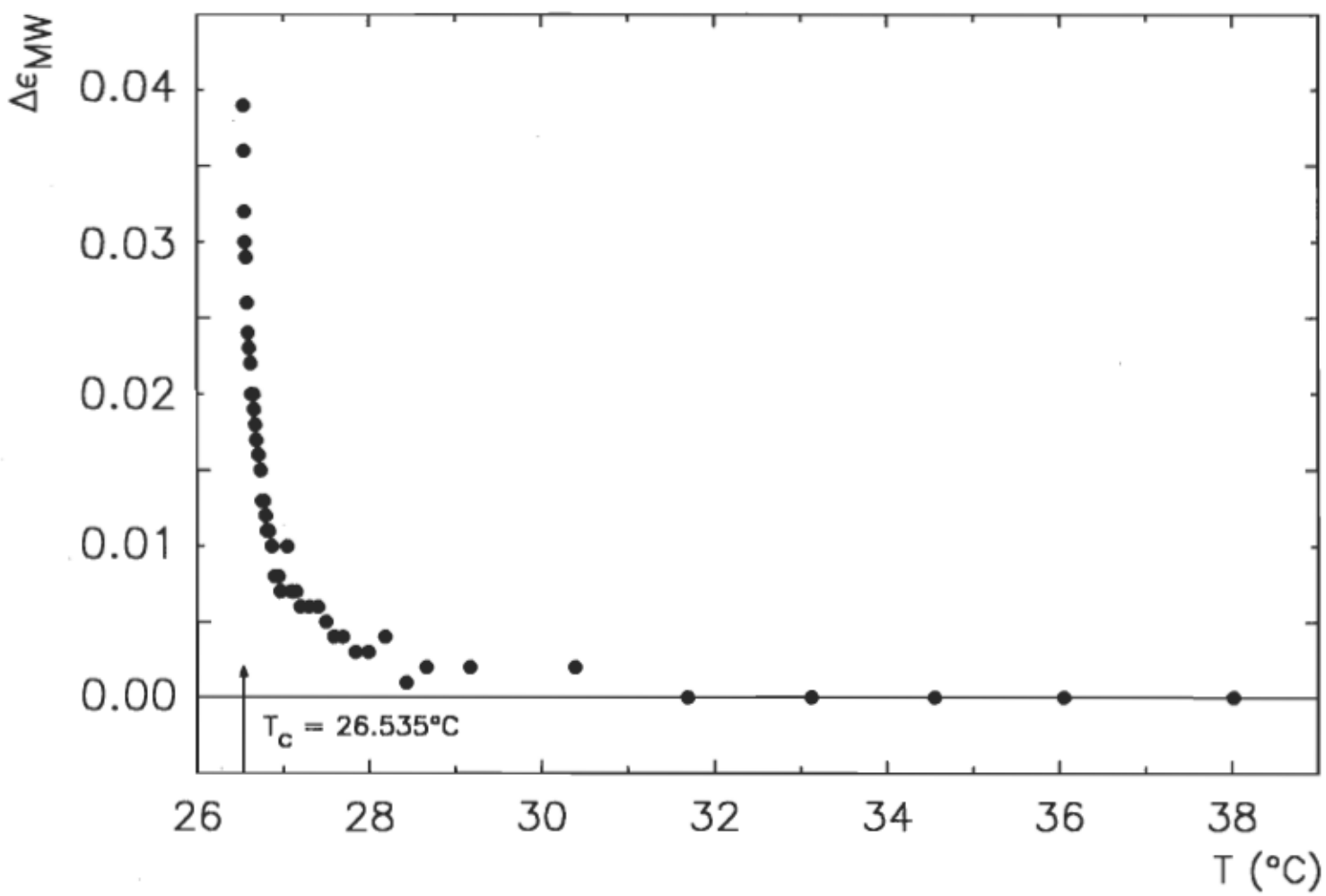
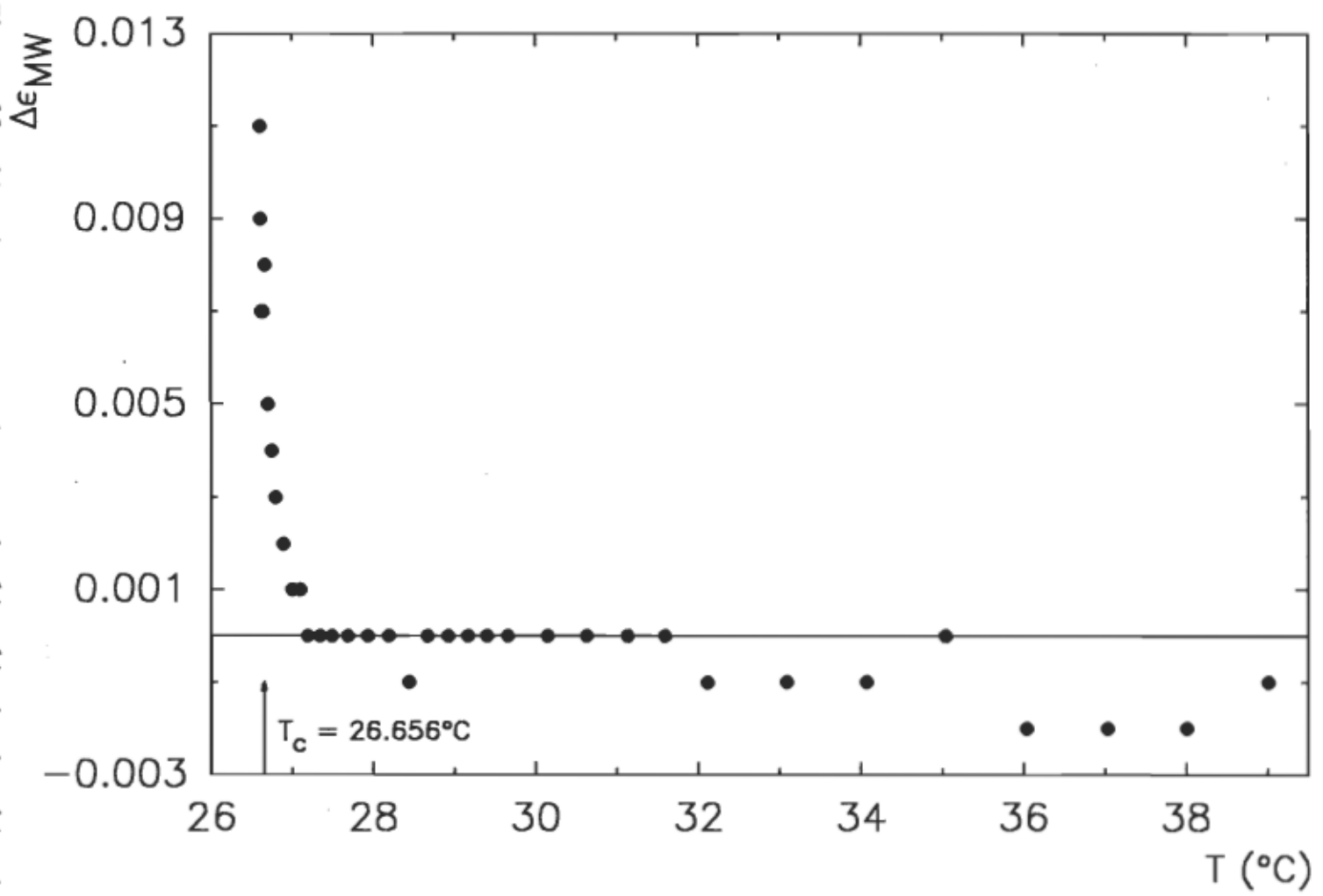


Figure 18: Dépendance en température de l'amplitude du phénomène de Maxwell-Wagner $\Delta\epsilon_{MW}(\omega(1\text{ kHz})-\epsilon(1\text{ MHz})$ pour la manipulation 4.

Figure 19: Dépendance en température de l'amplitude du phénomène de Maxwell-Wagner $\Delta\epsilon''_{MW}(\omega)$ pour la manipulation 5.



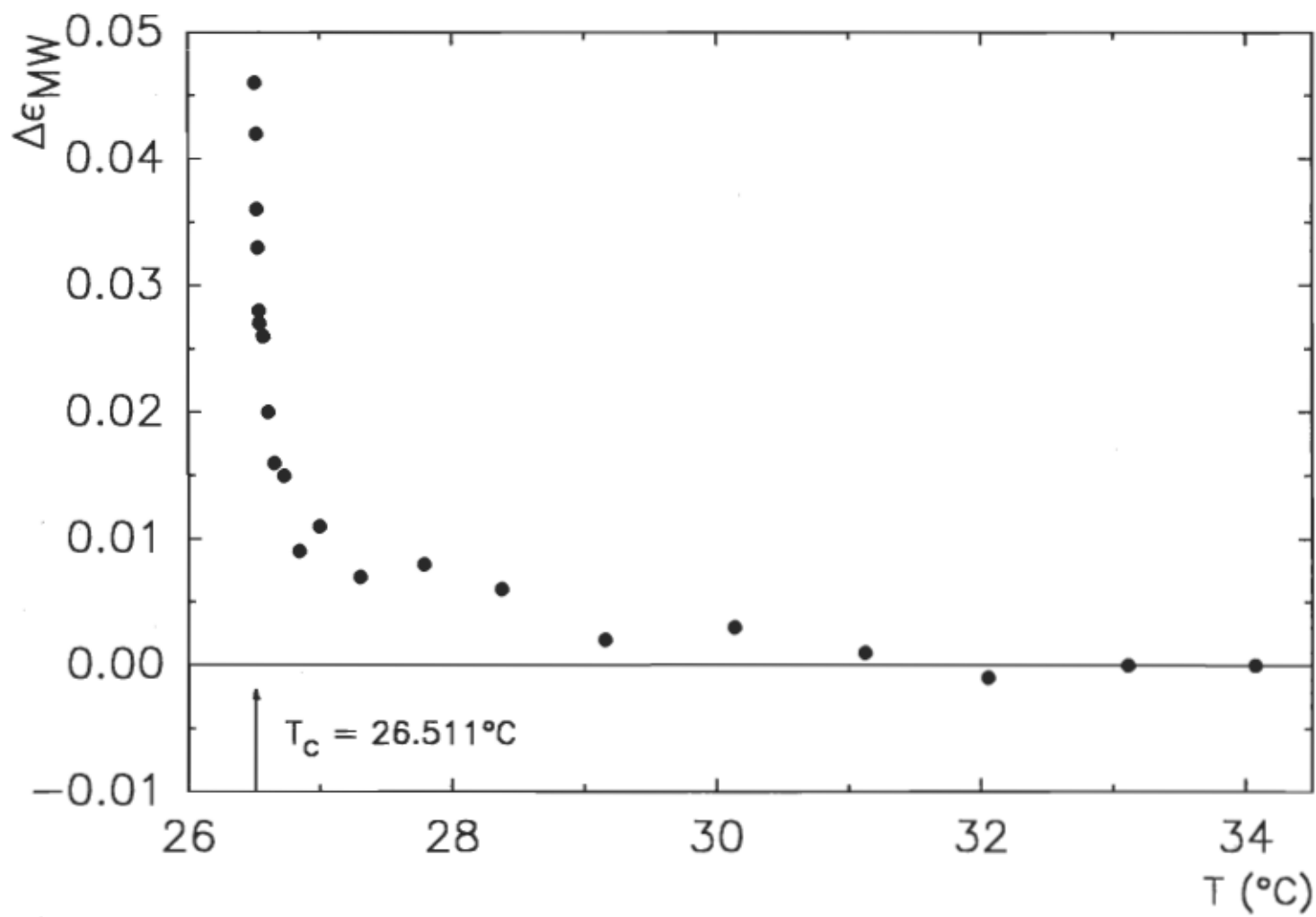


Figure 20: Dépendance en température de l'amplitude du phénomène de Maxwell-Wagner $\Delta\epsilon_{MW} = \epsilon(1 \text{ kHz}) - \epsilon(1 \text{ MHz})$ pour la manipulation 6.

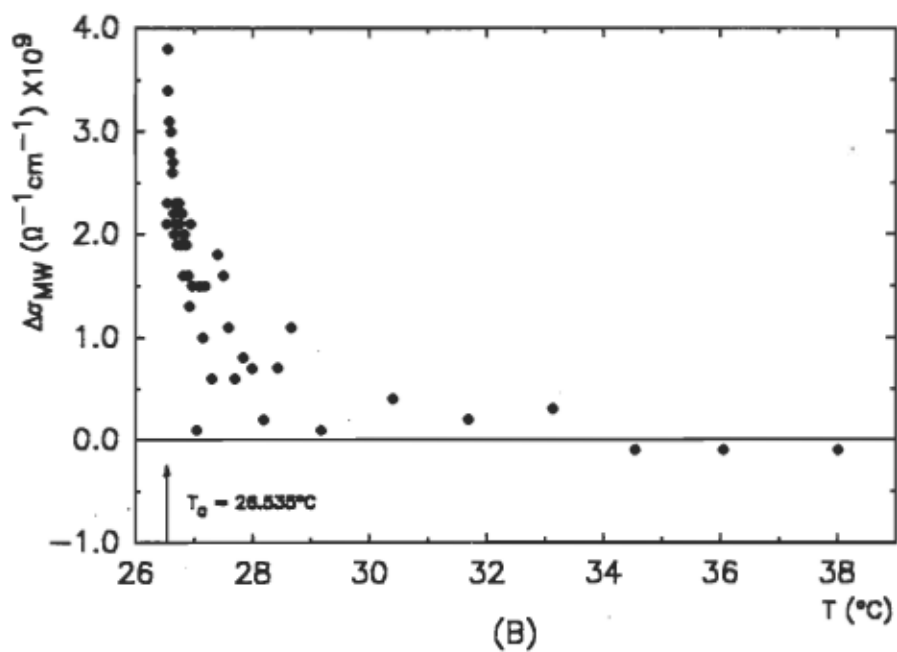
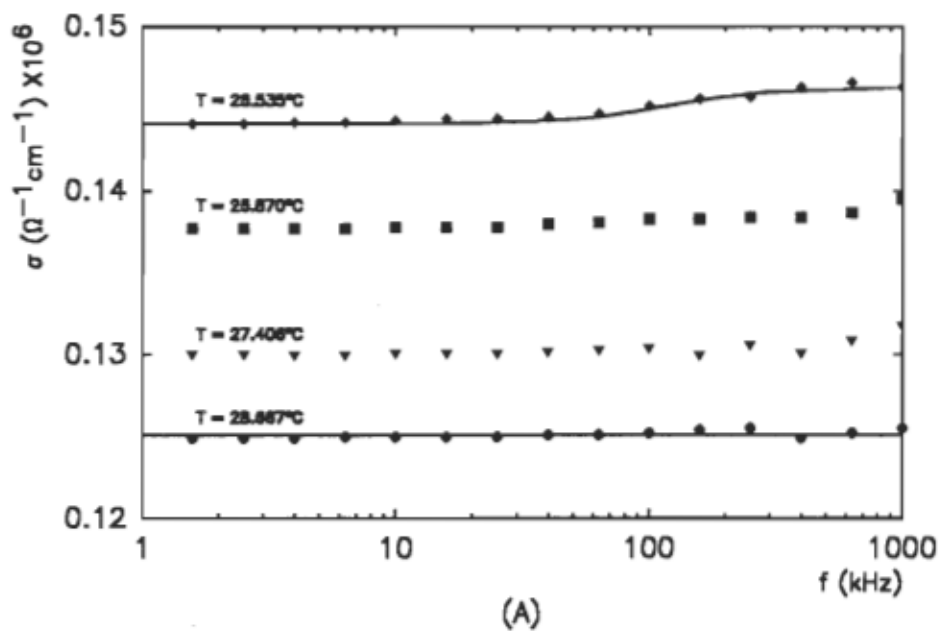
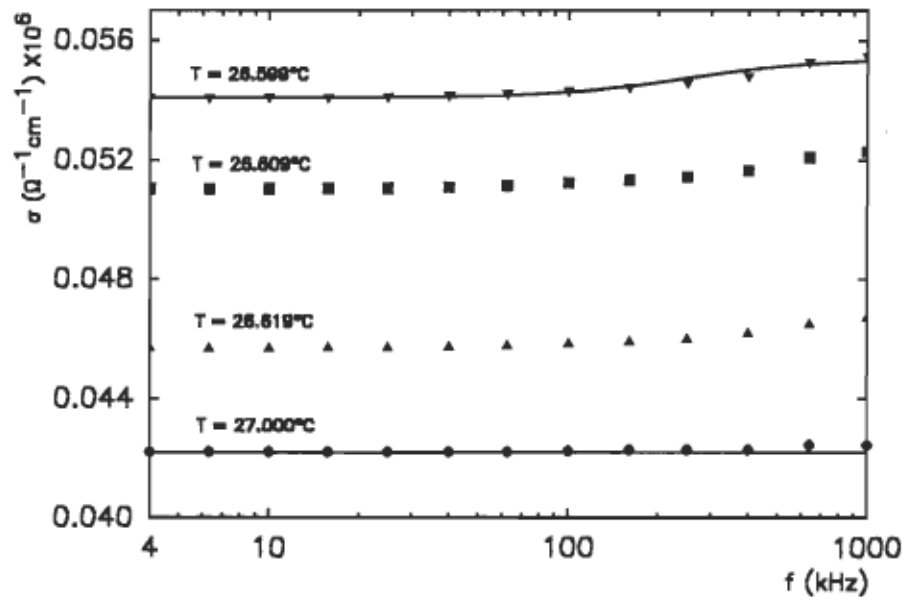
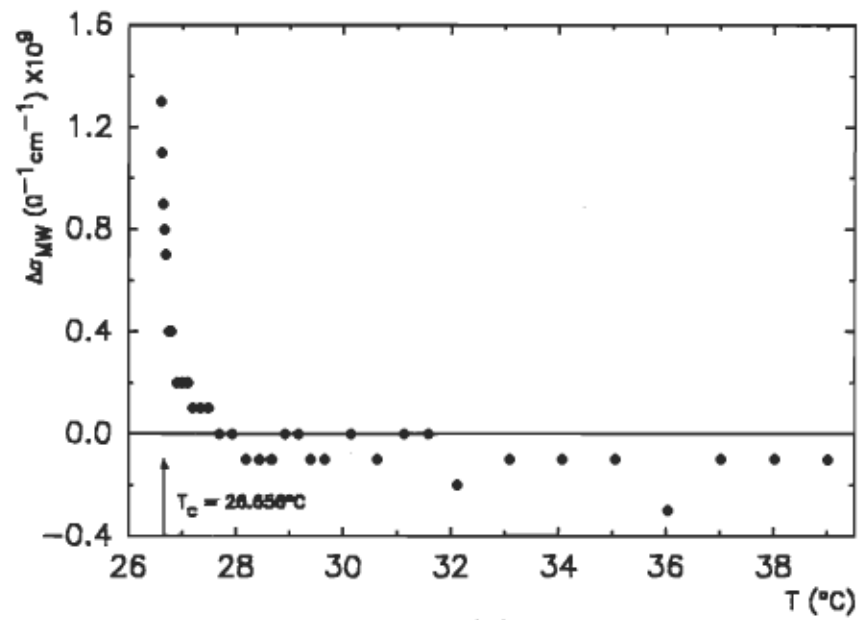


Figure 21: (A) Graphique semi-logarithmique de la dépendance en fréquence de la conductivité électrique σ pour la manipulation 4. (B) Dépendance en température de l'amplitude du phénomène de Maxwell-Wagner $\Delta\sigma_{MW} = \sigma(1 \text{ MHz}) - \sigma(1 \text{ kHz})$ pour la manipulation 4.



(A)



(B)

Figure 22: (A) Graphique semi-logarithmique de la dépendance en fréquence de la conductivité électrique σ pour la manipulation 5. (B) Dépendance en température de l'amplitude du phénomène de Maxwell-Wagner $\Delta\sigma_{MW} = \sigma(1 \text{ MHz}) - \sigma(1 \text{ kHz})$ pour la manipulation 5.

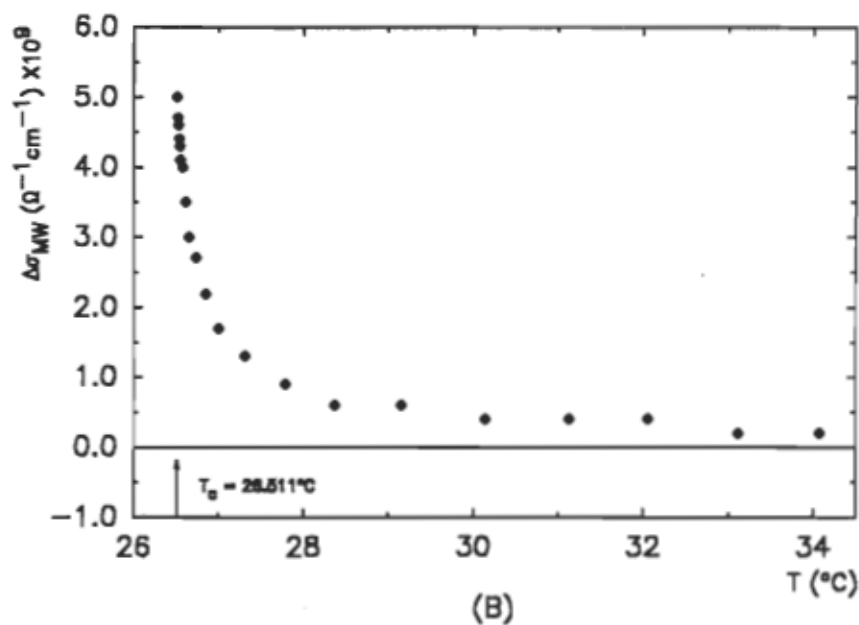
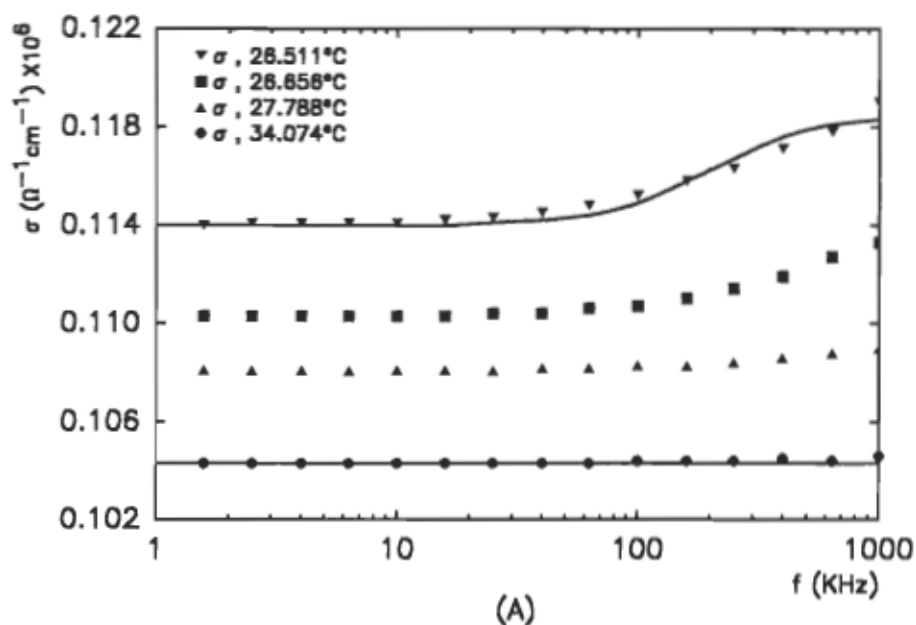


Figure 23: (A) Graphique semi-logarithmique de la dépendance en fréquence de la conductivité électrique σ pour la manipulation 6. (B) Dépendance en température de l'amplitude du phénomène de Maxwell-Wagner $\Delta\sigma_{MW} = \sigma(1 \text{ MHz}) - \sigma(1 \text{ kHz})$ pour la manipulation 6.

L'effet de dispersion sur σ est beaucoup moins prononcé et difficile à mesurer parce qu'il apparaît aux fréquences supérieures à f_{MN} , dans la région où les mesures de σ sont moins précises. Les figures 21 à 23 nous montrent la dépendance en fréquence de σ ainsi que la dépendance en température de $\Delta\sigma_{MN}$ pour les manipulations 4, 5 et 6.

Comme mentionné dans un article publié par Thoen et al.⁵¹, le modèle de Wagner semble bien décrire l'effet de dispersion diélectrique sur ϵ et σ près de T_c . De plus, on peut voir dans les figures 15 à 17, que les temps de relaxation de cet effet ne dépendent pas de la température mais plutôt de l'échelle de grandeur de σ .

Le paramétrage des équations qui décrivent le comportement critique de ϵ se fera donc avec les données expérimentales prises à 1 MHz pour les manipulations 4, 5 et 6 (tableaux 4, 21 et 38). Le paramétrage est fait à l'aide d'un programme informatique décrit à l'annexe B. Les équations que nous avons utilisées sont les suivantes:

$$\epsilon \cdot \rho^{-1} = \epsilon_c \cdot \rho_c^{-1} (1 + A_1 \cdot t + A_2 \cdot t^\theta + A_3 \cdot t^\Phi) \quad (3.1)$$

$$\rho^{-1} = \rho_c^{-1} (1 + B_1 \cdot t + B_2 \cdot t^\theta + B_3 \cdot t^\Phi) \quad (3.2)$$

$$\epsilon = \epsilon_c + D_1 \cdot t + D_2 \cdot t^\theta + D_3 \cdot t^\Phi \quad (3.3)$$

où l'équation (3.3) est identique à l'équation (1.68) avec $D_1 = \epsilon_c \cdot C_1$, $D_2 = \epsilon_c \cdot C_2$, $D_3 = \epsilon_c \cdot C_3$, $\theta = 1 - \alpha$ et $\Phi = \theta + \Delta$. Nous avons utilisé la température réduite $t = |T - T_c| / T_c$ où le numérateur et le dénominateur sont exprimés en degrés Celsius et Kelvin respectivement. Les résultats que nous avons obtenus du paramétrage avec l'équation (3.3) pour les manipulations 4 à 7 sont énumérés dans le tableau 54.

Mp no	T _c (°C)	ε _c	-D ₁	D ₂	-D ₃	θ	Φ (θ+Δ)	χ _v ²
4	(26.535)	9.7284±0.0002	22.6±0.3	11.4±0.2	---	(0.89)	-----	1.040
4	(26.535)	9.7284±0.0003	23.5±0.9	12.2±0.8	---	0.895±0.005	-----	1.045
4	(26.535)	9.7292±0.0003	15±2	8±1	8±2	(0.89)	(1.39)	0.750
4	26.5348	9.7293±0.0003	14±1	7.5±0.9	8±2	0.89±0.01	1.3±0.1	0.786
5	(26.656)	9.7248±0.0004	23.7±0.3	12.1±0.2	---	(0.89)	-----	0.976
5	(26.656)	9.7249±0.0004	23.9±0.6	12.3±0.6	---	0.891±0.004	-----	1.005
5	(26.656)	9.7262±0.0006	16±2	8±1	7±2	(0.89)	(1.39)	0.598
5	(26.656)	9.7262±0.0005	15.6±0.9	8.0±0.6	7±1	0.89±0.01	1.4±0.1	0.644
6	(26.511)	9.7347±0.0003	23.6±0.6	12.0±0.4	---	(0.89)	-----	0.296
6	(26.511)	9.7347±0.0004	24±1	12±1	---	0.891±0.008	-----	0.311
6	(26.511)	9.7350±0.0004	19±4	10±2	6±5	(0.89)	(1.39)	0.231
6	26.5105	9.7350±0.0004	18.6±0.6	9.5±0.4	6±2	0.890±0.007	1.4±0.1	0.262
7	(27.952)	11.01±0.01	-16±2	-10.9±0.9	---	0.51±0.01	-----	1.040

TABLEAU 54. Résultats du paramétrage par la méthode des moindres carrés de l'équation (3.3) avec les données expérimentales de la constante diélectrique à 1 MHz. Les valeurs entre parenthèses sont imposées et les incertitudes sont de 1 déviation standard.

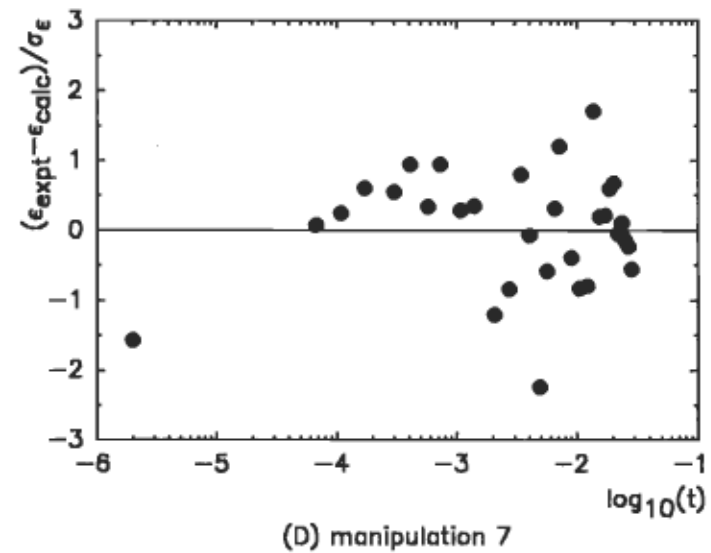
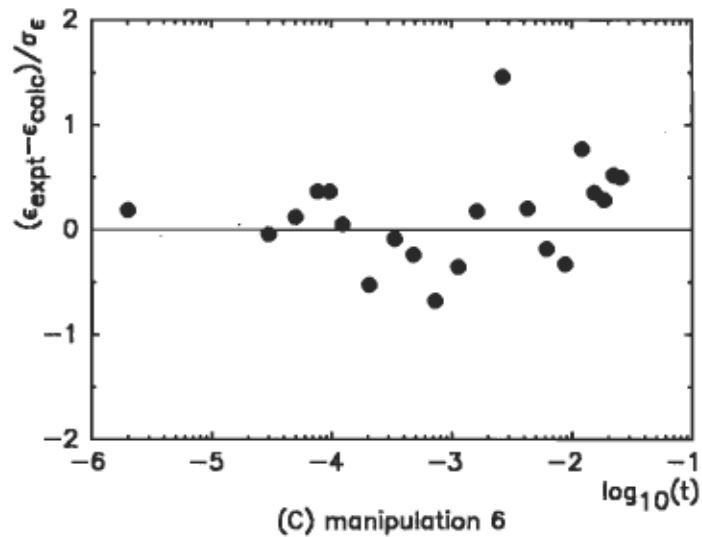
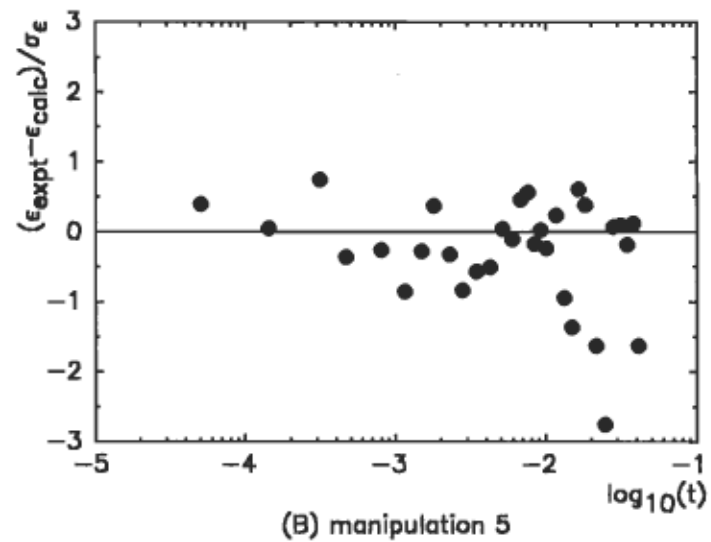
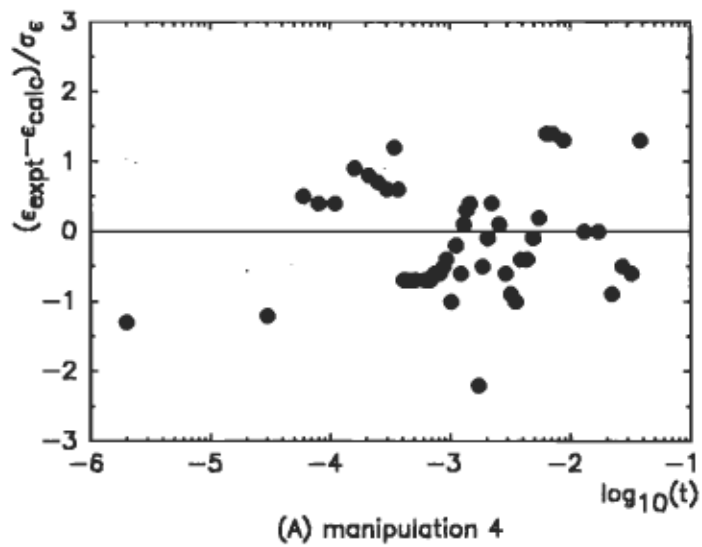


Figure 24: Graphiques semi-logarithmique de la distributions des résidus pour les meilleurs paramètres du tableau 54.

Les incertitudes sur les paramètres sont d'une déviation standard et la distribution des résidus pour le meilleur paramétrage de chaque manip est portée en graphique dans la figure 24. Les valeurs obtenues par le paramétrage libre de l'équation (3.3) se comparent très bien avec celles obtenues en fixant T_c , θ et Φ . Les valeurs obtenues $\theta=0.89\pm0.01$ et $\Phi=1.4\pm0.1$ sont en accord avec les valeurs théoriques²⁶ obtenues par le groupe de renormalisation pour $d=3$ et $n=1$, soient $\theta=0.890\pm0.003$ et $\Phi=1.40\pm0.03$.

Pour vérifier que $C_2=A_2-B_2$ dans les équations (3.1) à (3.3), autrement dit que nous avons bel et bien mesuré deux contributions au comportement critique de ϵ , nous avons tout d'abord paramétré les données expérimentales de $\rho=f(T)$ mesurées par Greer et Hocken⁴³ avec $t^*=T-T_c$. Les résultats sont énumérés dans le tableau 55.

Nous avons ensuite paramétré de nouveau nos données expérimentales de $\epsilon=f(T)$ à 1 MHz pour les manipulations 4 à 6, avec l'équation (3.3) et $t^*=T-T_c$. Les résultats sont énumérés dans le tableau 56.

Finalement, en calculant la valeur de ρ^{-1} avec les paramètres obtenus dans le tableau 55, nous avons paramétré les valeurs de $\epsilon \cdot \rho^{-1}$ des manipulations 4 à 6 avec l'équation (3.1) et $t^*=T-T_c$. Les résultats sont énumérés dans le tableau 57.

Par exemple, pour la manip 4, nous avons obtenu $B_2=0.00032\pm0.00002$, $A_2=0.0051\pm0.0004$ et $C_2=0.0048\pm0.0001$. Nous pouvons alors vérifier que $A_2-B_2=0.0048\pm0.0004$ est bel et bien égal à C_2 .

ρ_c^{-1} (cm ³ /g)	(B ₁	B ₂	B ₃)×10 ⁵	θ	Φ ($\theta+\Delta$)	χ^2
1.262607±.000002	99±5	31±4	5±1	(0.89)	(1.39)	0.857
1.262607±.000002	97±2	32±2	6±1	0.89±0.02	1.35±0.05	0.909
$\sigma_T=0.001^\circ\text{C}$			$\sigma_\rho=0.000002\text{ g/cm}^3$			

TABLEAU 55. Résultats du paramétrage par la méthode des moindres carrés de l'équation (3.2) avec les données expérimentales d'expansion thermique (Greer et Hocken⁴³) en fonction de $t^*=T-T_c$. Les valeurs entre parenthèses sont imposées et les incertitudes sont de 1 déviation standard. ($T_c=26.445^\circ\text{C}$)

Mp no	T _c (°C)	ε _c	(-C ₁	C ₂	-C ₃)×10 ⁴	θ	Φ (θ+Δ)	χ _v ²
4	(26.5348)	9.7292±0.0003	51±7	49±7	2.9±0.8	(0.89)	(1.39)	0.651
4	(26.5348)	9.7292±0.0003	51±1	48±1	3.0±0.6	0.89±0.01	1.39±0.05	0.681
5	(26.6560)	9.7262±0.0006	54±8	51±8	2.7±0.8	(0.89)	(1.39)	0.598
5	(26.6560)	9.7262±0.0006	54±3	51±3	2.8±1.0	0.89±0.02	1.38±0.09	0.645
6	(26.5105)	9.7350±0.0004	64±15	62±14	2.1±1.8	(0.89)	(1.39)	0.230
6	(26.5105)	9.7350±0.0004	64±2	62±2	2.2±1.1	0.89±0.01	1.38±0.14	0.261

TABLEAU 56. Résultats du paramétrage par la méthode des moindres carrés de l'équation (3.3) avec les données expérimentales de la constante diélectrique à 1 MHz en fonction de t^*-T-T_c . Les valeurs entre parenthèses sont imposées et les incertitudes sont de 1 déviation standard.

Mp no	T _c (°C)	$\epsilon_c \rho_c^{-1}$ (cm ³ /g)	(-A ₁	A ₂	-A ₃)×10 ⁵	θ	Φ ($\theta+\Delta$)	χ_v^2
4	(26.5348)	12.2843±0.0004	377±75	485±71	31±8	(0.89)	(1.39)	0.70
4	(26.5348)	12.2843±0.0005	409±42	507±42	31±20	0.90±0.02	1.4±0.1	0.73
5	(26.6560)	12.2807±0.0008	372±84	480±83	32±8	(0.89)	(1.39)	0.52
5	(26.6560)	12.2807±0.0007	425±30	531±30	29±14	0.90±0.02	1.40±0.09	0.56
6	(26.5105)	12.2915±0.0006	517±140	627±141	21±19	(0.89)	(1.39)	0.22
6	(26.5105)	12.2915±0.0006	543±62	655±63	22±35	0.89±0.02	1.4±0.3	0.25

TABLEAU 57. Résultats du paramétrage par la méthode des moindres carrés de l'équation (3.1) avec les données expérimentales de la constante diélectrique à 1 MHz et de l'expansion thermique calculées à partir des valeurs du tableau 55 en fonction de $t^*=T-T_c$. Les valeurs entre parenthèses sont imposées et les incertitudes sont de 1 déviation standard.

Comme mentionné dans l'article de Pépin et al.⁵², on peut comparer le comportement critique de ϵ et ρ en traçant $D_\epsilon = (\epsilon - \epsilon_c)/t$ et $D_\rho = (\rho - \rho_c)/t$ en fonction de $t = (T - T_c)/T_c$ (voir figure 25).

$$D_\epsilon = (\epsilon - \epsilon_c)/t = D_1 + D_2 \cdot t^{-\alpha} + D_3 \cdot t^{-\alpha+\Delta} \quad (3.4)$$

$$D_\rho = (\rho - \rho_c)/t = B_1 + B_2 \cdot t^{-\alpha} + B_3 \cdot t^{-\alpha+\Delta} \quad (3.5)$$

La comparaison des deux courbes près du point critique nous montre que le comportement de ϵ est opposé à celui de ρ . De plus, la comparaison entre A_2 et B_2 montre un effet intrinsèque dans ϵ , relié à dT_c/dE^2 , de 16 à 20 fois supérieur à l'effet dans ρ , relié à dT_c/dP .

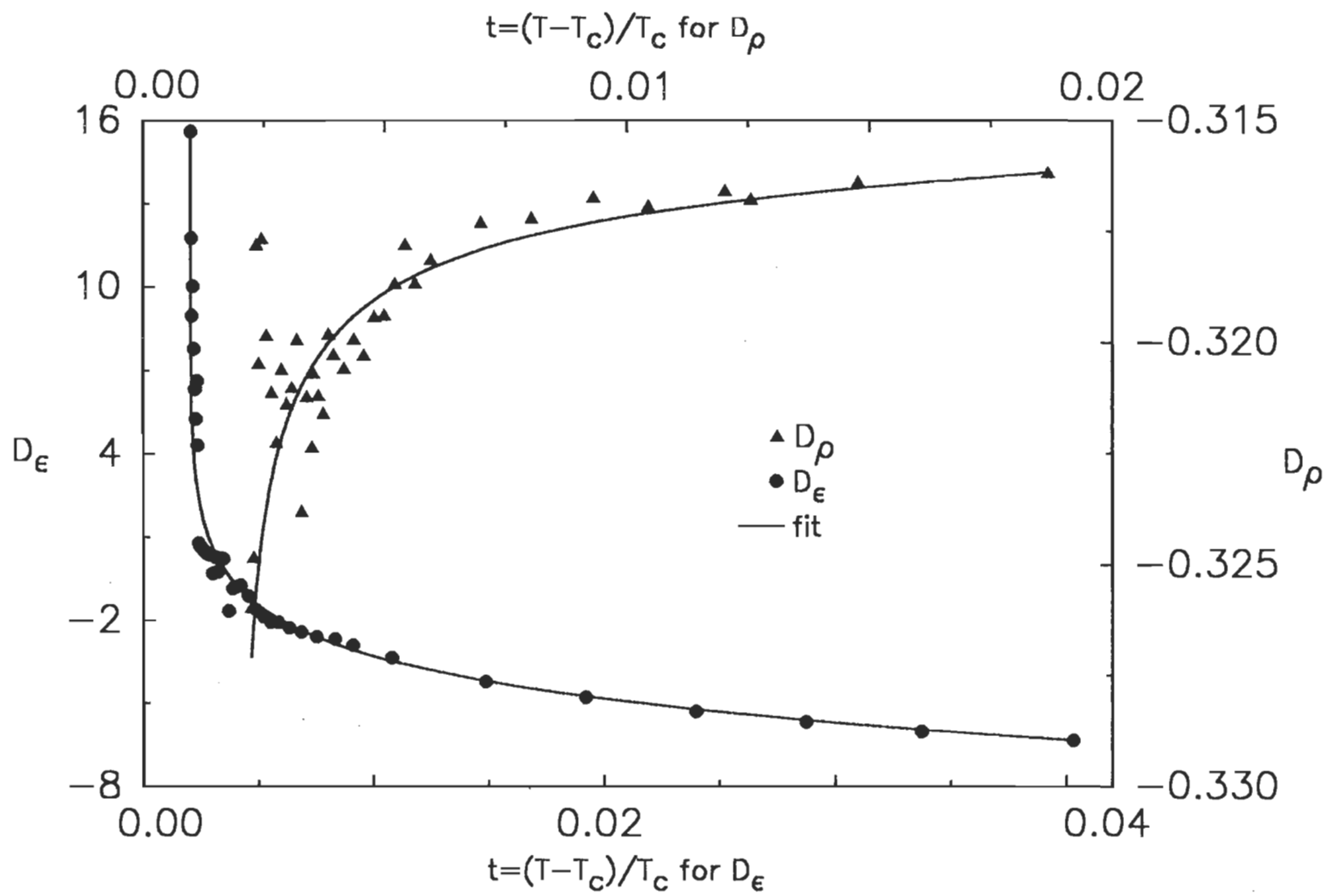
En se basant sur l'analogie avec le comportement diélectrique des microémulsion eau-dans-huile (W-O) et huile-dans-eau (O-W), Thoen et al.⁵¹ ont formulé un modèle micellaire pour la dépendance en température de $\Delta\epsilon_{MN}$ des mélanges liquides binaires suffisamment près de T_c . Cette dépendance, près de T_c , est décrite par l'équation suivante:

$$\Delta\epsilon_{MN} \approx t^{-(\nu-\beta)} \quad (3.6)$$

Pour la classe universelle $d=3$ et $n=1$ on a²⁶ $\nu=0.630 \pm 0.001$ et $\beta=0.326 \pm 0.002$, ce qui devrait nous donner une divergence de $\Delta\epsilon_{MN}$ avec un exposant critique $\nu-\beta=0.305$.

Nous avons tracé le graphique log-log de $\Delta\epsilon_{MN}$ en fonction de $t = (T - T_c)/T_c$ à la figure 26 pour la manip 4. La pente de nos données les plus près de T_c semble être en accord avec la valeur $\nu-\beta=0.305$. Les données sur $\Delta\epsilon_{MN}$ pour les manipulations 5 et 6 ne sont pas assez précises pour déterminer correctement la valeur de l'exposant.

Figure 25: Dépendance en température des quantités D_ϵ et D_ρ pour la manipulation 4.



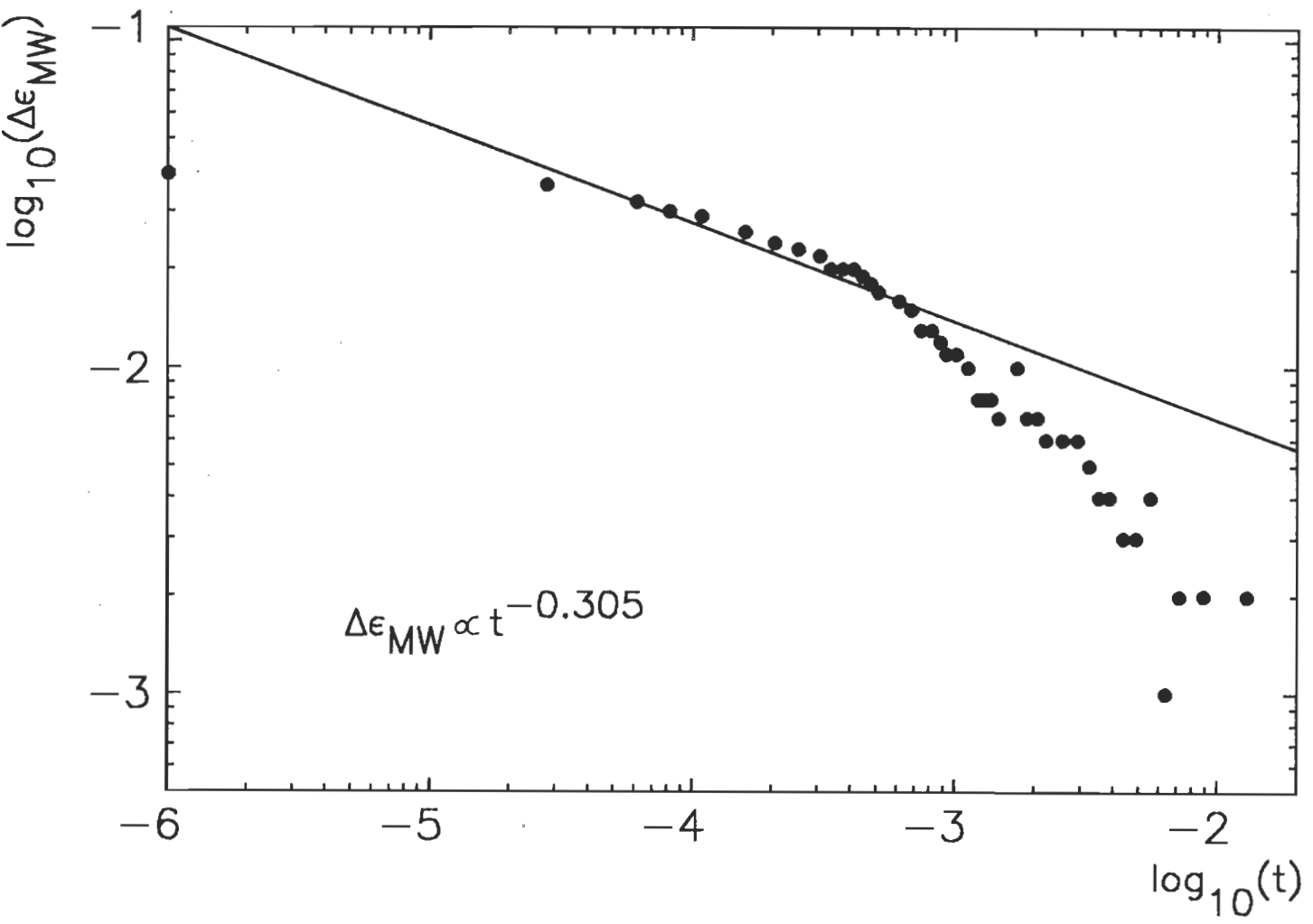


Figure 26: Graphique $\log\text{-}\log$ de $\Delta\epsilon_{MW}$ en fonction de la température réduite $t=(T-T_0)/T_0$ pour la manipulation 4. La pente de la droite représente l'exposant $\nu\text{-}\beta=0.305$.

Thoen et al.⁵¹ ont également précisé que le comportement théorique $t^{1-\alpha}$ devrait pouvoir être observé pour des valeurs de σ suffisamment grandes de façon à rendre négligeable l'effet particulier des fluctuations au point critique, typique pour une basse conductivité, et nous permettre d'observer la mobilité ionique près de T_c . Bien que le changement de σ est plutôt large près de T_c pour les manipulations 1 à 6, il ne diverge pas au point critique. Ceci est clairement visible dans les figures 27 et 28, où nous avons tracé σ en fonction de $t=(T-T_c)/T_c$ sur un graphique semi-logarithmique. Près de T_c , il y a une nette saturation de l'accroissement de σ . Cet effet, pour les systèmes critiques faiblement conducteurs, peut aussi s'expliquer sur la base du modèle micellaire avec des fluctuations critiques⁵¹.

Finalement, nous avons fait une manipulation supplémentaire, la manipulation 7, où nous avons ajouté un sel au mélange critique NE+3M, de manière à étudier le comportement critique de σ à proximité de T_c . Nous avons ajouté approximativement 5 g/l de Bu_4NHSO_4 , ce qui donne un σ à peu près 500 fois plus grand qu'avec les échantillons précédents. Nous avons paramétré l'équation (3.7) avec les données expérimentales du tableau 52 à 1 kHz.

$$\sigma = \sigma_c + S_1 \cdot t + S_2 \cdot t^\theta + S_3 \cdot t^\phi \quad (3.7)$$

Le comportement critique de $\sigma=f(T)$ est porté en graphique à la figure 29 et les résultats du paramétrage sont énumérés dans le tableau 58. On constate sans équivoque que les lois d'échelles sont respectées avec un exposant critique $\theta=0.889\pm0.006$.

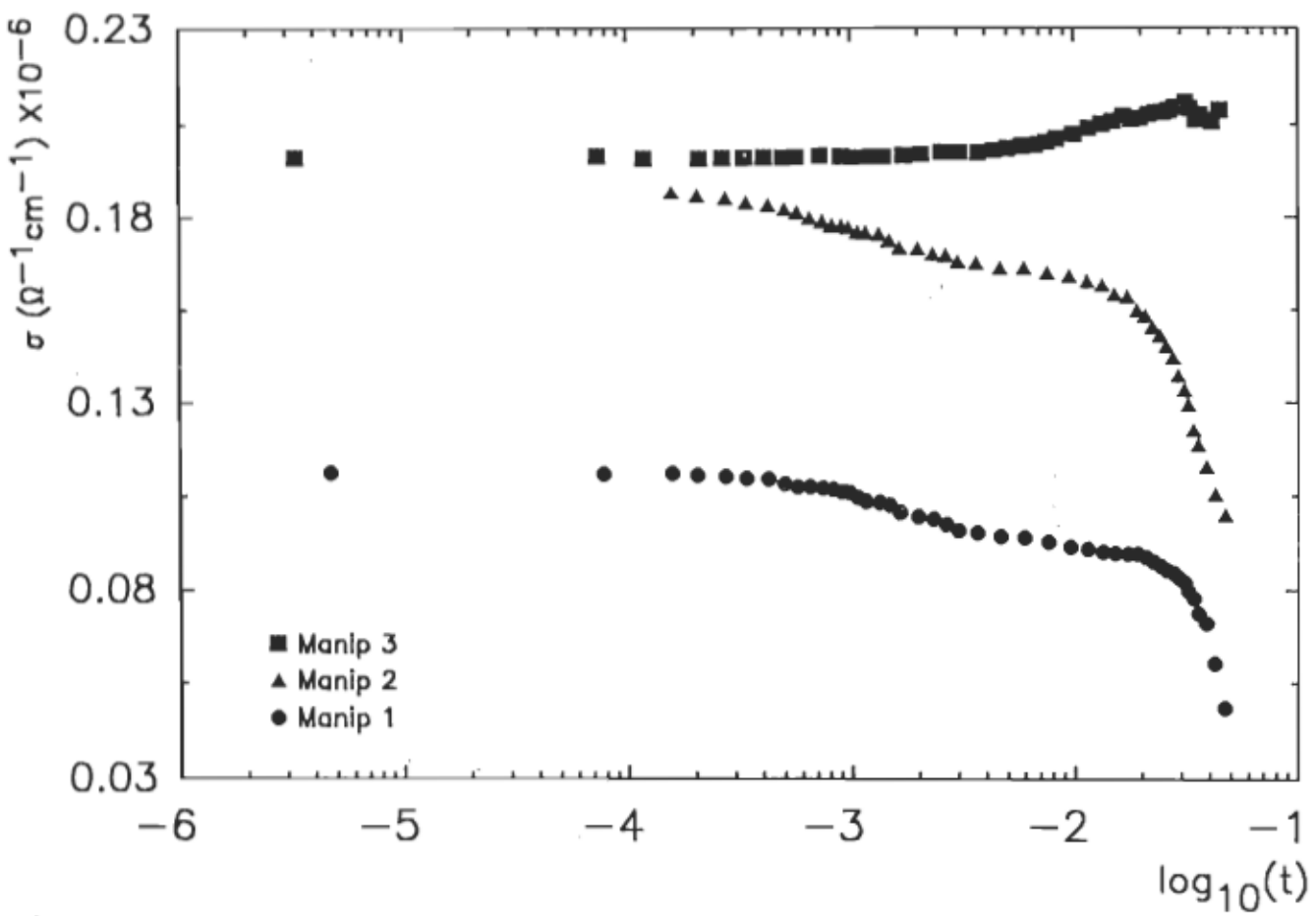
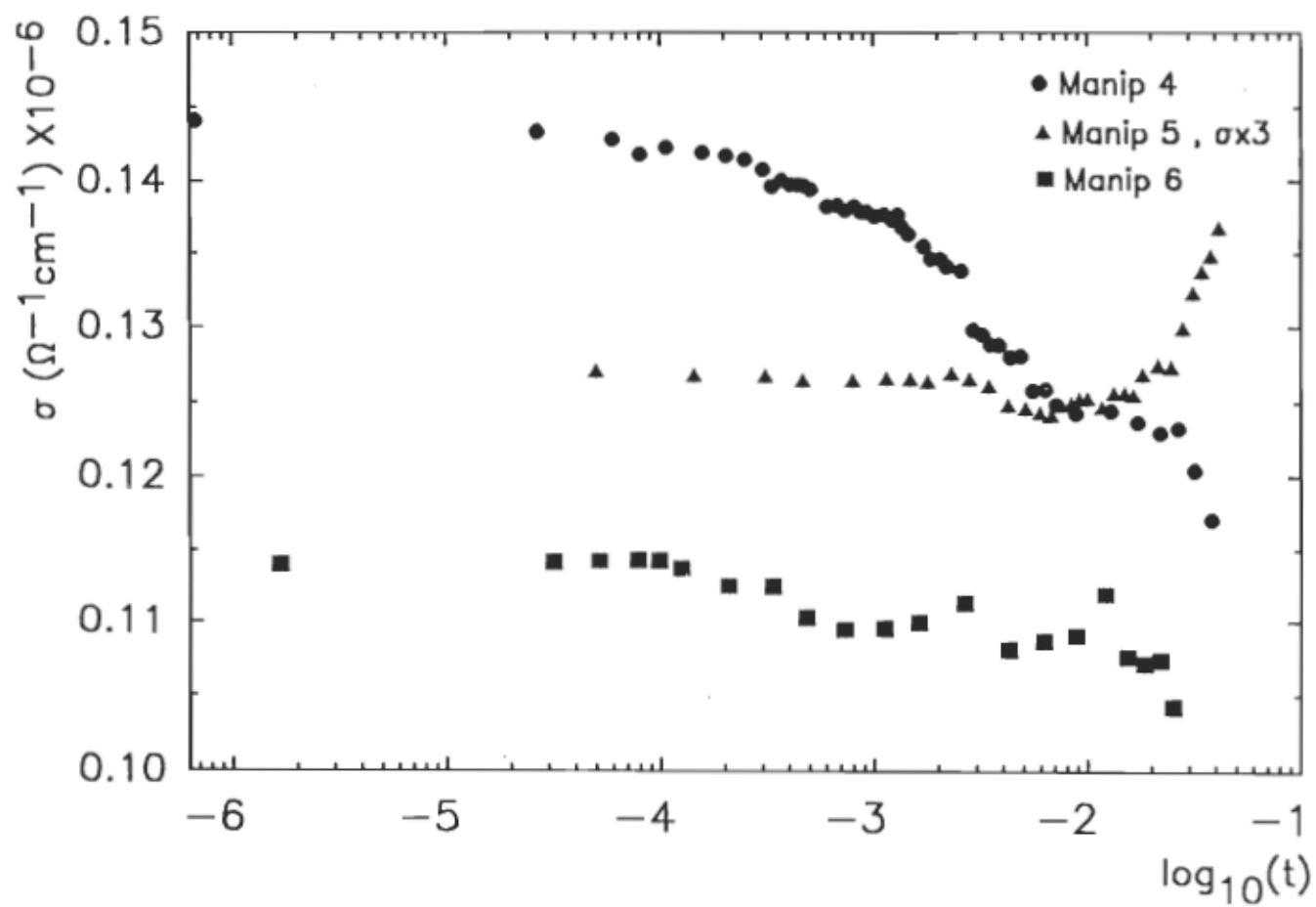


Figure 27: Graphique semi-logarithmique de la dépendance en température de la conductivité électrique près de T_c pour les manipulations 1 à 3.

Figure 28: Graphique semi-logarithmique de la dépendance en température de la conductivité électrique près de T_c pour les manipulations 4 à 6.



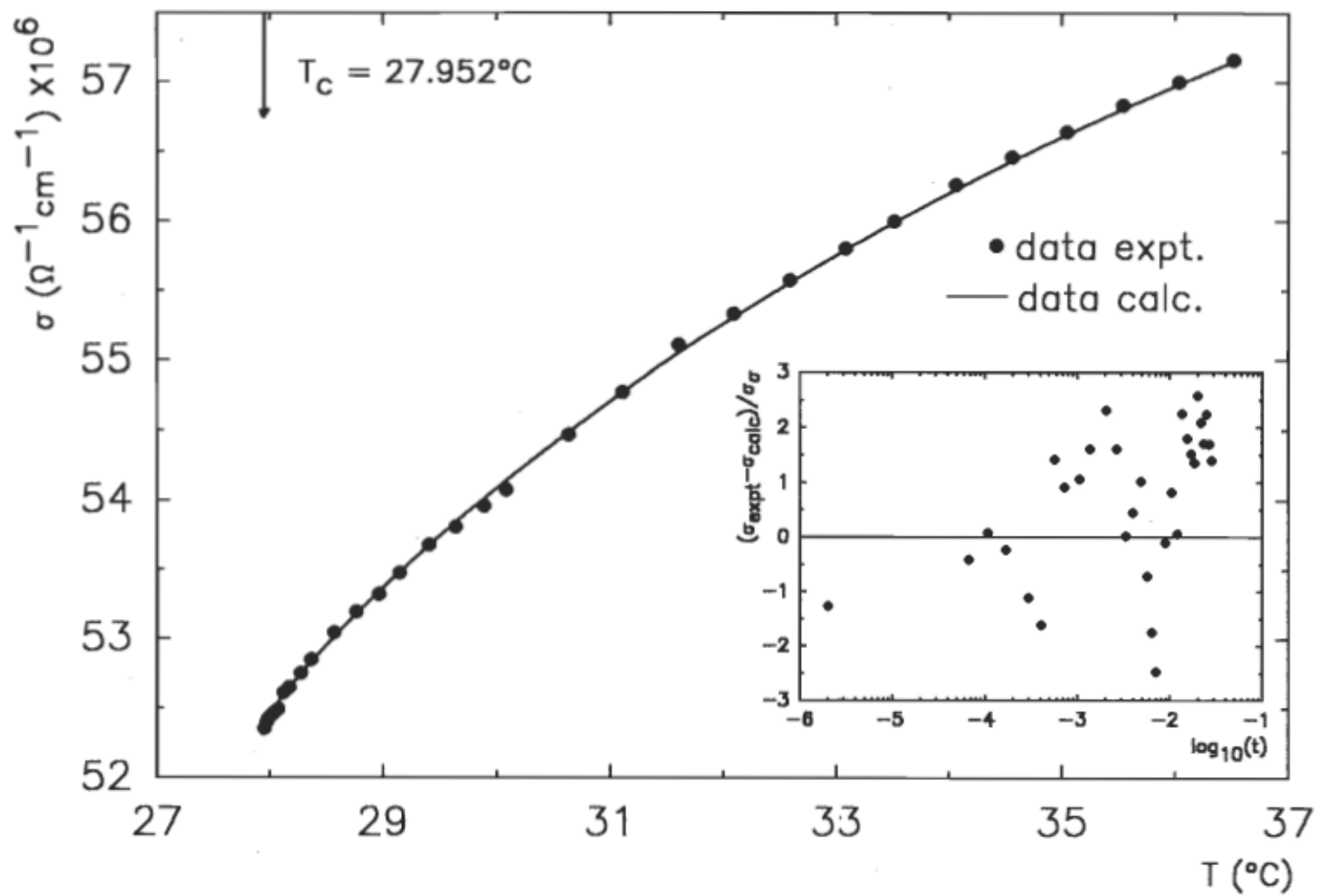
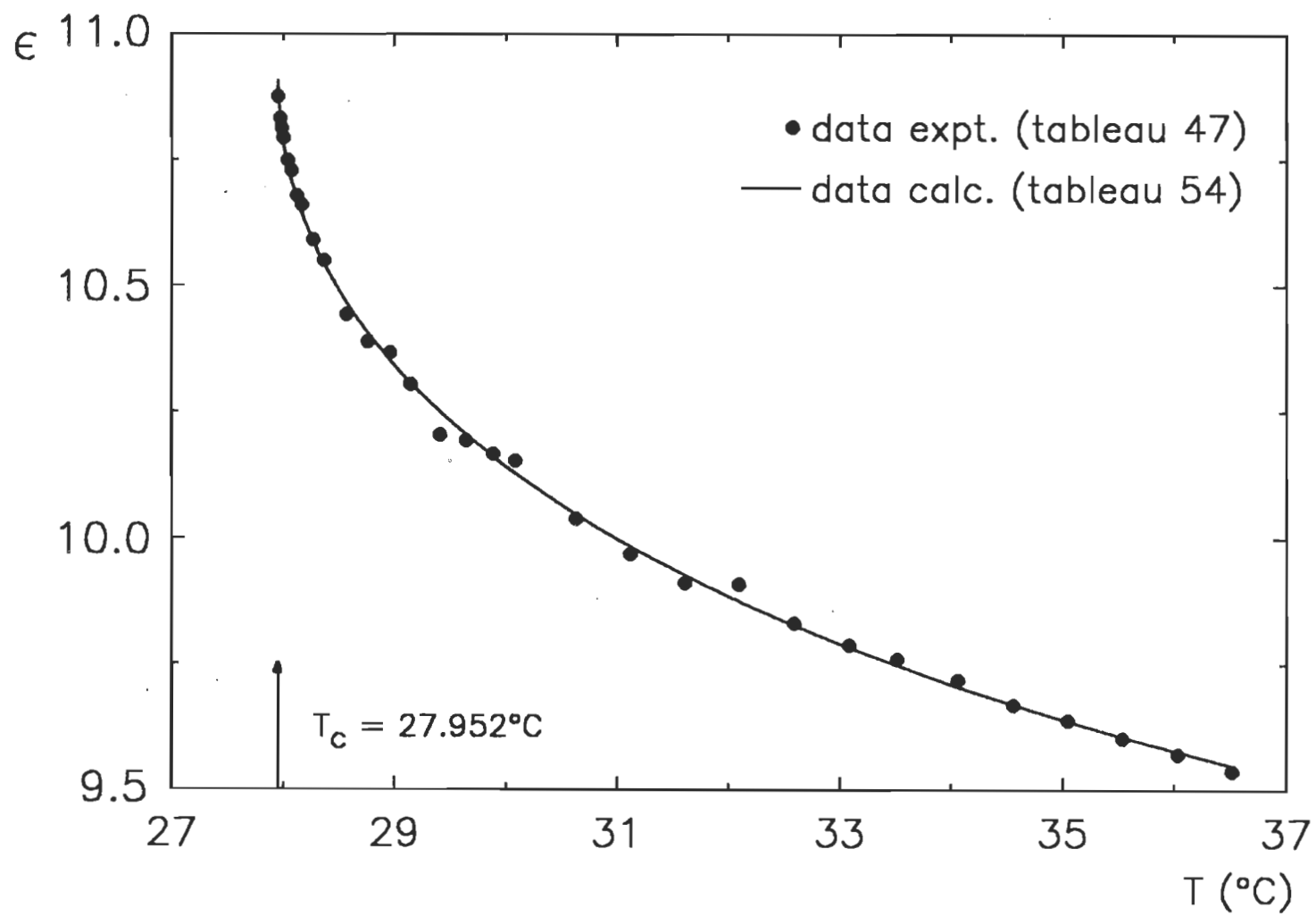


Figure 29: Dépendance en température de la conductivité électrique à 1 kHz pour le mélange critique NE-3M-Bu₄NHSO₄ près de T_c .

Figure 30: Dépendance en température de la constante diélectrique à 1 MHz pour le mélange critique NE-3M-Bu₄NHSO₄ près de T_c.



T_c (°C)	σ_c (S_1 $\mu\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$	S_2	S_3	θ	Φ ($\theta+\Delta$)	χ_v^2
(27.952)	52.258±0.009	33±3	41.3±0.7	-----	(0.65)	-----	7.990
(27.952)	52.326±0.008	-342±9	348±6	-----	(0.89)	-----	3.544
(27.952)	52.325±0.008	-286±15	297±14	-----	0.878±0.004	-----	3.836
(27.952)	52.38±0.01	149±67	102±34	-526±71	(0.89)	(1.39)	1.652
(27.952)	52.378±0.006	145±8	102±5	-522±23	0.889±0.006	1.39±0.05	1.781

TABLEAU 58. Résultats du paramétrage par la méthode des moindres carrés de l'équation (3.7) avec les données expérimentales de la conductivité électrique à 1 kHz de la manipulation 7 (tableau 52). Les valeurs entre parenthèses sont imposées et les incertitudes sont de 1 déviation standard.

La figure 30 nous montre que le phénomène de dispersion diélectrique (MW) est encore très fort même à 1 MHz. Nous nous attendions à ce résultat puisque, selon Thoen et al.⁵¹, la fréquence de relaxation du phénomène f_{MW} est directement proportionnelle à σ .

CHAPITRE 4

Conclusion

Nos mesures de ϵ et σ dans le cas du NE-3M et du NE-3M-Bu₄NHSO₄, n'ont pu être réalisées avec la précision suffisante pour mettre en évidence le comportement critique simultané de ces deux systèmes.

Dans le cas du NE-3M, les faibles valeurs de σ sont affectées par les fluctuations au point critique, masquant ainsi la mobilité des ions et ne nous permettant pas d'observer le comportement $t^{1-\alpha}$. Par contre, nous avons pu observer le comportement critique statique de ϵ à 1 MHz, comportement qui suit les lois d'échelles avec un exposant critique $\theta=0.89$.

En augmentant l'échelle de grandeur de σ par l'ajout du Bu₄NHSO₄ dans le NE-3M, nous avons pu observer le comportement critique statique de σ à 1 kHz et confirmer qu'il suit bel et bien les lois d'échelles avec $\theta=0.89$. Mais étant donné que l'effet de dispersion de Maxwell-Wagner est proportionnel à σ , f_{MW} s'est déplacé à une fréquence supérieure à 1 MHz, ne nous permettant plus d'obtenir le comportement critique statique de ϵ .

Expérimentalement, il s'avère donc très difficile de mesurer simultanément ϵ et σ . Pour avoir une bonne précision sur ϵ , à une fréquence favorable (≤ 1 MHz), f_{MW} et par conséquent σ , doivent être tous deux relativement faibles. Ceci résulte inévitablement en une perte de précision sur σ . De plus, avec un système faiblement conducteur, on doit considérer l'effet critique de $\Delta\epsilon_{MW}=f(T)$, mentionné par Thoen et al.⁵¹. A l'opposé, pour un système hautement conducteur, on obtient une

plus grande précision sur σ , mais $f_{M\omega}$ est supérieure à la fréquence limite pour obtenir des mesures précises de ϵ .

Nous concluons donc en disant qu'il serait très difficile de trouver un système où les mesures simultanées du comportement critique statique de ϵ et σ seraient possibles. Gunasekharan et al.³³ affirment avoir fait de telles mesures, mais malheureusement, ils n'ont pas publié leurs mesures expérimentales. Nous sommes donc dans l'impossibilité de comparer nos résultats avec les leurs.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹ G. Stell et J.S. Hoyer, Phys. Rev. Lett. 33, 1268 (1974).
- ² L. Mistura, J. Chem. Phys. 59, 4563 (1973).
- ³ R.B. Griffiths et J.C. Wheeler, Phys. Rev. A2, 1047 (1970).
- ⁴ D.W. Oxtoby, Phys. Rev. A15, 1251 (1977).
- ⁵ J. Goulon, J.-L. Greffe et D.W. Oxtoby, J. Chem. Phys. 70, 4742 (1979).
- ⁶ J.V. Sengers, D. Bedeaux, P. Mazur et S.C. Greer, Physica 104A, 573 (1980).
- ⁷ A. Piekara, Phys. Rev. 42, 448 (1932).
- ⁸ I. Lubezky et R. McIntosh, Can. J. Chem. 51, 545 (1973).
- ⁹ I. Lubezky et R. McIntosh, Can. J. Chem. 52, 3176 (1974).
- ¹⁰ M. Givon, I. Pelah et U. Efron, Phys. Lett. 48A, 1 (1974).
- ¹¹ M. Hollecker, J. Goulon, J.-M. Thiebaut et J.-L. Rivail, Chem. Phys. 11, 99 (1975).
- ¹² R. Halliwell, D. A. Hutchinson et R. McIntosh, Can. J. Chem. 54, 1139 (1976).
- ¹³ M. Konecki, Chem. Phys. Lett. 57, 90 (1978).
- ¹⁴ J. Thoen, R. Kindt et W. Van Dael, Phys. Lett. 76A, 445 (1980), Phys. Lett. 87A, 73 (1981).
- ¹⁵ M. Merabet et T. K. Bose, Phys. Rev. A 25, 2281 (1982).
- ¹⁶ D. T. Jacobs et S. C. Greer, Phys. Rev. A 24, 2075 (1981).
- ¹⁷ J. Balakrishnan, M. K. Gunasekaran et E. S. R. Gopal, Chem. Phys. Lett. 88, 305 (1982).
- ¹⁸ Y. Jayalaxmi, S. Guha, V. C. Vani et E. S. R. Gopal, Pramana-J. Phys. 28, 269 (1987).
- ¹⁹ K. Orzechowski, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 92, 931 (1988).

- 20 H.E. Stanley, "Introduction to phase transitions and critical phenomena", Oxford University Press, New York (1971).
- 21 F.W. Balfour, J.V. Sengers, M.R. Moldover et J.M.H. Levelt Sengers, Phys. Lett. 65A, 223 (1978).
- 22 A.L. Levelt Sengers, R. Hocken et J.V. Sengers, Phys. Today 30, 42 (1977).
- 23 K.G. Wilson, Phys. Rev. B4, 3174 (1971).
- 24 F.J. Wegner, Phys. Rev. B5, 4529 (1972).
- 25 M. Ley-Koo, thèse intitulée "Consequences of the renormalization group for the thermodynamics of fluids near the critical point", Temple University, Philadelphia, PA (1976).
- 26 J.V. Sengers and J.M.H. Levelt Sengers, Ann. Rev. Phys. Chem. 37, 189 (1986).
- 27 G.P. Furrow et S.C. Greer, J. Chem. Phys. 79, 3474 (1983).
- 28 A. Stein et G. F. Allen, J. Chem. Phys. 59, 6079 (1973).
- 29 D. Jasnow, W.I. Goldburg et J.S. Semura, Phys. Rev. A9, 355 (1974).
- 30 C.-H. Shaw et W.I. Goldburg, J. Chem. Phys. 65, 4906 (1976).
- 31 J. Ramakrishnan, N. Nagarajan, A. Kumar, E.S.R. Gopal, P. Chandrasekhar et G. Ananthakrishna, J. Chem. Phys. 68, 4098 (1978).
- 32 M.E. Fisher et J.S. Langer, Phys. Rev. Lett. 20, 665 (1968).
- 33 E.M. Anderson et S.C. Greer, Phys. Rev. A30, 3129 (1984).
- 34 M. Gitterman, Phys. Rev. A28, 358 (1983).
- 35 J. C. Maxwell, Electricity and Magnetism, Vol. 1 (Claredon, Oxford, 1892).
- 36 C. J. F. Böttcher, Theory of Electric Polarization, Vol. 1 (Elsevier Scientific Publishing Company, 1973).
- 37 K.W. Wagner, Arch. Elektrotech. 2, 371 (1914).

- ³⁸ C.J.F. Böttcher, Rec. Trav. Chim. 64, 47 (1945).
- ³⁹ S.C. Greer, Phys. Rev. A14, 1770 (1976).
- ⁴⁰ S. C. Greer, T. E. Block et C. M. Knobler, Phys. Rev. Lett. 34, 250 (1975).
- ⁴¹ R. H. Cole, notes de cours.
- ⁴² A. M. Wims, D. McIntyre et F. Hynne, J. Chem. Phys. 50, 616 (1969).
- ⁴³ S. C. Greer et R. Hocken, J. Chem. Phys. 63, 5067 (1975).
- ⁴⁴ J. Reeder, T. E. Block et C. M. Knobler, J. Chem. Thermodynamics 8, 133 (1976).
- ⁴⁵ R. F. Chang, H. Burstyn et J. V. Sengers, Phys. Rev. A 19, 866 (1979).
- ⁴⁶ D. Beysens et R. Tufeu, Rev. Phys. Appl. 14, 907 (1979).
- ⁴⁷ E. A. Clerke, J. V. Sengers, R. A. Ferrell et J. K. Bhattacharjee, Phys. Rev. A 27, 2140 (1983).
- ⁴⁸ G. Sanchez, M. Meichle et C. W. Garland, Phys. Rev. A 28, 1647 (1983).
- ⁴⁹ H. C. Burstyn et J. V. Sengers, Phys. Rev. A 25, 448 (1982) et Phys. Rev. A 27, 1071 (1983).
- ⁵⁰ C. Pépin, Résultats non-publiés.
- ⁵¹ J. Thoen, R. Kindt, W. Van Dael, M. Merabet et T. K. Bose, Physica A 156, 92 (1989) et références incluses.
- ⁵² C. Pépin, T. K. Bose et J. Thoen, Phys. Rev. Lett. 60, 2507 (1988).
- ⁵³ M. K. Gunasekharan, S. Guha, V. Vani et E. S. R. Gopal, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 89, 1278 (1985).
- ⁵⁴ P. R. Bevington, Data Reduction And Error Analysis For The Physical Sciences, McGraw Hill, New York 1969.
- ⁵⁵ D. W. Marquardt, J. Soc. Indust. Appl. Math. 11, 431 (1963).

No	T (°C) ± 0.001	ϵ ± 0.001	σ ($\mu\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) ± 0.001
1	40.414	9.100	0.056
2	38.999	9.136	0.060
3	37.971	9.164	0.072
4	37.028	9.190	0.074
5	36.531	9.202	0.079
6	35.990	9.217	0.080
7	35.614	9.225	0.083
8	35.036	9.241	0.084
9	34.610	9.247	0.086
10	34.066	9.261	0.086
11	33.573	9.273	0.087
12	33.079	9.284	0.088
13	32.578	9.296	0.089
14	32.088	9.309	0.090
15	31.549	9.322	0.090
16	30.915	9.335	0.090
17	30.385	9.347	0.091
18	29.812	9.364	0.091
19	29.244	9.375	0.092
20	28.666	9.385	0.093
21	28.181	9.393	0.094
22	27.787	9.399	0.095
23	27.487	9.403	0.096
24	27.302	9.405	0.096
25	27.194	9.406	0.098
26	27.097	9.407	0.100
27	26.998	9.408	0.100
28	26.898	9.407	0.101
29	26.846	9.408	0.103
30	26.801	9.409	0.104
31	26.751	9.409	0.104

TABLEAU 1. (manipulation no 1) Valeurs expérimentales de la constante diélectrique à 100 kHz et de la conductivité électrique à 1 kHz en fonction de la température pour le système NE-3M en phase homogène.

No	T (°C) ± 0.001	ϵ ± 0.001	σ ($\mu\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) ± 0.001
1	39.992	9.113	0.100
2	38.915	9.138	0.106
3	38.223	9.155	0.113
4	37.517	9.174	0.119
5	37.031	9.187	0.122
6	36.529	9.199	0.130
7	36.036	9.212	0.134
8	35.730	9.219	0.137
9	35.048	9.236	0.142
10	34.550	9.246	0.145
11	34.061	9.258	0.148
12	33.570	9.270	0.150
13	33.082	9.282	0.154
14	32.597	9.294	0.155
15	32.116	9.304	0.159
16	31.613	9.316	0.159
17	31.129	9.326	0.162
18	30.626	9.337	0.163
19	30.139	9.347	0.164
20	29.645	9.363	0.165
21	29.155	9.372	0.167
22	28.663	9.382	0.167
23	28.188	9.390	0.168
24	27.925	9.395	0.168
25	27.683	9.398	0.170
26	27.433	9.402	0.171
27	27.199	9.406	0.172
28	27.091	9.407	0.172
29	26.990	9.409	0.175

TABLEAU 2. (manipulation no 2) Valeurs expérimentales de la constante diélectrique à 100 kHz et de la conductivité électrique à 1 kHz en fonction de la température pour le système NE-3M en phase homogène.

No	T (°C) ± 0.001	ϵ ± 0.001	σ ($\mu\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) ± 0.001
1	39.981	9.104	0.209
2	39.007	9.129	0.206
3	38.222	9.150	0.206
4	37.517	9.170	0.208
5	37.026	9.183	0.206
6	36.529	9.196	0.209
7	36.035	9.209	0.210
8	35.536	9.222	0.209
9	35.046	9.235	0.209
10	34.561	9.245	0.208
11	34.062	9.257	0.208
12	33.577	9.269	0.208
13	33.080	9.281	0.207
14	32.547	9.294	0.207
15	32.014	9.306	0.206
16	31.617	9.314	0.207
17	31.109	9.326	0.206
18	30.628	9.337	0.205
19	30.131	9.348	0.204
20	29.636	9.364	0.202
21	29.153	9.374	0.201
22	28.915	9.378	0.200
23	28.662	9.383	0.200
24	28.415	9.387	0.199
25	28.174	9.391	0.199
26	27.971	9.395	0.198
27	27.776	9.398	0.197
28	27.585	9.401	0.198
29	27.433	9.403	0.198

TABLEAU 3. (manipulation no 3) Valeurs expérimentales de la constante diélectrique à 100 kHz et de la conductivité électrique à 1 kHz en fonction de la température pour le système NE-3M en phase homogène.

No	T (°C) ± 0.001	ϵ ± 0.001	σ ($\mu\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) ± 0.001
1	38.017	9.486	0.111
2	36.052	9.538	0.115
3	34.547	9.578	0.117
4	33.123	9.613	0.117
5	31.689	9.647	0.119
6	30.389	9.675	0.119
7	29.171	9.700	0.119
8	28.667	9.709	0.120
9	28.430	9.712	0.121
10	28.189	9.715	0.120
11	27.993	9.717	0.123
12	27.838	9.719	0.123
13	27.689	9.721	0.124
14	27.591	9.722	0.124
15	27.499	9.723	0.125
16	27.406	9.724	0.126
17	27.300	9.726	0.129
18	27.197	9.728	0.130
19	27.150	9.728	0.130
20	27.094	9.728	0.130
21	27.048	9.726	0.130
22	26.972	9.730	0.132
23	26.944	9.730	0.133
24	26.922	9.730	0.133
25	26.900	9.729	0.133
26	26.870	9.730	0.134
27	26.838	9.729	0.134
28	26.812	9.730	0.134
29	26.797	9.730	0.134
30	26.778	9.730	0.134
31	26.756	9.730	0.134
32	26.738	9.730	0.135
33	26.717	9.730	0.134
34	26.687	9.730	0.136
35	26.677	9.730	0.136
36	26.667	9.730	0.136
37	26.657	9.730	0.136
38	26.646	9.731	0.137
39	26.635	9.731	0.137
40	26.626	9.731	0.138
41	26.610	9.731	0.139
42	26.596	9.731	0.139
43	26.582	9.731	0.139
44	26.567	9.730	0.140
45	26.559	9.730	0.140
46	26.553	9.730	0.141
47	26.543	9.728	0.140
48	26.535	9.728	0.141

TABEAU 4. (manipulation no 4) Valeurs expérimentales de la constante diélectrique et de la conductivité électrique à 1 MHz en fonction de la température pour le système NE-3M en phase homogène.

No	T (°C) ± 0.001	ϵ ± 0.001	σ ($\mu\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) ± 0.001
1	38.017	9.486	0.114
2	36.052	9.538	0.117
3	34.547	9.577	0.120
4	33.123	9.612	0.120
5	31.689	9.646	0.120
6	30.389	9.674	0.121
7	29.171	9.698	0.121
8	28.667	9.708	0.122
9	28.430	9.712	0.123
10	28.189	9.714	0.123
11	27.993	9.717	0.125
12	27.838	9.719	0.125
13	27.689	9.721	0.126
14	27.591	9.722	0.126
15	27.499	9.723	0.127
16	27.406	9.724	0.128
17	27.300	9.726	0.132
18	27.197	9.728	0.132
19	27.150	9.728	0.133
20	27.094	9.728	0.133
21	27.048	9.724	0.133
22	26.972	9.730	0.134
23	26.944	9.730	0.135
24	26.922	9.730	0.135
25	26.900	9.730	0.135
26	26.870	9.730	0.135
27	26.838	9.730	0.136
28	26.812	9.730	0.136
29	26.797	9.730	0.136
30	26.778	9.730	0.137
31	26.756	9.730	0.137
32	26.738	9.730	0.137
33	26.717	9.730	0.137
34	26.687	9.731	0.138
35	26.677	9.731	0.138
36	26.667	9.731	0.138
37	26.657	9.731	0.138
38	26.646	9.732	0.139
39	26.635	9.732	0.138
40	26.626	9.731	0.139
41	26.610	9.732	0.141
42	26.596	9.732	0.141
43	26.582	9.732	0.141
44	26.567	9.732	0.142
45	26.559	9.731	0.141
46	26.553	9.731	0.142
47	26.543	9.728	0.143
48	26.535	9.728	0.143

TABLEAU 5. (manipulation no 4) Valeurs expérimentales de la constante diélectrique et de la conductivité électrique à 640 kHz en fonction de la température pour le système NE-3M en phase homogène.

No	T (°C) ± 0.001	ϵ ± 0.001	σ ($\mu\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) ± 0.001
1	38.017	9.487	0.115
2	36.052	9.538	0.119
3	34.547	9.578	0.121
4	33.123	9.613	0.121
5	31.689	9.647	0.122
6	30.389	9.676	0.123
7	29.171	9.699	0.123
8	28.667	9.709	0.123
9	28.430	9.712	0.124
10	28.189	9.716	0.124
11	27.993	9.718	0.126
12	27.838	9.721	0.126
13	27.689	9.722	0.127
14	27.591	9.723	0.128
15	27.499	9.724	0.128
16	27.406	9.725	0.128
17	27.300	9.728	0.133
18	27.197	9.729	0.133
19	27.150	9.730	0.134
20	27.094	9.730	0.134
21	27.048	9.726	0.135
22	26.972	9.731	0.135
23	26.944	9.731	0.136
24	26.922	9.731	0.137
25	26.900	9.731	0.137
26	26.870	9.731	0.137
27	26.838	9.731	0.137
28	26.812	9.732	0.137
29	26.797	9.732	0.137
30	26.778	9.732	0.137
31	26.756	9.733	0.137
32	26.738	9.733	0.138
33	26.717	9.733	0.138
34	26.687	9.733	0.139
35	26.677	9.733	0.139
36	26.667	9.733	0.139
37	26.657	9.733	0.139
38	26.646	9.734	0.139
39	26.635	9.735	0.139
40	26.626	9.735	0.141
41	26.610	9.735	0.141
42	26.596	9.735	0.142
43	26.582	9.735	0.142
44	26.567	9.735	0.142
45	26.559	9.735	0.142
46	26.553	9.735	0.143
47	26.543	9.732	0.143
48	26.535	9.731	0.144

TABLEAU 6. (manipulation no 4) Valeurs expérimentales de la constante diélectrique et de la conductivité électrique à 400 kHz en fonction de la température pour le système NE-3M en phase homogène.

No	T (°C) ± 0.001	ϵ ± 0.001	σ ($\mu\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) ± 0.001
1	38.017	9.488	0.116
2	36.052	9.540	0.119
3	34.547	9.579	0.122
4	33.123	9.615	0.122
5	31.689	9.648	0.123
6	30.389	9.677	0.123
7	29.171	9.701	0.124
8	28.667	9.710	0.124
9	28.430	9.714	0.125
10	28.189	9.717	0.125
11	27.993	9.719	0.127
12	27.838	9.722	0.127
13	27.689	9.724	0.128
14	27.591	9.725	0.128
15	27.499	9.726	0.129
16	27.406	9.727	0.129
17	27.300	9.730	0.133
18	27.197	9.731	0.134
19	27.150	9.731	0.134
20	27.094	9.731	0.134
21	27.048	9.727	0.135
22	26.972	9.733	0.136
23	26.944	9.733	0.137
24	26.922	9.734	0.137
25	26.900	9.734	0.137
26	26.870	9.734	0.137
27	26.838	9.734	0.137
28	26.812	9.735	0.138
29	26.797	9.735	0.138
30	26.778	9.735	0.138
31	26.756	9.735	0.138
32	26.738	9.735	0.138
33	26.717	9.735	0.138
34	26.687	9.737	0.139
35	26.677	9.736	0.139
36	26.667	9.736	0.139
37	26.657	9.736	0.139
38	26.646	9.738	0.140
39	26.635	9.738	0.139
40	26.626	9.738	0.141
41	26.610	9.738	0.142
42	26.596	9.738	0.142
43	26.582	9.738	0.142
44	26.567	9.738	0.143
45	26.559	9.739	0.142
46	26.553	9.739	0.143
47	26.543	9.735	0.144
48	26.535	9.735	0.144

TABLEAU 7. (manipulation no 4) Valeurs expérimentales de la constante diélectrique et de la conductivité électrique à 250 kHz en fonction de la température pour le système NE-3M en phase homogène.

No	T (°C) ± 0.001	ϵ ± 0.001	σ ($\mu\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) ± 0.001
1	38.017	9.490	0.116
2	36.052	9.541	0.120
3	34.547	9.581	0.123
4	33.123	9.617	0.123
5	31.689	9.650	0.123
6	30.389	9.679	0.124
7	29.171	9.703	0.124
8	28.667	9.712	0.125
9	28.430	9.716	0.126
10	28.189	9.719	0.125
11	27.993	9.723	0.128
12	27.838	9.724	0.128
13	27.689	9.726	0.129
14	27.591	9.728	0.129
15	27.499	9.728	0.129
16	27.406	9.730	0.129
17	27.300	9.731	0.133
18	27.197	9.733	0.134
19	27.150	9.733	0.134
20	27.094	9.734	0.134
21	27.048	9.732	0.136
22	26.972	9.736	0.137
23	26.944	9.737	0.137
24	26.922	9.737	0.138
25	26.900	9.737	0.137
26	26.870	9.737	0.138
27	26.838	9.737	0.138
28	26.812	9.738	0.138
29	26.797	9.737	0.138
30	26.778	9.738	0.138
31	26.756	9.738	0.138
32	26.738	9.738	0.138
33	26.717	9.738	0.138
34	26.687	9.740	0.139
35	26.677	9.740	0.140
36	26.667	9.740	0.140
37	26.657	9.740	0.140
38	26.646	9.742	0.140
39	26.635	9.742	0.140
40	26.626	9.742	0.141
41	26.610	9.742	0.142
42	26.596	9.743	0.142
43	26.582	9.743	0.142
44	26.567	9.743	0.143
45	26.559	9.743	0.142
46	26.553	9.744	0.143
47	26.543	9.744	0.144
48	26.535	9.744	0.145

TABLEAU 8. (manipulation no 4) Valeurs expérimentales de la constante diélectrique et de la conductivité électrique à 160 kHz en fonction de la température pour le système NE-3M en phase homogène.

No	T (°C) ± 0.001	ϵ ± 0.001	σ ($\mu\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) ± 0.001
1	38.017	9.476	0.121
2	36.052	9.526	0.124
3	34.547	9.570	0.128
4	33.123	9.604	0.127
5	31.689	9.639	0.128
6	30.389	9.667	0.129
7	29.171	9.692	0.128
8	28.667	9.701	0.129
9	28.430	9.704	0.130
10	28.189	9.709	0.130
11	27.993	9.712	0.132
12	27.838	9.714	0.132
13	27.689	9.716	0.133
14	27.591	9.717	0.133
15	27.499	9.718	0.134
16	27.406	9.719	0.134
17	27.300	9.719	0.139
18	27.197	9.719	0.139
19	27.150	9.724	0.139
20	27.094	9.724	0.139
21	27.048		
22	26.972	9.725	0.141
23	26.944	9.725	0.141
24	26.922	9.725	0.142
25	26.900	9.725	0.142
26	26.870	9.726	0.142
27	26.838	9.726	0.142
28	26.812	9.727	0.143
29	26.797	9.727	0.143
30	26.778	9.728	0.143
31	26.756	9.728	0.143
32	26.738	9.729	0.143
33	26.717	9.729	0.143
34	26.687	9.729	0.144
35	26.677	9.730	0.145
36	26.667	9.731	0.145
37	26.657	9.731	0.145
38	26.646	9.730	0.145
39	26.635	9.731	0.144
40	26.626	9.731	0.146
41	26.610	9.732	0.147
42	26.596	9.732	0.147
43	26.582	9.733	0.147
44	26.567	9.733	0.147
45	26.559	9.734	0.147
46	26.553	9.734	0.148
47	26.543	9.735	0.148
48	26.535	9.736	0.149

TABEAU 9. (manipulation no 4) Valeurs expérimentales de la constante diélectrique et de la conductivité électrique à 100 kHz en fonction de la température pour le système NE-3M en phase homogène.

No	T (°C) ± 0.001	ϵ ± 0.001	σ ($\mu\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) ± 0.001
1	38.017	9.483	0.119
2	36.052	9.535	0.122
3	34.547	9.575	0.125
4	33.123	9.610	0.125
5	31.689	9.645	0.126
6	30.389	9.673	0.126
7	29.171	9.697	0.126
8	28.667	9.707	0.127
9	28.430	9.711	0.128
10	28.189	9.714	0.128
11	27.993	9.717	0.130
12	27.838	9.719	0.130
13	27.689	9.722	0.131
14	27.591	9.722	0.131
15	27.499	9.724	0.131
16	27.406	9.725	0.132
17	27.300	9.727	0.136
18	27.197	9.728	0.137
19	27.150	9.729	0.137
20	27.094	9.730	0.137
21	27.048	9.728	0.138
22	26.972	9.731	0.138
23	26.944	9.731	0.139
24	26.922	9.732	0.140
25	26.900	9.732	0.139
26	26.870	9.732	0.140
27	26.838	9.733	0.140
28	26.812	9.733	0.140
29	26.797	9.733	0.140
30	26.778	9.734	0.140
31	26.756	9.735	0.141
32	26.738	9.735	0.140
33	26.717	9.735	0.140
34	26.687	9.736	0.142
35	26.677	9.736	0.142
36	26.667	9.737	0.142
37	26.657	9.737	0.142
38	26.646	9.738	0.142
39	26.635	9.739	0.142
40	26.626	9.740	0.143
41	26.610	9.741	0.144
42	26.596	9.741	0.144
43	26.582	9.742	0.144
44	26.567	9.742	0.143
45	26.559	9.742	0.144
46	26.553	9.743	0.145
47	26.543	9.745	0.146
48	26.535	9.745	0.146

TABLEAU 10. (manipulation no 4) Valeurs expérimentales de la constante diélectrique et de la conductivité électrique à 62.5 kHz en fonction de la température pour le système NE-3M en phase homogène.

No	T (°C) ± 0.001	ϵ ± 0.001	σ ($\mu\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) ± 0.001
1	38.017	9.488	0.118
2	36.052	9.540	0.121
3	34.547	9.580	0.124
4	33.123	9.616	0.124
5	31.689	9.650	0.125
6	30.389	9.678	0.125
7	29.171	9.703	0.125
8	28.667	9.712	0.126
9	28.430	9.715	0.127
10	28.189	9.719	0.127
11	27.993	9.722	0.129
12	27.838	9.724	0.129
13	27.689	9.726	0.130
14	27.591	9.727	0.130
15	27.499	9.728	0.130
16	27.406	9.729	0.131
17	27.300	9.732	0.135
18	27.197	9.733	0.136
19	27.150	9.734	0.136
20	27.094	9.734	0.135
21	27.048	9.735	0.136
22	26.972	9.736	0.137
23	26.944	9.736	0.138
24	26.922	9.737	0.139
25	26.900	9.737	0.138
26	26.870	9.737	0.139
27	26.838	9.738	0.139
28	26.812	9.739	0.139
29	26.797	9.739	0.139
30	26.778	9.739	0.139
31	26.756	9.740	0.139
32	26.738	9.740	0.139
33	26.717	9.741	0.139
34	26.687	9.742	0.140
35	26.677	9.742	0.141
36	26.667	9.742	0.141
37	26.657	9.743	0.141
38	26.646	9.744	0.141
39	26.635	9.744	0.141
40	26.626	9.745	0.142
41	26.610	9.746	0.143
42	26.596	9.746	0.143
43	26.582	9.747	0.143
44	26.567	9.748	0.143
45	26.559	9.749	0.143
46	26.553	9.750	0.144
47	26.543	9.751	0.144
48	26.535	9.752	0.145

TABLEAU 11. (manipulation no 4) Valeurs expérimentales de la constante diélectrique et de la conductivité électrique à 40.0 kHz en fonction de la température pour le système NE-3M en phase homogène.

No	T (°C) ± 0.001	ϵ ± 0.001	σ ($\mu\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) ± 0.001
1	38.017	9.492	0.117
2	36.052	9.544	0.121
3	34.547	9.584	0.124
4	33.123	9.619	0.123
5	31.689	9.652	0.124
6	30.389	9.681	0.125
7	29.171	9.706	0.124
8	28.667	9.715	0.125
9	28.430	9.718	0.126
10	28.189	9.722	0.126
11	27.993	9.725	0.128
12	27.838	9.727	0.128
13	27.689	9.729	0.129
14	27.591	9.730	0.129
15	27.499	9.731	0.130
16	27.406	9.732	0.130
17	27.300	9.735	0.134
18	27.197	9.736	0.134
19	27.150	9.737	0.135
20	27.094	9.738	0.135
21	27.048	9.738	0.136
22	26.972	9.740	0.137
23	26.944	9.740	0.137
24	26.922	9.740	0.138
25	26.900	9.740	0.138
26	26.870	9.740	0.138
27	26.838	9.741	0.138
28	26.812	9.742	0.138
29	26.797	9.742	0.138
30	26.778	9.743	0.139
31	26.756	9.743	0.138
32	26.738	9.744	0.139
33	26.717	9.744	0.139
34	26.687	9.745	0.140
35	26.677	9.746	0.140
36	26.667	9.746	0.140
37	26.657	9.747	0.140
38	26.646	9.748	0.140
39	26.635	9.749	0.140
40	26.626	9.749	0.141
41	26.610	9.750	0.142
42	26.596	9.750	0.142
43	26.582	9.752	0.142
44	26.567	9.752	0.143
45	26.559	9.753	0.142
46	26.553	9.754	0.143
47	26.543	9.755	0.144
48	26.535	9.756	0.145

TABLEAU 12. (manipulation no 4) Valeurs expérimentales de la constante diélectrique et de la conductivité électrique à 25.0 kHz en fonction de la température pour le système NE-3M en phase homogène.

No	T (°C) ± 0.001	ϵ ± 0.001	σ ($\mu\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) ± 0.001
1	38.017	9.498	0.117
2	36.052	9.550	0.121
3	34.547	9.590	0.123
4	33.123	9.625	0.123
5	31.689	9.659	0.124
6	30.389	9.686	0.125
7	29.171	9.712	0.124
8	28.667	9.721	0.125
9	28.430	9.724	0.126
10	28.189	9.728	0.126
11	27.993	9.731	0.128
12	27.838	9.733	0.128
13	27.689	9.735	0.129
14	27.591	9.736	0.129
15	27.499	9.738	0.130
16	27.406	9.739	0.130
17	27.300	9.741	0.134
18	27.197	9.743	0.134
19	27.150	9.744	0.135
20	27.094	9.744	0.135
21	27.048	9.744	0.136
22	26.972	9.746	0.137
23	26.944	9.746	0.137
24	26.922	9.747	0.138
25	26.900	9.747	0.138
26	26.870	9.747	0.138
27	26.838	9.748	0.138
28	26.812	9.748	0.138
29	26.797	9.749	0.138
30	26.778	9.749	0.138
31	26.756	9.750	0.138
32	26.738	9.751	0.139
33	26.717	9.751	0.138
34	26.687	9.752	0.140
35	26.677	9.753	0.140
36	26.667	9.753	0.140
37	26.657	9.753	0.140
38	26.646	9.754	0.140
39	26.635	9.756	0.140
40	26.626	9.756	0.141
41	26.610	9.756	0.142
42	26.596	9.758	0.142
43	26.582	9.758	0.142
44	26.567	9.759	0.143
45	26.559	9.761	0.142
46	26.553	9.761	0.143
47	26.543	9.763	0.144
48	26.535	9.764	0.144

TABLEAU 13. (manipulation no 4) Valeurs expérimentales de la constante diélectrique et de la conductivité électrique à 15.8 kHz en fonction de la température pour le système NE-3M en phase homogène.

No	T (°C) ± 0.001	ϵ ± 0.001	σ ($\mu\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) ± 0.001
1	38.017	9.484	0.117
2	36.052	9.535	0.120
3	34.547	9.575	0.123
4	33.123	9.610	0.123
5	31.689	9.644	0.124
6	30.389	9.672	0.124
7	29.171	9.697	0.124
8	28.667	9.706	0.125
9	28.430	9.709	0.126
10	28.189	9.714	0.126
11	27.993	9.717	0.128
12	27.838	9.718	0.128
13	27.689	9.721	0.129
14	27.591	9.721	0.129
15	27.499	9.722	0.130
16	27.406	9.724	0.130
17	27.300	9.727	0.134
18	27.197	9.728	0.134
19	27.150	9.729	0.135
20	27.094	9.729	0.135
21	27.048	9.730	0.136
22	26.972	9.731	0.136
23	26.944	9.731	0.137
24	26.922	9.731	0.138
25	26.900	9.731	0.137
26	26.870	9.733	0.138
27	26.838	9.733	0.138
28	26.812	9.733	0.138
29	26.797	9.734	0.138
30	26.778	9.735	0.138
31	26.756	9.735	0.138
32	26.738	9.735	0.138
33	26.717	9.736	0.138
34	26.687	9.738	0.140
35	26.677	9.738	0.140
36	26.667	9.738	0.140
37	26.657	9.738	0.140
38	26.646	9.740	0.140
39	26.635	9.741	0.140
40	26.626	9.741	0.141
41	26.610	9.742	0.142
42	26.596	9.743	0.142
43	26.582	9.744	0.142
44	26.567	9.745	0.142
45	26.559	9.746	0.142
46	26.553	9.747	0.143
47	26.543	9.748	0.143
48	26.535	9.750	0.144

TABLEAU 14. (manipulation no 4) Valeurs expérimentales de la constante diélectrique et de la conductivité électrique à 10.0 kHz en fonction de la température pour le système NE-3M en phase homogène.

No	T (°C) ± 0.001	ϵ ± 0.001	σ ($\mu\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) ± 0.001
1	38.017	9.484	0.117
2	36.052	9.536	0.120
3	34.547	9.576	0.123
4	33.123	9.611	0.123
5	31.689	9.643	0.124
6	30.389	9.674	0.124
7	29.171	9.698	0.124
8	28.667	9.707	0.125
9	28.430	9.710	0.126
10	28.189	9.715	0.126
11	27.993	9.717	0.128
12	27.838	9.719	0.128
13	27.689	9.721	0.129
14	27.591	9.723	0.129
15	27.499	9.723	0.130
16	27.406	9.725	0.130
17	27.300	9.728	0.134
18	27.197	9.729	0.134
19	27.150	9.730	0.135
20	27.094	9.730	0.135
21	27.048	9.731	0.136
22	26.972	9.731	0.136
23	26.944	9.733	0.137
24	26.922	9.733	0.138
25	26.900	9.733	0.137
26	26.870	9.733	0.138
27	26.838	9.734	0.138
28	26.812	9.735	0.138
29	26.797	9.735	0.138
30	26.778	9.736	0.138
31	26.756	9.736	0.138
32	26.738	9.737	0.138
33	26.717	9.738	0.138
34	26.687	9.738	0.139
35	26.677	9.738	0.140
36	26.667	9.738	0.140
37	26.657	9.740	0.140
38	26.646	9.741	0.140
39	26.635	9.742	0.140
40	26.626	9.742	0.141
41	26.610	9.743	0.142
42	26.596	9.743	0.142
43	26.582	9.745	0.142
44	26.567	9.746	0.142
45	26.559	9.747	0.142
46	26.553	9.748	0.143
47	26.543	9.749	0.143
48	26.535	9.750	0.144

TABLEAU 15. (manipulation no 4) Valeurs expérimentales de la constante diélectrique et de la conductivité électrique à 6.32 kHz en fonction de la température pour le système NE-3M en phase homogène.

No	T (°C) ± 0.001	ϵ ± 0.001	σ ($\mu\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) ± 0.001
1	38.017	9.486	0.117
2	36.052	9.537	0.120
3	34.547	9.577	0.123
4	33.123	9.612	0.123
5	31.689	9.646	0.124
6	30.389	9.675	0.124
7	29.171	9.699	0.124
8	28.667	9.708	0.125
9	28.430	9.712	0.126
10	28.189	9.715	0.126
11	27.993	9.718	0.128
12	27.838	9.721	0.128
13	27.689	9.722	0.129
14	27.591	9.724	0.129
15	27.499	9.724	0.130
16	27.406	9.726	0.130
17	27.300	9.728	0.134
18	27.197	9.730	0.134
19	27.150	9.730	0.135
20	27.094	9.731	0.135
21	27.048	9.731	0.136
22	26.972	9.733	0.136
23	26.944	9.733	0.137
24	26.922	9.733	0.138
25	26.900	9.733	0.137
26	26.870	9.735	0.138
27	26.838	9.735	0.138
28	26.812	9.735	0.138
29	26.797	9.736	0.138
30	26.778	9.737	0.138
31	26.756	9.737	0.138
32	26.738	9.738	0.138
33	26.717	9.738	0.138
34	26.687	9.739	0.139
35	26.677	9.740	0.140
36	26.667	9.740	0.140
37	26.657	9.740	0.140
38	26.646	9.742	0.140
39	26.635	9.743	0.140
40	26.626	9.743	0.141
41	26.610	9.744	0.142
42	26.596	9.745	0.142
43	26.582	9.746	0.142
44	26.567	9.747	0.142
45	26.559	9.748	0.142
46	26.553	9.749	0.143
47	26.543	9.750	0.143
48	26.535	9.752	0.144

TABLEAU 16. (manipulation no 4) Valeurs expérimentales de la constante diélectrique et de la conductivité électrique à 4.00 kHz en fonction de la température pour le système NE-3M en phase homogène.

No	T (°C) ± 0.001	ϵ ± 0.001	σ ($\mu\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) ± 0.001
1	38.017	9.487	0.117
2	36.052	9.538	0.120
3	34.547	9.578	0.123
4	33.123	9.614	0.123
5	31.689	9.647	0.124
6	30.389	9.676	0.124
7	29.171	9.701	0.124
8	28.667	9.710	0.125
9	28.430	9.713	0.126
10	28.189	9.717	0.126
11	27.993	9.720	0.128
12	27.838	9.722	0.128
13	27.689	9.724	0.129
14	27.591	9.725	0.129
15	27.499	9.726	0.130
16	27.406	9.728	0.130
17	27.300	9.730	0.134
18	27.197	9.732	0.134
19	27.150	9.732	0.135
20	27.094	9.733	0.135
21	27.048	9.733	0.136
22	26.972	9.735	0.136
23	26.944	9.735	0.137
24	26.922	9.735	0.138
25	26.900	9.735	0.137
26	26.870	9.736	0.138
27	26.838	9.737	0.138
28	26.812	9.737	0.138
29	26.797	9.738	0.138
30	26.778	9.738	0.138
31	26.756	9.738	0.138
32	26.738	9.740	0.138
33	26.717	9.740	0.138
34	26.687	9.741	0.139
35	26.677	9.742	0.140
36	26.667	9.742	0.140
37	26.657	9.742	0.140
38	26.646	9.744	0.140
39	26.635	9.745	0.140
40	26.626	9.745	0.141
41	26.610	9.746	0.142
42	26.596	9.747	0.142
43	26.582	9.748	0.142
44	26.567	9.749	0.142
45	26.559	9.750	0.142
46	26.553	9.751	0.143
47	26.543	9.752	0.143
48	26.535	9.754	0.144

TABLEAU 17. (manipulation no 4) Valeurs expérimentales de la constante diélectrique et de la conductivité électrique à 2.50 kHz en fonction de la température pour le système NE-3M en phase homogène.

No	T (°C) ± 0.001	ϵ ± 0.001	σ ($\mu\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) ± 0.001
1	38.017	9.491	0.117
2	36.052	9.542	0.120
3	34.547	9.582	0.123
4	33.123	9.618	0.123
5	31.689	9.653	0.124
6	30.389	9.680	0.124
7	29.171	9.710	0.124
8	28.667	9.714	0.125
9	28.430	9.718	0.126
10	28.189	9.722	0.126
11	27.993	9.724	0.128
12	27.838	9.726	0.128
13	27.689		
14	27.591	9.729	0.129
15	27.499	9.730	0.130
16	27.406	9.732	0.130
17	27.300	9.735	0.134
18	27.197	9.737	0.134
19	27.150	9.737	0.135
20	27.094	9.737	0.135
21	27.048	9.738	0.192
22	26.972	9.739	0.136
23	26.944	9.740	0.137
24	26.922	9.740	0.138
25	26.900	9.740	0.137
26	26.870	9.740	0.138
27	26.838	9.741	0.138
28	26.812	9.742	0.138
29	26.797	9.742	0.138
30	26.778	9.743	0.138
31	26.756	9.742	0.138
32	26.738	9.744	0.138
33	26.717	9.745	0.138
34	26.687	9.745	0.139
35	26.677	9.745	0.140
36	26.667	9.746	0.140
37	26.657	9.747	0.140
38	26.646	9.748	0.140
39	26.635	9.749	0.140
40	26.626	9.749	0.141
41	26.610	9.750	0.142
42	26.596	9.751	0.142
43	26.582	9.752	0.142
44	26.567	9.753	0.142
45	26.559	9.754	0.142
46	26.553	9.756	0.143
47	26.543	9.756	0.143
48	26.535	9.757	0.144

TABLEAU 18. (manipulation no 4) Valeurs expérimentales de la constante diélectrique et de la conductivité électrique à 1.58 kHz en fonction de la température pour le système NE-3M en phase homogène.

No	T (°C) ± 0.001	ϵ ± 0.001	σ ($\mu\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) ± 0.001
1	38.017	9.498	0.117
2	36.052	9.550	0.120
3	34.547	9.591	0.123
4	33.123	9.627	0.123
5	31.689	9.660	0.124
6	30.389	9.688	0.124
7	29.171	9.711	0.124
8	28.667	9.723	0.125
9	28.430	9.726	0.126
10	28.189	9.727	0.126
11	27.993	9.733	0.128
12	27.838	9.735	0.128
13	27.689	9.737	0.129
14	27.591	9.737	0.129
15	27.499	9.740	0.130
16	27.406	9.741	0.130
17	27.300	9.743	0.134
18	27.197	9.745	0.134
19	27.150	9.746	0.135
20	27.094	9.746	0.135
21	27.048	9.747	0.136
22	26.972	9.749	0.136
23	26.944	9.749	0.137
24	26.922	9.749	0.138
25	26.900	9.749	0.137
26	26.870	9.749	0.138
27	26.838	9.750	0.138
28	26.812	9.750	0.138
29	26.797	9.751	0.138
30	26.778	9.751	0.138
31	26.756	9.752	0.138
32	26.738	9.753	0.138
33	26.717	9.754	0.138
34	26.687	9.755	0.139
35	26.677	9.756	0.140
36	26.667	9.756	0.140
37	26.657	9.756	0.140
38	26.646	9.758	0.140
39	26.635	9.758	0.140
40	26.626	9.759	0.141
41	26.610	9.760	0.142
42	26.596	9.761	0.142
43	26.582	9.762	0.142
44	26.567	9.763	0.142
45	26.559	9.764	0.142
46	26.553	9.765	0.143
47	26.543	9.766	0.143
48	26.535	9.768	0.144

TABLEAU 19. (manipulation no 4) Valeurs expérimentales de la constante diélectrique et de la conductivité électrique à 1.00 kHz en fonction de la température pour le système NE-3M en phase homogène.

HP4192A					
f	C_ϵ	C_σ	f	C_ϵ	C_σ
kHz		$\mu\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$	kHz		$\mu\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$
$\pm 0.01\%$	± 0.001	± 0.001	$\pm 0.01\%$	± 0.001	± 0.001
1000	0.000	0.006	25.0	-0.017	0.000
640	0.000	0.003	15.8	-0.027	0.000
400	0.000	0.002	10.0	0.003	0.000
250	-0.001	0.001	6.32	0.002	0.000
160	-0.003	0.001	4.00	0.002	0.000
100	-0.006	0.000	2.50	-0.001	0.000
62.5	-0.010	0.000	1.58	-0.005	0.000
40.0	-0.015	0.000	1.00	-0.013	0.000

TABLEAU 20. Facteurs de correction à ajouter aux mesures expérimentales de ϵ et σ pour la manipulation no 4.

No	T (°C) ± 0.001	ϵ ± 0.001	σ ($\mu\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) ± 0.0005
1	39.008	9.456	0.0416
2	38.012	9.486	0.0409
3	37.026	9.513	0.0405
4	36.037	9.540	0.0401
5	35.045	9.566	0.0395
6	34.068	9.588	0.0386
7	33.092	9.613	0.0387
8	32.110	9.638	0.0384
9	31.586	9.650	0.0379
10	31.129	9.658	0.0381
11	30.627	9.669	0.0381
12	30.142	9.680	0.0377
13	29.652	9.689	0.0380
14	29.396	9.694	0.0380
15	29.162	9.698	0.0380
16	28.916	9.703	0.0378
17	28.669	9.707	0.0376
18	28.444	9.710	0.0376
19	28.187	9.714	0.0378
20	27.932	9.717	0.0379
21	27.690	9.720	0.0383
22	27.490	9.722	0.0386
23	27.342	9.724	0.0387
24	27.190	9.726	0.0385
25	27.100	9.726	0.0387
26	27.000	9.726	0.0388
27	26.895	9.727	0.0387
28	26.795	9.727	0.0389
29	26.749	9.728	0.0390
30	26.699	9.727	0.0393
31	26.671	9.727	0.0395
32	26.640	9.728	0.0404
33	26.619	9.728	0.0431
34	26.609	9.729	0.0486
35	26.599	9.729	0.0518

TABLEAU 21. (manipulation no 5) Valeurs expérimentales de la constante diélectrique et de la conductivité électrique à 1 MHz en fonction de la température pour le système NE-3M en phase homogène.

No	T (°C) ± 0.001	ϵ ± 0.001	σ ($\mu\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) ± 0.0005
1	39.008	9.452	0.0449
2	38.012	9.482	0.0440
3	37.026	9.510	0.0438
4	36.037	9.536	0.0431
5	35.045	9.562	0.0425
6	34.068	9.584	0.0417
7	33.092	9.610	0.0416
8	32.110	9.634	0.0414
9	31.586	9.646	0.0412
10	31.129	9.655	0.0413
11	30.627	9.665	0.0412
12	30.142	9.677	0.0409
13	29.652	9.685	0.0410
14	29.396	9.691	0.0410
15	29.162	9.694	0.0410
16	28.916	9.700	0.0410
17	28.669	9.704	0.0405
18	28.444	9.707	0.0408
19	28.187	9.710	0.0408
20	27.932	9.713	0.0409
21	27.690	9.716	0.0413
22	27.490	9.718	0.0418
23	27.342	9.720	0.0417
24	27.190	9.722	0.0415
25	27.100	9.722	0.0418
26	27.000	9.723	0.0418
27	26.895	9.724	0.0416
28	26.795	9.724	0.0418
29	26.749	9.725	0.0420
30	26.699	9.725	0.0422
31	26.671	9.725	0.0424
32	26.640	9.725	0.0433
33	26.619	9.725	0.0459
34	26.609	9.726	0.0515
35	26.599	9.726	0.0546

TABLEAU 22. (manipulation no 5) Valeurs expérimentales de la constante diélectrique et de la conductivité électrique à 640 kHz en fonction de la température pour le système NE-3M en phase homogène.

No	T (°C) ± 0.001	ϵ ± 0.001	σ ($\mu\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) ± 0.0005
1	39.008	9.452	0.0457
2	38.012	9.481	0.0451
3	37.026	9.508	0.0448
4	36.037	9.535	0.0442
5	35.045	9.561	0.0435
6	34.068	9.583	0.0427
7	33.092	9.609	0.0427
8	32.110	9.633	0.0425
9	31.586	9.646	0.0420
10	31.129	9.654	0.0420
11	30.627	9.665	0.0421
12	30.142	9.676	0.0418
13	29.652	9.685	0.0419
14	29.396	9.690	0.0420
15	29.162	9.694	0.0419
16	28.916	9.698	0.0418
17	28.669	9.702	0.0416
18	28.444	9.705	0.0416
19	28.187	9.709	0.0418
20	27.932	9.712	0.0418
21	27.690	9.715	0.0423
22	27.490	9.718	0.0425
23	27.342	9.719	0.0426
24	27.190	9.721	0.0424
25	27.100	9.722	0.0426
26	27.000	9.722	0.0425
27	26.895	9.723	0.0426
28	26.795	9.724	0.0427
29	26.749	9.724	0.0428
30	26.699	9.724	0.0429
31	26.671	9.724	0.0430
32	26.640	9.724	0.0439
33	26.619	9.725	0.0465
34	26.609	9.726	0.0519
35	26.599	9.726	0.0550

TABLEAU 23. (manipulation no 5) Valeurs expérimentales de la constante diélectrique et de la conductivité électrique à 400 kHz en fonction de la température pour le système NE-3M en phase homogène.

No	T (°C) ± 0.001	ϵ ± 0.001	σ ($\mu\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) ± 0.0005
1	39.008	9.452	0.0454
2	38.012	9.481	0.0448
3	37.026	9.509	0.0444
4	36.037	9.535	0.0439
5	35.045	9.561	0.0431
6	34.068	9.583	0.0423
7	33.092	9.609	0.0423
8	32.110	9.633	0.0421
9	31.586	9.646	0.0417
10	31.129	9.654	0.0417
11	30.627	9.665	0.0417
12	30.142	9.676	0.0414
13	29.652	9.685	0.0416
14	29.396	9.690	0.0416
15	29.162	9.694	0.0415
16	28.916	9.698	0.0415
17	28.669	9.703	0.0412
18	28.444	9.705	0.0413
19	28.187	9.709	0.0414
20	27.932	9.713	0.0415
21	27.690	9.715	0.0419
22	27.490	9.718	0.0421
23	27.342	9.720	0.0422
24	27.190	9.722	0.0420
25	27.100	9.722	0.0421
26	27.000	9.723	0.0421
27	26.895	9.724	0.0421
28	26.795	9.724	0.0422
29	26.749	9.725	0.0423
30	26.699	9.725	0.0424
31	26.671	9.725	0.0425
32	26.640	9.725	0.0433
33	26.619	9.726	0.0459
34	26.609	9.727	0.0513
35	26.599	9.727	0.0544

TABLEAU 24. (manipulation no 5) Valeurs expérimentales de la constante diélectrique et de la conductivité électrique à 250 kHz en fonction de la température pour le système NE-3M en phase homogène.

No	T (°C) ± 0.001	ϵ ± 0.001	σ ($\mu\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) ± 0.0005
1	39.008	9.453	0.0457
2	38.012	9.482	0.0450
3	37.026	9.509	0.0447
4	36.037	9.536	0.0441
5	35.045	9.562	0.0434
6	34.068	9.584	0.0425
7	33.092	9.609	0.0425
8	32.110	9.634	0.0423
9	31.586	9.646	0.0419
10	31.129	9.655	0.0419
11	30.627	9.666	0.0419
12	30.142	9.677	0.0416
13	29.652	9.685	0.0418
14	29.396	9.690	0.0418
15	29.162	9.694	0.0417
16	28.916	9.699	0.0417
17	28.669	9.703	0.0414
18	28.444	9.706	0.0415
19	28.187	9.710	0.0416
20	27.932	9.714	0.0417
21	27.690	9.716	0.0421
22	27.490	9.719	0.0423
23	27.342	9.721	0.0424
24	27.190	9.723	0.0422
25	27.100	9.723	0.0423
26	27.000	9.724	0.0423
27	26.895	9.725	0.0423
28	26.795	9.725	0.0424
29	26.749	9.726	0.0424
30	26.699	9.726	0.0425
31	26.671	9.726	0.0426
32	26.640	9.727	0.0435
33	26.619	9.727	0.0460
34	26.609	9.729	0.0514
35	26.599	9.729	0.0545

TABEAU 25. (manipulation no 5) Valeurs expérimentales de la constante diélectrique et de la conductivité électrique à 160 kHz en fonction de la température pour le système NE-3M en phase homogène.

No	T (°C) ± 0.001	ϵ ± 0.001	σ ($\mu\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) ± 0.0005
1	39.008	9.454	0.0456
2	38.012	9.484	0.0449
3	37.026	9.511	0.0446
4	36.037	9.538	0.0441
5	35.045	9.564	0.0433
6	34.068	9.586	0.0424
7	33.092	9.611	0.0425
8	32.110	9.636	0.0423
9	31.586	9.648	0.0418
10	31.129	9.657	0.0419
11	30.627	9.667	0.0419
12	30.142	9.679	0.0415
13	29.652	9.687	0.0418
14	29.396	9.692	0.0418
15	29.162	9.696	0.0416
16	28.916	9.701	0.0416
17	28.669	9.705	0.0414
18	28.444	9.708	0.0414
19	28.187	9.712	0.0415
20	27.932	9.715	0.0416
21	27.690	9.718	0.0420
22	27.490	9.721	0.0422
23	27.342	9.723	0.0423
24	27.190	9.725	0.0421
25	27.100	9.725	0.0422
26	27.000	9.726	0.0422
27	26.895	9.727	0.0422
28	26.795	9.728	0.0422
29	26.749	9.728	0.0423
30	26.699	9.728	0.0424
31	26.671	9.729	0.0424
32	26.640	9.729	0.0433
33	26.619	9.730	0.0459
34	26.609	9.732	0.0512
35	26.599	9.733	0.0543

TABLEAU 26. (manipulation no 5) Valeurs expérimentales de la constante diélectrique et de la conductivité électrique à 100 kHz, en fonction de la température pour le système NE-3M en phase homogène.

No	T (°C) ± 0.001	ϵ ± 0.001	σ ($\mu\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) ± 0.0005
1	39.008	9.455	0.0457
2	38.012	9.484	0.0450
3	37.026	9.511	0.0447
4	36.037	9.538	0.0442
5	35.045	9.564	0.0434
6	34.068	9.586	0.0425
7	33.092	9.611	0.0426
8	32.110	9.636	0.0424
9	31.586	9.648	0.0419
10	31.129	9.657	0.0419
11	30.627	9.668	0.0420
12	30.142	9.679	0.0416
13	29.652	9.688	0.0418
14	29.396	9.692	0.0418
15	29.162	9.696	0.0417
16	28.916	9.701	0.0417
17	28.669	9.705	0.0415
18	28.444	9.708	0.0415
19	28.187	9.712	0.0416
20	27.932	9.716	0.0417
21	27.690	9.718	0.0421
22	27.490	9.721	0.0423
23	27.342	9.723	0.0424
24	27.190	9.725	0.0422
25	27.100	9.725	0.0423
26	27.000	9.726	0.0423
27	26.895	9.727	0.0422
28	26.795	9.728	0.0423
29	26.749	9.729	0.0424
30	26.699	9.729	0.0424
31	26.671	9.730	0.0425
32	26.640	9.730	0.0433
33	26.619	9.732	0.0459
34	26.609	9.734	0.0512
35	26.599	9.735	0.0542

TABLEAU 27. (manipulation no 5) Valeurs expérimentales de la constante diélectrique et de la conductivité électrique à 62.5 kHz en fonction de la température pour le système NE-3M en phase homogène.

No	T (°C) ± 0.001	ϵ ± 0.001	σ ($\mu\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) ± 0.0005
1	39.008	9.455	0.0456
2	38.012	9.485	0.0450
3	37.026	9.512	0.0446
4	36.037	9.538	0.0441
5	35.045	9.564	0.0433
6	34.068	9.586	0.0425
7	33.092	9.612	0.0425
8	32.110	9.636	0.0423
9	31.586	9.649	0.0419
10	31.129	9.658	0.0419
11	30.627	9.668	0.0419
12	30.142	9.679	0.0416
13	29.652	9.688	0.0418
14	29.396	9.693	0.0418
15	29.162	9.697	0.0417
16	28.916	9.702	0.0416
17	28.669	9.706	0.0414
18	28.444	9.709	0.0415
19	28.187	9.712	0.0416
20	27.932	9.716	0.0416
21	27.690	9.719	0.0421
22	27.490	9.721	0.0422
23	27.342	9.724	0.0424
24	27.190	9.725	0.0422
25	27.100	9.726	0.0422
26	27.000	9.727	0.0422
27	26.895	9.728	0.0422
28	26.795	9.729	0.0422
29	26.749	9.730	0.0423
30	26.699	9.730	0.0423
31	26.671	9.730	0.0424
32	26.640	9.731	0.0433
33	26.619	9.733	0.0458
34	26.609	9.735	0.0511
35	26.599	9.736	0.0541

TABLEAU 28. (manipulation no 5) Valeurs expérimentales de la constante diélectrique et de la conductivité électrique à 40.0 kHz en fonction de la température pour le système NE-3M en phase homogène.

No	T (°C) ± 0.001	ϵ ± 0.001	σ ($\mu\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) ± 0.0005
1	39.008	9.455	0.0457
2	38.012	9.485	0.0450
3	37.026	9.512	0.0447
4	36.037	9.539	0.0442
5	35.045	9.565	0.0434
6	34.068	9.587	0.0425
7	33.092	9.612	0.0425
8	32.110	9.637	0.0424
9	31.586	9.649	0.0419
10	31.129	9.658	0.0419
11	30.627	9.669	0.0419
12	30.142	9.680	0.0416
13	29.652	9.688	0.0418
14	29.396	9.693	0.0418
15	29.162	9.698	0.0417
16	28.916	9.702	0.0417
17	28.669	9.706	0.0414
18	28.444	9.709	0.0415
19	28.187	9.713	0.0416
20	27.932	9.716	0.0417
21	27.690	9.720	0.0421
22	27.490	9.722	0.0423
23	27.342	9.724	0.0424
24	27.190	9.726	0.0422
25	27.100	9.727	0.0423
26	27.000	9.727	0.0423
27	26.895	9.729	0.0422
28	26.795	9.730	0.0422
29	26.749	9.730	0.0423
30	26.699	9.731	0.0423
31	26.671	9.731	0.0424
32	26.640	9.732	0.0433
33	26.619	9.734	0.0458
34	26.609	9.737	0.0511
35	26.599	9.738	0.0541

TABLEAU 29. (manipulation no 5) Valeurs expérimentales de la constante diélectrique et de la conductivité électrique à 25.0 kHz en fonction de la température pour le système NE-3M en phase homogène.

No	T (°C) ± 0.001	ϵ ± 0.001	σ ($\mu\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) ± 0.0005
1	39.008	9.457	0.0456
2	38.012	9.487	0.0450
3	37.026	9.514	0.0446
4	36.037	9.540	0.0441
5	35.045	9.567	0.0433
6	34.068	9.589	0.0425
7	33.092	9.614	0.0425
8	32.110	9.639	0.0423
9	31.586	9.651	0.0419
10	31.129	9.660	0.0419
11	30.627	9.671	0.0419
12	30.142	9.682	0.0416
13	29.652	9.690	0.0418
14	29.396	9.696	0.0418
15	29.162	9.700	0.0417
16	28.916	9.704	0.0416
17	28.669	9.708	0.0414
18	28.444	9.711	0.0415
19	28.187	9.715	0.0416
20	27.932	9.718	0.0416
21	27.690	9.721	0.0421
22	27.490	9.724	0.0422
23	27.342	9.726	0.0424
24	27.190	9.728	0.0422
25	27.100	9.729	0.0422
26	27.000	9.730	0.0422
27	26.895	9.731	0.0422
28	26.795	9.732	0.0422
29	26.749	9.733	0.0423
30	26.699	9.734	0.0423
31	26.671	9.734	0.0424
32	26.640	9.735	0.0432
33	26.619	9.736	0.0458
34	26.609	9.740	0.0511
35	26.599	9.741	0.0541

TABLEAU 30. (manipulation no 5) Valeurs expérimentales de la constante diélectrique et de la conductivité électrique à 15.8 kHz en fonction de la température pour le système NE-3M en phase homogène.

No	T (°C) ± 0.001	ϵ ± 0.001	σ ($\mu\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) ± 0.0005
1	39.008	9.459	0.0456
2	38.012	9.489	0.0450
3	37.026	9.516	0.0446
4	36.037	9.542	0.0441
5	35.045	9.569	0.0433
6	34.068	9.591	0.0425
7	33.092	9.616	0.0425
8	32.110	9.641	0.0423
9	31.586	9.654	0.0419
10	31.129	9.662	0.0419
11	30.627	9.673	0.0419
12	30.142	9.684	0.0416
13	29.652	9.693	0.0418
14	29.396	9.698	0.0418
15	29.162	9.702	0.0417
16	28.916	9.706	0.0416
17	28.669	9.710	0.0414
18	28.444	9.714	0.0415
19	28.187	9.717	0.0416
20	27.932	9.721	0.0416
21	27.690	9.724	0.0421
22	27.490	9.726	0.0422
23	27.342	9.728	0.0424
24	27.190	9.731	0.0422
25	27.100	9.731	0.0422
26	27.000	9.732	0.0422
27	26.895	9.733	0.0422
28	26.795	9.734	0.0422
29	26.749	9.735	0.0423
30	26.699	9.736	0.0423
31	26.671	9.737	0.0424
32	26.640	9.738	0.0432
33	26.619	9.739	0.0458
34	26.609	9.741	0.0511
35	26.599	9.743	0.0541

TABLEAU 31. (manipulation no 5) Valeurs expérimentales de la constante diélectrique et de la conductivité électrique à 10.0 kHz en fonction de la température pour le système NE-3M en phase homogène.

No	T (°C) ± 0.001	ϵ ± 0.001	σ ($\mu\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) ± 0.0005
1	39.008	9.461	0.0456
2	38.012	9.490	0.0450
3	37.026	9.517	0.0446
4	36.037	9.543	0.0441
5	35.045	9.570	0.0433
6	34.068	9.593	0.0425
7	33.092	9.617	0.0425
8	32.110	9.643	0.0423
9	31.586	9.655	0.0419
10	31.129	9.664	0.0419
11	30.627	9.674	0.0419
12	30.142	9.686	0.0416
13	29.652	9.695	0.0418
14	29.396	9.699	0.0418
15	29.162	9.703	0.0417
16	28.916	9.708	0.0416
17	28.669	9.712	0.0414
18	28.444	9.715	0.0415
19	28.187	9.719	0.0416
20	27.932	9.723	0.0416
21	27.690	9.725	0.0421
22	27.490	9.728	0.0422
23	27.342	9.730	0.0424
24	27.190	9.732	0.0422
25	27.100	9.733	0.0422
26	27.000	9.734	0.0422
27	26.895	9.735	0.0422
28	26.795	9.736	0.0422
29	26.749	9.737	0.0423
30	26.699	9.738	0.0423
31	26.671	9.738	0.0424
32	26.640	9.740	0.0432
33	26.619	9.740	0.0457
34	26.609	9.743	0.0510
35	26.599	9.745	0.0541

TABLEAU 32. (manipulation no 5) Valeurs expérimentales de la constante diélectrique et de la conductivité électrique à 6.32 kHz en fonction de la température pour le système NE-3M en phase homogène.

No	T (°C) ± 0.001	ϵ ± 0.001	σ ($\mu\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) ± 0.0005
1	39.008	9.462	0.0456
2	38.012	9.492	0.0450
3	37.026	9.519	0.0446
4	36.037	9.545	0.0441
5	35.045	9.573	0.0433
6	34.068	9.595	0.0425
7	33.092	9.620	0.0425
8	32.110	9.644	0.0423
9	31.586	9.657	0.0419
10	31.129	9.666	0.0419
11	30.627	9.677	0.0419
12	30.142	9.688	0.0416
13	29.652	9.696	0.0418
14	29.396	9.702	0.0418
15	29.162	9.706	0.0417
16	28.916	9.711	0.0416
17	28.669	9.715	0.0414
18	28.444	9.718	0.0415
19	28.187	9.721	0.0416
20	27.932	9.725	0.0416
21	27.690	9.728	0.0421
22	27.490	9.731	0.0422
23	27.342	9.732	0.0424
24	27.190	9.735	0.0421
25	27.100	9.736	0.0422
26	27.000	9.736	0.0422
27	26.895	9.738	0.0422
28	26.795	9.738	0.0422
29	26.749	9.739	0.0423
30	26.699	9.741	0.0423
31	26.671	9.740	0.0424
32	26.640	9.741	0.0432
33	26.619	9.743	0.0457
34	26.609	9.745	0.0510
35	26.599	9.748	0.0541

TABLEAU 33. (manipulation no 5) Valeurs expérimentales de la constante diélectrique et de la conductivité électrique à 4.00 kHz en fonction de la température pour le système NE-3M en phase homogène.

No	T (°C) ± 0.001	ϵ ± 0.001	σ ($\mu\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) ± 0.0005
1	39.008	9.467	0.0456
2	38.012	9.497	0.0450
3	37.026	9.523	0.0446
4	36.037	9.549	0.0441
5	35.045	9.577	0.0433
6	34.068	9.600	0.0425
7	33.092	9.626	0.0425
8	32.110	9.650	0.0423
9	31.586	9.663	0.0419
10	31.129	9.671	0.0419
11	30.627	9.682	0.0419
12	30.142	9.694	0.0416
13	29.652	9.703	0.0418
14	29.396	9.708	0.0418
15	29.162	9.712	0.0417
16	28.916	9.717	0.0416
17	28.669	9.720	0.0414
18	28.444	9.722	0.0415
19	28.187	9.727	0.0416
20	27.932	9.730	0.0416
21	27.690	9.733	0.0421
22	27.490	9.737	0.0422
23	27.342	9.736	0.0423
24	27.190	9.739	0.0421
25	27.100	9.742	0.0422
26	27.000	9.741	0.0422
27	26.895	9.743	0.0422
28	26.795	9.743	0.0422
29	26.749	9.744	0.0423
30	26.699	9.746	0.0423
31	26.671	9.747	0.0424
32	26.640	9.748	0.0432
33	26.619	9.749	0.0457
34	26.609	9.752	0.0510
35	26.599	9.753	0.0541

TABLEAU 34. (manipulation no 5) Valeurs expérimentales de la constante diélectrique et de la conductivité électrique à 2.50 kHz en fonction de la température pour le système NE-3M en phase homogène.

No	T (°C) ± 0.001	ϵ ± 0.001	σ ($\mu\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) ± 0.0005
1	39.008	9.470	0.0456
2	38.012	9.497	0.0449
3	37.026	9.525	0.0446
4	36.037	9.552	0.0441
5	35.045	9.582	0.0433
6	34.068	9.603	0.0425
7	33.092	9.628	0.0425
8	32.110	9.653	0.0423
9	31.586	9.667	0.0418
10	31.129	9.677	0.0419
11	30.627	9.687	0.0419
12	30.142	9.697	0.0416
13	29.652	9.707	0.0418
14	29.396	9.712	0.0418
15	29.162	9.717	0.0417
16	28.916	9.719	0.0416
17	28.669	9.723	0.0414
18	28.444	9.726	0.0415
19	28.187	9.729	0.0415
20	27.932	9.734	0.0416
21	27.690	9.735	0.0421
22	27.490	9.740	0.0422
23	27.342	9.740	0.0423
24	27.190	9.744	0.0421
25	27.100	9.745	0.0422
26	27.000	9.748	0.0422
27	26.895	9.745	0.0422
28	26.795	9.747	0.0422
29	26.749	9.748	0.0423
30	26.699	9.751	0.0423
31	26.671	9.752	0.0424
32	26.640	9.750	0.0432
33	26.619	9.752	0.0457
34	26.609	9.755	0.0510
35	26.599	9.759	0.0540

TABLEAU 35. (manipulation no 5) Valeurs expérimentales de la constante diélectrique et de la conductivité électrique à 1.58 kHz en fonction de la température pour le système NE-3M en phase homogène.

No	T (°C) ± 0.001	ϵ ± 0.001	σ ($\mu\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) ± 0.0005
1	39.008	9.479	0.0456
2	38.012	9.510	0.0450
3	37.026	9.532	0.0446
4	36.037	9.557	0.0441
5	35.045	9.587	0.0433
6	34.068	9.612	0.0425
7	33.092	9.638	0.0425
8	32.110	9.660	0.0423
9	31.586	9.674	0.0418
10	31.129	9.685	0.0419
11	30.627	9.697	0.0419
12	30.142	9.708	0.0416
13	29.652	9.718	0.0418
14	29.396	9.724	0.0418
15	29.162	9.727	0.0417
16	28.916	9.728	0.0416
17	28.669	9.732	0.0414
18	28.444	9.736	0.0415
19	28.187	9.741	0.0416
20	27.932	9.744	0.0416
21	27.690	9.746	0.0421
22	27.490	9.751	0.0422
23	27.342	9.748	0.0423
24	27.190	9.755	0.0421
25	27.100	9.757	0.0422
26	27.000	9.756	0.0422
27	26.895	9.759	0.0422
28	26.795	9.756	0.0422
29	26.749	9.760	0.0423
30	26.699	9.758	0.0423
31	26.671	9.762	0.0424
32	26.640	9.761	0.0432
33	26.619	9.765	0.0457
34	26.609	9.768	0.0510
35	26.599	9.771	0.0541

TABLEAU 36. (manipulation no 5) Valeurs expérimentales de la constante diélectrique et de la conductivité électrique à 1.00 kHz en fonction de la température pour le système NE-3M en phase homogène.

HP4284A					
f	C ϵ	C σ	f	C ϵ	C σ
kHz		$\mu\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$	kHz		$\mu\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$
$\pm 0.01\%$	± 0.001	± 0.0001	$\pm 0.01\%$	± 0.001	± 0.0001
1000.0	0.000	0.0037	25.1	0.000	0.0000
632.0	0.003	0.0006	15.8	-0.002	0.0000
398.0	0.004	-0.0003	10.0	-0.004	0.0000
251.0	0.004	0.0001	6.32	-0.006	0.0000
158.0	0.003	-0.0001	3.98	-0.008	0.0000
100.0	0.001	0.0000	2.51	-0.014	0.0000
63.2	0.001	-0.0001	1.58	-0.017	0.0000
39.8	0.000	0.0000	1.00	-0.027	0.0000

TABLEAU 37. Facteurs de correction à ajouter aux mesures expérimentales de ϵ et σ pour la manipulation no 5.

No	T (°C) ± 0.001	ϵ ± 0.001	σ ($\mu\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) ± 0.0005
1 MHz			
1	34.074	9.592	0.1009
2	33.113	9.617	0.1039
3	32.053	9.643	0.1038
4	31.126	9.664	0.1043
5	30.134	9.686	0.1086
6	29.157	9.704	0.1059
7	28.376	9.718	0.1056
8	27.788	9.727	0.1053
9	27.305	9.734	0.1089
10	26.997	9.736	0.1080
11	26.847	9.736	0.1081
12	26.730	9.736	0.1085
13	26.656	9.736	0.1096
14	26.612	9.736	0.1123
15	26.573	9.736	0.1128
16	26.548	9.736	0.1142
17	26.540	9.736	0.1149
18	26.534	9.736	0.1151
19	26.526	9.736	0.1152
20	26.520	9.735	0.1153
21	26.511	9.735	0.1153
640 kHz			
1	34.074	9.589	0.1038
2	33.113	9.614	0.1069
3	32.053	9.640	0.1069
4	31.126	9.661	0.1072
5	30.134	9.682	0.1116
6	29.157	9.701	0.1088
7	28.376	9.715	0.1084
8	27.788	9.724	0.1082
9	27.305	9.731	0.1118
10	26.997	9.733	0.1104
11	26.847	9.733	0.1105
12	26.730	9.734	0.1107
13	26.656	9.734	0.1120
14	26.612	9.735	0.1146
15	26.573	9.735	0.1150
16	26.548	9.735	0.1164
17	26.540	9.735	0.1171
18	26.534	9.735	0.1171
19	26.526	9.735	0.1173
20	26.520	9.734	0.1175
21	26.511	9.734	0.1172

TABLEAU 38. (manipulation no 6) Valeurs expérimentales de la constante diélectrique et de la conductivité électrique en fonction de la température pour le système NE-3M en phase homogène.

No	T (°C) ± 0.001	ϵ ± 0.001	σ ($\mu\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) ± 0.0005
400 kHz			
1	34.074	9.589	0.1048
2	33.113	9.613	0.1077
3	32.053	9.639	0.1076
4	31.126	9.660	0.1082
5	30.134	9.682	0.1125
6	29.157	9.700	0.1096
7	28.376	9.714	0.1093
8	27.788	9.724	0.1088
9	27.305	9.731	0.1122
10	26.997	9.733	0.1111
11	26.847	9.734	0.1109
12	26.730	9.735	0.1111
13	26.656	9.736	0.1122
14	26.612	9.736	0.1146
15	26.573	9.736	0.1150
16	26.548	9.737	0.1164
17	26.540	9.737	0.1171
18	26.534	9.737	0.1173
19	26.526	9.737	0.1173
20	26.520	9.737	0.1174
21	26.511	9.737	0.1174
250 kHz			
1	34.074	9.589	0.1043
2	33.113	9.614	0.1074
3	32.053	9.639	0.1072
4	31.126	9.661	0.1077
5	30.134	9.683	0.1120
6	29.157	9.701	0.1092
7	28.376	9.715	0.1088
8	27.788	9.725	0.1083
9	27.305	9.733	0.1116
10	26.997	9.735	0.1104
11	26.847	9.736	0.1101
12	26.730	9.737	0.1102
13	26.656	9.738	0.1113
14	26.612	9.740	0.1137
15	26.573	9.740	0.1139
16	26.548	9.741	0.1154
17	26.540	9.741	0.1160
18	26.534	9.742	0.1162
19	26.526	9.742	0.1162
20	26.520	9.742	0.1162
21	26.511	9.742	0.1162

TABLEAU 39. (manipulation no 6) Valeurs expérimentales de la constante diélectrique et de la conductivité électrique en fonction de la température pour le système NE-3M en phase homogène.

No	T (°C) ± 0.001	ϵ ± 0.001	σ ($\mu\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) ± 0.0005
160 kHz			
1	34.074	9.590	0.1045
2	33.113	9.615	0.1076
3	32.053	9.641	0.1074
4	31.126	9.662	0.1078
5	30.134	9.684	0.1122
6	29.157	9.703	0.1093
7	28.376	9.717	0.1090
8	27.788	9.726	0.1084
9	27.305	9.735	0.1117
10	26.997	9.737	0.1104
11	26.847	9.739	0.1101
12	26.730	9.740	0.1101
13	26.656	9.742	0.1111
14	26.612	9.744	0.1135
15	26.573	9.744	0.1137
16	26.548	9.746	0.1151
17	26.540	9.747	0.1157
18	26.534	9.747	0.1158
19	26.526	9.747	0.1158
20	26.520	9.748	0.1158
21	26.511	9.748	0.1158
100 kHz			
1	34.074	9.593	0.1044
2	33.113	9.619	0.1074
3	32.053	9.643	0.1073
4	31.126	9.665	0.1077
5	30.134	9.687	0.1121
6	29.157	9.706	0.1092
7	28.376	9.720	0.1088
8	27.788	9.729	0.1083
9	27.305	9.738	0.1115
10	26.997	9.741	0.1102
11	26.847	9.743	0.1099
12	26.730	9.745	0.1098
13	26.656	9.748	0.1107
14	26.612	9.750	0.1130
15	26.573	9.751	0.1132
16	26.548	9.753	0.1146
17	26.540	9.754	0.1152
18	26.534	9.755	0.1153
19	26.526	9.756	0.1153
20	26.520	9.756	0.1153
21	26.511	9.757	0.1152

TABLEAU 40. (manipulation no 6) Valeurs expérimentales de la constante diélectrique et de la conductivité électrique en fonction de la température pour le système NE-3M en phase homogène.

No	T (°C) ± 0.001	ϵ ± 0.001	σ ($\mu\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) ± 0.0005
62.5 kHz			
1	34.074	9.594	0.1044
2	33.113	9.619	0.1075
3	32.053	9.645	0.1073
4	31.126	9.666	0.1077
5	30.134	9.689	0.1121
6	29.157	9.707	0.1092
7	28.376	9.721	0.1088
8	27.788	9.731	0.1083
9	27.305	9.740	0.1115
10	26.997	9.743	0.1102
11	26.847	9.745	0.1098
12	26.730	9.747	0.1098
13	26.656	9.751	0.1106
14	26.612	9.754	0.1129
15	26.573	9.756	0.1130
16	26.548	9.760	0.1143
17	26.540	9.761	0.1149
18	26.534	9.762	0.1150
19	26.526	9.763	0.1150
20	26.520	9.764	0.1150
21	26.511	9.766	0.1149
40.0 kHz			
1	34.074	9.596	0.1043
2	33.113	9.620	0.1074
3	32.053	9.646	0.1072
4	31.126	9.668	0.1076
5	30.134	9.690	0.1120
6	29.157	9.708	0.1091
7	28.376	9.723	0.1087
8	27.788	9.733	0.1082
9	27.305	9.741	0.1114
10	26.997	9.745	0.1101
11	26.847	9.747	0.1097
12	26.730	9.750	0.1096
13	26.656	9.754	0.1105
14	26.612	9.757	0.1127
15	26.573	9.760	0.1128
16	26.548	9.765	0.1141
17	26.540	9.766	0.1146
18	26.534	9.768	0.1147
19	26.526	9.770	0.1146
20	26.520	9.772	0.1146
21	26.511	9.775	0.1145

TABLEAU 41. (manipulation no 6) Valeurs expérimentales de la constante diélectrique et de la conductivité électrique en fonction de la température pour le système NE-3M en phase homogène.

No	T (°C) ± 0.001	ϵ ± 0.001	σ ($\mu\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) ± 0.0005
25.0 kHz			
1	34.074	9.596	0.1043
2	33.113	9.621	0.1074
3	32.053	9.648	0.1072
4	31.126	9.669	0.1077
5	30.134	9.691	0.1120
6	29.157	9.710	0.1091
7	28.376	9.724	0.1087
8	27.788	9.734	0.1082
9	27.305	9.743	0.1114
10	26.997	9.746	0.1101
11	26.847	9.749	0.1097
12	26.730	9.752	0.1096
13	26.656	9.756	0.1104
14	26.612	9.760	0.1127
15	26.573	9.764	0.1127
16	26.548	9.769	0.1140
17	26.540	9.771	0.1145
18	26.534	9.773	0.1146
19	26.526	9.776	0.1145
20	26.520	9.778	0.1145
21	26.511	9.782	0.1143
15.8 kHz			
1	34.074	9.598	0.1043
2	33.113	9.623	0.1074
3	32.053	9.650	0.1072
4	31.126	9.671	0.1076
5	30.134	9.693	0.1120
6	29.157	9.712	0.1091
7	28.376	9.726	0.1087
8	27.788	9.736	0.1081
9	27.305	9.745	0.1114
10	26.997	9.749	0.1100
11	26.847	9.752	0.1096
12	26.730	9.755	0.1095
13	26.656	9.759	0.1104
14	26.612	9.763	0.1126
15	26.573	9.768	0.1126
16	26.548	9.773	0.1138
17	26.540	9.775	0.1144
18	26.534	9.777	0.1145
19	26.526	9.781	0.1144
20	26.520	9.784	0.1143
21	26.511	9.789	0.1142

TABLEAU 42. (manipulation no 6) Valeurs expérimentales de la constante diélectrique et de la conductivité électrique en fonction de la température pour le système NE-3M en phase homogène.

No	T (°C) ± 0.001	ϵ ± 0.001	σ ($\mu\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) ± 0.0005
10.0 kHz			
1	34.074	9.601	0.1043
2	33.113	9.626	0.1074
3	32.053	9.652	0.1072
4	31.126	9.673	0.1076
5	30.134	9.696	0.1120
6	29.157	9.714	0.1091
7	28.376	9.729	0.1087
8	27.788	9.739	0.1081
9	27.305	9.748	0.1114
10	26.997	9.752	0.1100
11	26.847	9.755	0.1096
12	26.730	9.758	0.1095
13	26.656	9.762	0.1103
14	26.612	9.767	0.1126
15	26.573	9.772	0.1126
16	26.548	9.778	0.1138
17	26.540	9.780	0.1144
18	26.534	9.782	0.1144
19	26.526	9.786	0.1143
20	26.520	9.789	0.1143
21	26.511	9.794	0.1141
6.32 kHz			
1	34.074	9.603	0.1043
2	33.113	9.628	0.1074
3	32.053	9.653	0.1072
4	31.126	9.675	0.1076
5	30.134	9.698	0.1120
6	29.157	9.717	0.1090
7	28.376	9.731	0.1087
8	27.788	9.741	0.1081
9	27.305	9.750	0.1114
10	26.997	9.754	0.1100
11	26.847	9.757	0.1096
12	26.730	9.761	0.1095
13	26.656	9.765	0.1103
14	26.612	9.769	0.1126
15	26.573	9.775	0.1126
16	26.548	9.781	0.1138
17	26.540	9.783	0.1143
18	26.534	9.785	0.1144
19	26.526	9.789	0.1143
20	26.520	9.792	0.1142
21	26.511	9.798	0.1141

TABLEAU 43. (manipulation no 6) Valeurs expérimentales de la constante diélectrique et de la conductivité électrique en fonction de la température pour le système NE-3M en phase homogène.

No	T (°C) ± 0.001	ϵ ± 0.001	σ ($\mu\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) ± 0.0005
4.00 kHz			
1	34.074	9.607	0.1043
2	33.113	9.631	0.1074
3	32.053	9.658	0.1072
4	31.126	9.680	0.1076
5	30.134	9.702	0.1120
6	29.157	9.721	0.1090
7	28.376	9.735	0.1087
8	27.788	9.746	0.1081
9	27.305	9.754	0.1113
10	26.997	9.759	0.1100
11	26.847	9.762	0.1096
12	26.730	9.766	0.1095
13	26.656	9.770	0.1103
14	26.612	9.774	0.1126
15	26.573	9.779	0.1126
16	26.548	9.785	0.1138
17	26.540	9.787	0.1143
18	26.534	9.790	0.1144
19	26.526	9.794	0.1143
20	26.520	9.798	0.1142
21	26.511	9.803	0.1141
2.50 kHz			
1	34.074	9.615	0.1043
2	33.113	9.640	0.1074
3	32.053	9.666	0.1071
4	31.126	9.689	0.1076
5	30.134	9.712	0.1120
6	29.157	9.731	0.1090
7	28.376	9.746	0.1087
8	27.788	9.757	0.1081
9	27.305	9.766	0.1113
10	26.997	9.769	0.1100
11	26.847	9.772	0.1096
12	26.730	9.776	0.1095
13	26.656	9.779	0.1103
14	26.612	9.786	0.1125
15	26.573	9.791	0.1126
16	26.548	9.796	0.1138
17	26.540	9.799	0.1143
18	26.534	9.800	0.1144
19	26.526	9.806	0.1143
20	26.520	9.809	0.1142
21	26.511	9.815	0.1141

TABLEAU 44. (manipulation no 6) Valeurs expérimentales de la constante diélectrique et de la conductivité électrique en fonction de la température pour le système NE-3M en phase homogène.

No	T (°C) ± 0.001	ϵ ± 0.001	σ ($\mu\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) ± 0.0005
1.58 kHz			
1	34.074	9.628	0.1043
2	33.113	9.654	0.1074
3	32.053	9.680	0.1071
4	31.126	9.701	0.1076
5	30.134	9.728	0.1119
6	29.157	9.745	0.1090
7	28.376	9.762	0.1087
8	27.788	9.770	0.1081
9	27.305	9.781	0.1113
10	26.997	9.784	0.1100
11	26.847	9.787	0.1096
12	26.730	9.790	0.1095
13	26.656	9.795	0.1103
14	26.612	9.801	0.1125
15	26.573	9.807	0.1125
16	26.548	9.812	0.1138
17	26.540	9.813	0.1143
18	26.534	9.814	0.1144
19	26.526	9.822	0.1143
20	26.520	9.825	0.1142
21	26.511	9.832	0.1140
1.00 kHz			
1	34.074	9.649	0.1043
2	33.113	9.671	0.1074
3	32.053	9.701	0.1071
4	31.126	9.724	0.1076
5	30.134	9.748	0.1119
6	29.157	9.765	0.1090
7	28.376	9.784	0.1087
8	27.788	9.795	0.1081
9	27.305	9.803	0.1113
10	26.997	9.810	0.1100
11	26.847	9.809	0.1096
12	26.730	9.817	0.1095
13	26.656	9.820	0.1103
14	26.612	9.825	0.1125
15	26.573	9.831	0.1125
16	26.548	9.836	0.1138
17	26.540	9.837	0.1143
18	26.534	9.842	0.1144
19	26.526	9.845	0.1143
20	26.520	9.851	0.1142
21	26.511	9.856	0.1140

TABLEAU 45. (manipulation no 6) Valeurs expérimentales de la constante diélectrique et de la conductivité électrique en fonction de la température pour le système NE-3M en phase homogène.

HP4284A					
f	C ϵ	C σ	f	C ϵ	C σ
kHz		$\mu\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$	kHz		$\mu\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$
$\pm 0.01\%$	± 0.001	± 0.0001	$\pm 0.01\%$	± 0.001	± 0.0001
1000.0	0.000	0.0037	25.0	-0.005	0.0000
640.0	0.003	0.0006	15.8	-0.007	0.0000
400.0	0.004	-0.0003	10.0	-0.010	0.0000
250.0	0.003	0.0001	6.32	-0.012	0.0000
160.0	0.002	-0.0001	4.00	-0.016	0.0000
100.0	-0.001	0.0000	2.50	-0.025	0.0000
62.5	-0.003	-0.0001	1.58	-0.039	0.0000
40.0	-0.004	0.0000	1.00	-0.060	0.0000

TABLEAU 46. Facteurs de correction à ajouter aux mesures expérimentales de ϵ et σ pour la manipulation no 6.

No	T (°C) ± 0.005	ϵ ± 0.005	σ ($\mu\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) ± 0.02	
			1.00 MHz	640 kHz
1	36.521	9.638	57.70	57.68
2	36.032	9.672	57.56	57.55
3	35.539	9.703	57.38	57.36
4	35.044	9.739	57.19	57.18
5	34.559	9.769	57.01	57.00
6	34.063	9.819	56.84	56.82
7	33.516	9.860	56.55	56.54
8	33.084	9.888	56.35	56.33
9	32.592	9.931	56.12	56.10
10	32.094	10.009	55.92	55.90
11	31.609	10.011	55.61	55.58
12	31.116	10.068	55.28	55.25
13	30.633	10.139	54.99	54.96
14	30.084	10.253	54.64	54.61
15	29.886	10.267	54.47	54.45
16	29.642	10.293	54.30	54.27
17	29.409	10.305	54.12	54.08
18	29.149	10.405	53.99	53.95
19	28.964	10.467	53.86	53.83
20	28.764	10.489	53.67	53.63
21	28.569	10.543	53.50	53.46
22	28.369	10.650	53.35	53.30
23	28.274	10.691	53.23	53.18
24	28.171	10.760	53.13	53.07
25	28.125	10.778	53.05	52.99
26	28.074	10.828	52.97	52.91
27	28.041	10.849	52.94	52.88
28	28.003	10.893	52.91	52.85
29	27.984	10.913	52.89	52.83
30	27.972	10.932	52.87	52.81
31	27.952	10.975	52.83	52.77
32	27.947	10.986	54.77	54.70

TABLEAU 47. (manipulation no 7) Valeurs expérimentales de la constante diélectrique et de la conductivité électrique en fonction de la température pour le système NE-3M en phase homogène.

No	T (°C) ± 0.005	σ ($\mu\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) ± 0.02		
		400 kHz	250 kHz	160 kHz
1	36.521	57.64	57.63	57.62
2	36.032	57.51	57.50	57.49
3	35.539	57.33	57.32	57.31
4	35.044	57.14	57.13	57.12
5	34.559	56.96	56.95	56.94
6	34.063	56.78	56.77	56.76
7	33.516	56.51	56.49	56.48
8	33.084	56.30	56.29	56.28
9	32.592	56.07	56.05	56.05
10	32.094	55.86	55.84	55.83
11	31.609	55.55	55.53	55.52
12	31.116	55.21	55.20	55.19
13	30.633	54.92	54.90	54.89
14	30.084	54.57	54.55	54.54
15	29.886	54.40	54.39	54.38
16	29.642	54.23	54.21	54.21
17	29.409	54.05	54.03	54.03
18	29.149	53.91	53.89	53.88
19	28.964	53.78	53.76	53.76
20	28.764	53.59	53.57	53.56
21	28.569	53.42	53.40	53.39
22	28.369	53.25	53.24	53.23
23	28.274	53.13	53.11	53.10
24	28.171	53.03	53.01	53.00
25	28.125	52.95	52.93	52.92
26	28.074	52.87	52.85	52.84
27	28.041	52.83	52.81	52.80
28	28.003	52.80	52.78	52.77
29	27.984	52.78	52.76	52.75
30	27.972	52.76	52.74	52.73
31	27.952	52.72	52.70	52.69
32	27.947	54.65	54.63	54.62

TABLEAU 48. (manipulation no 7) Valeurs expérimentales de la conductivité électrique en fonction de la température pour le système NE-3M en phase homogène.

No	T (°C) ± 0.005	σ ($\mu\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) ± 0.02		
		100 kHz	62.5 kHz	40.0 kHz
1	36.521	57.61	57.60	57.59
2	36.032	57.48	57.47	57.46
3	35.539	57.31	57.29	57.28
4	35.044	57.12	57.11	57.11
5	34.559	56.94	56.93	56.91
6	34.063	56.76	56.74	56.74
7	33.516	56.48	56.47	56.46
8	33.084	56.28	56.27	56.26
9	32.592	56.05	56.03	56.04
10	32.094	55.83	55.82	55.80
11	31.609	55.52	55.51	55.50
12	31.116	55.19	55.18	55.17
13	30.633	54.89	54.88	54.87
14	30.084	54.55	54.53	54.52
15	29.886	54.37	54.36	54.35
16	29.642	54.21	54.19	54.19
17	29.409	54.03	54.02	54.01
18	29.149	53.88	53.87	53.86
19	28.964	53.76	53.74	53.73
20	28.764	53.56	53.55	53.55
21	28.569	53.39	53.38	53.37
22	28.369	53.23	53.21	53.21
23	28.274	53.11	53.09	53.08
24	28.171	53.01	52.99	52.98
25	28.125	52.93	52.91	52.91
26	28.074	52.84	52.83	52.83
27	28.041	52.80	52.79	52.78
28	28.003	52.77	52.76	52.75
29	27.984	52.75	52.74	52.73
30	27.972	52.73	52.72	52.71
31	27.952	52.69	52.68	52.67
32	27.947	54.62	54.61	54.60

TABLEAU 49. (manipulation no 7) Valeurs expérimentales de la conductivité électrique en fonction de la température pour le système NE-3M en phase homogène.

No	T (°C) ± 0.005	σ ($\mu\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) ± 0.02		
		25.0 kHz	15.8 kHz	10.0 kHz
1	36.521	57.64	57.76	57.87
2	36.032	57.51	57.65	57.77
3	35.539	57.33	57.47	57.59
4	35.044	57.15	57.29	57.42
5	34.559	56.97	57.11	57.23
6	34.063	56.79	56.94	57.04
7	33.516	56.51	56.65	56.77
8	33.084	56.31	56.45	56.57
9	32.592	56.07	56.21	56.33
10	32.094	55.86	56.01	56.13
11	31.609	55.54	55.65	55.76
12	31.116	55.21	55.33	55.42
13	30.633	54.91	55.03	55.13
14	30.084	54.57	54.71	54.82
15	29.886	54.40	54.53	54.61
16	29.642	54.23	54.35	54.44
17	29.409	54.04	54.14	54.22
18	29.149	53.90	54.02	54.12
19	28.964	53.78	53.91	54.01
20	28.764	53.58	53.69	53.77
21	28.569	53.41	53.50	53.58
22	28.369	53.24	53.35	53.44
23	28.274	53.12	53.22	53.30
24	28.171	53.02	53.13	53.18
25	28.125	52.94	53.04	53.06
26	28.074	52.85	52.96	53.03
27	28.041	52.81	52.91	52.98
28	28.003	52.79	52.88	52.96
29	27.984	52.76	52.85	52.93
30	27.972	52.74	52.83	52.91
31	27.952	52.70	52.80	52.88
32	27.947	54.63	54.73	54.80

TABLEAU 50. (manipulation no 7) Valeurs expérimentales de la conductivité électrique en fonction de la température pour le système NE-3M en phase homogène.

No	T (°C) ± 0.005	σ ($\mu\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) ± 0.02		
		6.32 kHz	4.00 kHz	2.50 kHz
1	36.521	57.58	57.37	57.27
2	36.032	57.45	57.22	57.11
3	35.539	57.28	57.05	56.95
4	35.044	57.09	56.86	56.76
5	34.559	56.91	56.67	56.57
6	34.063	56.72	56.48	56.38
7	33.516	56.45	56.21	56.11
8	33.084	56.25	56.02	55.92
9	32.592	56.02	55.79	55.69
10	32.094	55.80	55.55	55.45
11	31.609	55.49	55.30	55.21
12	31.116	55.15	54.96	54.87
13	30.633	54.85	54.66	54.57
14	30.084	54.50	54.27	54.17
15	29.886	54.33	54.14	54.05
16	29.642	54.17	53.98	53.90
17	29.409	54.00	53.84	53.76
18	29.149	53.84	53.65	53.56
19	28.964	53.72	53.51	53.42
20	28.764	53.53	53.36	53.28
21	28.569	53.36	53.20	53.12
22	28.369	53.19	53.01	52.94
23	28.274	53.07	52.90	52.83
24	28.171	52.96	52.80	52.73
25	28.125	52.88	52.75	52.69
26	28.074	52.81	52.65	52.57
27	28.041	52.77	52.62	52.55
28	28.003	52.74	52.59	52.52
29	27.984	52.72	52.57	52.50
30	27.972	52.70	52.55	52.48
31	27.952	52.66	52.50	52.43
32	27.947	54.59	54.43	54.36

TABLEAU 51. (manipulation no 7) Valeurs expérimentales de la conductivité électrique en fonction de la température pour le système NE-3M en phase homogène.

No	T (°C) ± 0.005	σ ($\mu\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) ± 0.02		
		1.58 kHz	1.00 kHz	
1	36.521	57.22	57.16	
2	36.032	57.05	57.00	
3	35.539	56.89	56.84	
4	35.044	56.70	56.64	
5	34.559	56.51	56.46	
6	34.063	56.31	56.26	
7	33.516	56.05	56.00	
8	33.084	55.86	55.81	
9	32.592	55.63	55.58	
10	32.094	55.39	55.34	
11	31.609	55.16	55.11	
12	31.116	54.82	54.77	
13	30.633	54.52	54.47	
14	30.084	54.11	54.07	
15	29.886	54.00	53.96	
16	29.642	53.85	53.81	
17	29.409	53.72	53.68	
18	29.149	53.52	53.47	
19	28.964	53.37	53.32	
20	28.764	53.23	53.19	
21	28.569	53.08	53.04	
22	28.369	52.89	52.85	
23	28.274	52.79	52.75	
24	28.171	52.69	52.65	
25	28.125	52.65	52.61	
26	28.074	52.53	52.49	
27	28.041	52.51	52.47	
28	28.003	52.48	52.44	
29	27.984	52.46	52.42	
30	27.972	52.44	52.40	
31	27.952	52.39	52.35	
32	27.947	54.32	54.28	

TABLEAU 52. (manipulation no 7) Valeurs expérimentales de la conductivité électrique en fonction de la température pour le système NE-3M en phase homogène.

HP4284A			
f	C σ	f	C σ
kHz	$\mu\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$	kHz	$\mu\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$
$\pm 0.01\%$	± 0.01	$\pm 0.01\%$	± 0.01
1000.0	-0.56	25.0	-0.51
640.0	-0.54	15.8	-0.64
400.0	-0.50	10.0	-0.76
250.0	-0.49	6.32	-0.45
160.0	-0.48	4.00	-0.21
100.0	-0.48	2.51	-0.11
62.5	-0.47	1.58	-0.05
40.0	-0.46	1.00	0.00

TABLEAU 53. Facteurs de correction à ajouter aux mesures expérimentales de σ pour la manipulation no 7.

Programme de paramétrage non-linéaire

Pour paramétrer les équations non-linéaires au point critique avec nos données expérimentales, nous avons conçu un programme informatique en langage C qui imite le sous-programme CURFIT écrit originellement en FORTRAN par Bevington⁵⁴. CURFIT utilise l'algorithme de Marquardt⁵⁵, i.e. il combine la méthode de recherche des paramètres par gradient avec celle de la linéarisation de la fonction à paramétrer. En fait, le principe fondamental de ces méthodes est de déterminer le plus précisément possible les n paramètres a_j qui minimisent la somme des carrés des résidus, d'où le nom "les moindres carrés".

Soit une équation critique quelconque:

$$\epsilon = a_0 + a_1 \cdot t + a_2 \cdot t^{\theta} + \dots \quad (B1)$$

La somme des carrés des résidus (ou chi deux) s'écrit:

$$\chi^2 = \sum \left((1/\sigma_i^2) \cdot [\epsilon_i - \epsilon(t_i)]^2 \right) \quad (B2)$$

où $1/\sigma_i^2$ est la pondération et σ_i s'écrit:

$$\sigma_i^2 = \sigma(\epsilon_i)^2 + \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial t} \right)_i^2 \cdot \sigma(t_i)^2 \quad (B3)$$

Le principe des moindres s'énonce alors comme suit:

$$\frac{\partial \chi^2}{\partial a_j} = \frac{\partial}{\partial a_j} \sum \left\{ \frac{1}{\sigma_i^2} [\epsilon_i - \epsilon(t_i)]^2 \right\} = 0 \quad (B4)$$

Si on considère le χ^2 comme une fonction continue de ses n paramètres a_j , décrivant une hypersurface dans un espace à n dimensions, on cherche alors la valeur minimum appropriée du χ^2 .

La méthode du gradient ($\nabla\chi^2$) détermine de façon grossière l'emplacement d'un minimum local. Ce minimum local dépend des valeurs initiales a_j et Δa_j que l'on donne au programme. Le programme procède ensuite en faisant un développement en série de Taylor de la fonction $\epsilon=f(t)$ jusqu'au premier ordre en fonction des paramètres a_j :

$$\epsilon(t) = \epsilon_0(t) + \sum_{j=1}^n \left(\frac{\partial \epsilon_0(t)}{\partial a_j} \delta a_j \right) \quad (B5)$$

Le résultat est une fonction linéaire pour ses incréments δa_j . Le programme utilise finalement la méthode analytique bien connue des moindres carrés pour obtenir une estimation finale des a_j .

Liste du code-programme:

```
#include <stdio.h>
#include <math.h>
#include <alloc.h>
#include <signal.h>
#include <dos.h>

/*****
/* PROGRAMME D'AJUSTEMENT DE COURBE NON-LINEAIRE POUR LES TRANSITIONS */
/* DE PHASES LIQUIDE-LIQUIDE REDIGER DANS LE CADRE DU PROJET DE MAIT- */
/* RISE PORTANT SUR L'ETUDE DU COMPORTEMENT CRITIQUE DE LA CONSTANTE */
/* DIELECTRIQUE ET DE LA CONDUCTIVITE DU SYSTEME NITROETHANE+3METHYL- */
/* PENTANE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE. */
/* */
/* AUTEUR : JEAN HAMELIN */
/* ENDROIT : UNIVERSITE DU QUEBEC A TROIS-RIVIERES */
/* DATE : ANNEE 89-90 */
/* SYSTEME : COMPATIBLE AT */
/* LANGAGE : C */
/* */
/* REFERENCE : "DATA REDUCTION AND ERROR ANALYSIS FOR PHYSICAL SCIEN- */
```

```

/*          CES" DE PHILIP R. BEVINGTON          */
/*****/

#define NPTSMAX 100

double x[NPTSMAX],y[NPTSMAX],sx[NPTSMAX],sy[NPTSMAX],yfit[NPTSMAX];
double *a,*da,*sa,*deriv,teta,tc,lambda = 0.001,chibuf;
int nterms,npts=0,count,flag;

int main(int,char *[]);
int menu(void);
void reading(char *);
void errexit(int);
void fderiv(int,int);
void matinv(double **);
double functn(int,int,double *);
double fchisq(double *);
double curve(int);
double linefit(int);
void printing(double);
void printexit(int);

int main(int argc,char *argv[])
{
    int choix,i,index;
    char stop;
    double slope,buf,petit,chisqr,inc;

    if(argc > 2) errexit(2);

    choix = menu();
    clrscr();
    printf("\n\n température critique (°C): ");
    scanf("%lf",&tc);

    reading(argv[1]);

    a = (double *) malloc(nterms * sizeof(double));
    da = (double *) malloc(nterms * sizeof(double));

    for(i = 0; i < nterms ;i++){
        printf("\n estimation paramètre no %u: ",i+1);
        scanf("%lf",&buf);
        a[i] = buf;
        printf("\n son incrément de recherche: ");
        scanf("%lf",&buf);
        da[i] = buf;
    }
    clrscr();

    sa = (double *) malloc(nterms * sizeof(double));
    deriv = (double *) malloc(nterms * sizeof(double));

```

```

    if((x[1]-x[0])!=0.0)
        slope = (y[1]-y[0])/(x[1]-x[0]);
    else
        slope = 1.0;
    sx[0] = sqrt((sx[0]*sx[0]*slope*slope)+(sy[0]*sy[0]));
    if((x[npts-1]-x[npts-2])!=0.0)
        slope = (y[npts-1]-y[npts-2])/(x[npts-1]-x[npts-2]);
    else
        slope = 1.0;
    sx[npts-1] = sqrt((sx[npts-1]*sx[npts-1]*slope*slope)+(sy[npts-
1]*sy[npts-1]));
    for(i = 1; i < npts-1 ;i++){
        slope = linefit(i);
        sx[i] = sqrt((sx[i]*sx[i]*slope*slope)+(sy[i]*sy[i]));
    }

    buf = 1.7e308;
    petit = tc;

beg:printf("\n
——");
    printf("\n                                température: %7.4f°C      npts:
%d",tc,npts);
    printf("\n
——");
    lambda = 0.001;
    count = flag = 0;
    do{
        signal(SIGINT,printexit);
        chisqr = curve(choix);
        printf("\n  chi carré réduit: %24.18le",chisqr);
        sound(2000);
        delay(400);
        nosound();
        if(buf!=1.7e308){
            if(chisqr < buf)
                printf("          plus petit qu'à  %7.4f°C",petit);
            else
                if(chisqr > buf)
                    printf("          plus grand qu'à  %7.4f°C",petit);
                else
                    printf("          égalité avec  %7.4f°C",petit);
            }
        } while((count < 3)&&(flag != 2));
    for(i=0;i<2;i++){
        delay(250);
        sound(2000);
        delay(400);
        nosound();
    }

```

```

printf("\n\n désirez-vous arrêter ici(o-n)? ");
stop = getche();
if(stop == 'n'){
    if(chisqr < buf){
        buf = chisqr;
        petit = tc;
    }
    printf("\n changement de température : ");
    scanf("%lf",&inc);
    tc += inc;
    goto beg;
}
printing(chisqr);
}

int menu(void)
{
    int choix;
    clrscr();
    highvideo();
    printf("\n");
    cprintf("
=====
");
    printf("\n");
    cprintf(" || Logiciel d'ajustement de courbes non-linéaires pour
transitions de phases ||");
    printf("\n");
    cprintf(" || développé par Jean Hamelin à l'université du Québec à
Trois-Rivières ||");
    printf("\n");
    cprintf("
=====
");
    printf("\n");
    normvideo();
    printf("\n Faites votre choix parmi les 6 équations suivantes:\n");
    printf("\n[1]: Y = C[1] + C[2] * X");
    printf("\n[2]: Y = C[1] + C[2] * X + C[3] * X ** teta");
    printf("\n[3]: Y = C[1] + C[2] * X + C[3] * X ** c[4]");
    printf("\n[4]: Y = C[1] + C[2] * X + C[3] * X ** teta + C[4] * X **
teta+.5");
    printf("\n[5]: Y = C[1] + C[2] * X + C[3] * X ** C[5] + C[4] * X **
c[6]");
    printf("\n[6]: Y = C[1] + C[2] * X + C[3] * X ** teta * (1.0 + C[4] *
X ** 0.5)");
    printf("\n");
    do{ printf("\n choix: ");
        scanf("%d",&choix);
    } while((choix < 1) || (choix > 6));
    choix -= 1;
    if(choix == 0)

```

```

    nterms=2;
else
{
    if(choix == 1)
    {
        nterms=3;
        printf("\n\n exposant critique teta: ");
        scanf("%lf",&teta);
    }
    else
    {
        if(choix == 2)
            nterms=4;
        else
        {
            if(choix == 3)
            {
                nterms=4;
                printf("\n\n exposant critique teta: ");
                scanf("%lf",&teta);
            }
            else
            {
                if(choix == 4)
                    nterms=6;
                else
                {
                    if(choix == 5)
                    {
                        nterms=4;
                        printf("\n\n exposant critique teta: ");
                        scanf("%lf",&teta);
                    }
                }
            }
        }
    }
}
return(choix);
}

double linefit(int i)
{
    double slope,sumxy,sumx,sumy,sumxx;
    sumx = x[i-1] + x[i] + x[i+1];
    sumy = y[i-1] + y[i] + y[i+1];
    sumxx = x[i-1] * x[i-1] + x[i] * x[i] + x[i+1] * x[i+1];
    sumxy = x[i-1] * y[i-1] + x[i] * y[i] + x[i+1] * y[i+1];
    if((3.0*sumxx-sumx*sumx)!=0.0)
        slope = (3.0 * sumxy - sumx * sumy)/(3.0 * sumxx - sumx * sumx);
    else
        slope = 1.0;
    return(slope);
}

```



```

double curve(int choix)
{
    double **array,*weight,**alpha,*beta,*b,chisqr1,chisqr2;
    int i,j,k,nfree;

    array = (double **) malloc(nterms * sizeof(double *));
    alpha = (double **) malloc(nterms * sizeof(double *));
    weight = (double *) malloc(npts * sizeof(double));
    beta = (double *) malloc(nterms * sizeof(double));
    b = (double *) malloc(nterms * sizeof(double));
    for(i = 0; i < nterms ;i++) array[i] = (double *) malloc(nterms *
sizeof(double));
    for(i = 0; i < nterms ;i++) alpha[i] = (double *) malloc(nterms *
sizeof(double));
    for(i = 0; i < nterms ;i++){
        for(j = 0; j < nterms ;j++){
            alpha[i][j] = 0.0;
        }
        beta[i] = 0.0;
    }
    nfree = npts - nterms;
    for(i = 0; i < npts ;i++){
        weight[i] = 1.0 / (sx[i] * sx[i]);
        fderiv(choix,i);
        for(j = 0; j < nterms ;j++){
            beta[j] = beta[j] + weight[i] * (y[i] - functn(choix,i,a)) *
deriv[j];
            for(k = 0; k <= j ;k++){
                alpha[j][k] = alpha[j][k] + weight[i] * deriv[j] * deriv[k];
            }
        }
    }
    for(j = 0; j < nterms ;j++){
        for(k = 0; k <= j;k++) alpha[k][j] = alpha[j][k];
    }
    for(i = 0; i < npts ;i++) yfit[i] = functn(choix,i,a);
    chisqr1 = fchisq(&weight[0]);
go:for(j = 0; j < nterms ;j++){
    for(k = 0; k < nterms ;k++){
        array[j][k] = alpha[j][k] / sqrt(alpha[j][j] * alpha[k][k]);
    }
    array[j][j] = 1.0 + lambda;
}
    chibuf = chisqr1 / (double) nfree;
    matinv(array);
    for(j = 0; j < nterms ;j++){
        b[j] = a[j];
        for(k = 0; k < nterms ;k++){
            b[j] = b[j] + beta[k] * array[j][k] / sqrt(alpha[j][j] *
alpha[k][k]);
        }
    }
}

```

```

for(i = 0; i < npts ;i++) yfit[i] = functn(choix,i,b);
chisqr2 = fchisq(&weight[0]);
if(((chisqr1 - chisqr2) <= 0.0)&&(flag == 0)){
    count += 1;
    lambda *= 10.0;
    if(count < 3) goto go;
}
if((chisqr1 - chisqr2) <= 0.0) flag = 2;
if(((chisqr1 - chisqr2) < 0.00000001)&&((chisqr1 - chisqr2) > 0.0)){
    flag = 1;
    count += 1;
}
if((chisqr1 - chisqr2) >= 0.00000001){
    flag = 1;
    count = 0;
    for(j = 0; j < nterms ;j++){
        a[j] = b[j];
        sa[j] = sqrt(array[j][j] / alpha[j][j]);
    }
    lambda /= 10.0;
}
for(k = 0; k < nterms ;k++){
    free((double *)array[k]);
    free((double *)alpha[k]);
}
free((double *)array);
free((double *)alpha);
free((double *)weight);
free((double *)beta);
free((double *)b);
return(chisqr1 / (double) nfree);
}

```

```

double fchisq(double *w)
{
    double chisq = 0.0;
    int i;

    for(i = 0; i < npts ;i++)
        chisq += w[i] * (y[i] - yfit[i]) * (y[i] - yfit[i]);
    return(chisq);
}

```

```

void fderiv(int choix,int index)
{
    int i;
    double buf,yf;

    for(i = 0; i < nterms ;i++){
        buf = a[i];
    }
}

```

```

        a[i] = buf + da[i];
        yf = functn(choix,index,a);
        a[i] = buf - da[i];
        deriv[i] = (yf - functn(choix,index,a)) / (2.0 * da[i]);
        a[i] = buf;
    }
}

void matinv(double **array)
{
    int i,j,k,l;
    double buf,**result;

    result = (double **) malloc(nterms * sizeof(double *));

    signal(SIGFPE,printrexit);

    for(k = 0; k < nterms ;k++)
        result[k] = (double *) malloc(nterms * sizeof(double));
    for(k = 0,i = 0; k < nterms ;k++,i++){
        for(j = 0; j < nterms ;j++) result[k][j] = 0.0;
        result[k][i] = 1.0;
    }
    for(k = 0; k < nterms ;k++){
        for(i = k; i < nterms ;i++){
            if(array[i][0] != 1.0){
                buf = array[i][k];
                for(j = k; j < nterms ;j++) array[i][j] /= buf;
                for(l = 0; l < nterms ;l++) result[i][l] /= buf;
            }
        }
        for(i = k + 1; i < nterms ;i++){
            for(j = k; j < nterms ;j++) array[i][j] -= array[k][j];
            for(l = 0; l < nterms ;l++) result[i][l] -= result[k][l];
        }
        for(i = 0; i < k ;i++){
            buf = array[i][k];
            for(j = 0; j < nterms ;j++) array[i][j] -= array[k][j] * buf;
            for(l = 0; l < nterms ;l++) result[i][l] -= result[k][l] * buf;
        }
    }
    for(i = 0; i < nterms ;i++)
        for(j = 0; j < nterms ;j++)
            array[i][j] = result[i][j];
    for(k = 0; k < nterms ;k++) free((double *)result[k]);
    free((double *)result);
}

void reading(char *arg)
{
    int buf = 0;

```

```

FILE *infile;

if((infile = fopen(arg,"r")) == 0) errexit(1);

while(!feof(infile)){
    buf = fscanf(infile,"%lf %lf %lf
%lf\n",&x[npts],&sx[npts],&y[npts],&sy[npts]);
    if(buf == 0) errexit(3);
    npts +=1;
}
if(npts > 100) errexit(4);
fclose(infile);
}

char *errorlist[] = { "...impossible ouvrir fichier de données...",
                      "...mauvais nombre d'arguments dans l'appel du
programme...",
                      "...fichier de données mal formaté...",
                      "...capacité maximum de données dépassée..."};

void errexit(int errornb)
{
    fprintf(stderr,"\n erreur: %s\n",errorlist[errornb-1]);
    exit(errornb);
}

double functn(int choix,int index,double *c)
{
    double tr,buf;

    tr = fabs(tc - x[index]) / (tc + 273.15);

    if(choix == 0)
        buf=c[0]+c[1]*tr;
    else
    {
        if(choix == 1)
            buf=c[0]+c[1]*tr+c[2]*pow(tr,teta);
        else
        {
            if(choix == 2)
                buf=c[0]+c[1]*tr+c[2]*pow(tr,c[3]);
            else
            {
                if(choix == 3)
                    buf=c[0]+c[1]*tr+c[2]*pow(tr,teta)+c[3]*pow(tr,teta+0.5);
                else
                {
                    if(choix == 4)
                        buf=c[0]+c[1]*tr+c[2]*pow(tr,c[4])+c[3]*pow(tr,c[5]);
                    else

```

```

        if(choix == 5)

buf=c[0]+c[1]*tr+c[2]*tr*pow(tr,teta)*(1.0+c[3]*pow(tr,0.5));
    }
    }
    }

    return(buf);
}

void printing(double chisqr)
{
    int i;
    clrscr();
    printf("\n\n chi carré réduit: %24.18le    tc: %7.4f    npts:
%d\n",chisqr,tc,npts);
    printf("\n (incertitude sur les coefficients donnée avec 1 déviation
standard)\n");
    for(i = 0; i < nterms ;i++) printf("\n a(%u): %24.18le    sa(%u):
%24.18le",i,a[i],i,sa[i]);
    printf("\n");
}

void printexit(int sig)
{
    int i;
    clrscr();
    if(sig == 8)
        printf("\n\n ... matrice singulière rencontrée ...");
    else
    {
        if(sig == 2)
            printf("\n\n ... bris de programme rencontré ...");
    }
    printf("\n\n chi carré réduit: %24.18le    tc: %7.4f    npts:
%d\n",chibuf,tc,npts);
    printf("\n (incertitude sur les coefficients donnée avec 1 déviation
standard)\n");
    for(i = 0; i < nterms ;i++) printf("\n a(%u): %24.18le    sa(%u):
%24.18le",i,a[i],i,sa[i]);
    printf("\n");
    exit(1);
}

```

Transformation de Legendre

Géométriquement, soit une courbe plane $f(x_1, x_2)=0$ en coordonnées cartésiennes. Une transformation de Legendre est une transformation ponctuelle qui fait correspondre à tout point (x_1, x_2) de la courbe le même point de la même courbe avec les nouvelles coordonnées (ξ_1, ξ_2) telles que:

$$\xi_1 = \frac{dx_2}{dx_1} \quad \text{et} \quad \xi_2 = x_2 - \xi_1 \cdot x_1$$

La courbe est alors définie par l'équation $\Phi = \Phi(\xi_1, \xi_2)$. Plus spécifiquement, ξ_1 est la pente de la tangente à la courbe en (x_1, x_2) et ξ_2 , l'ordonnée à l'origine de cette tangente. La transformation inverse est aussi une transformation de Legendre:

$$x_1 = \frac{d\xi_2}{d\xi_1} \quad \text{et} \quad x_2 = \xi_2 + \xi_1 \cdot x_1$$

Soit maintenant, selon Mistura², la densité d'énergie $\rho_0 = \rho_0(s, \rho, D)$ dont l'équation thermodynamique fondamentale s'écrit:

$$d\rho_0 = T \cdot ds + \mu \cdot d\rho + E \cdot dD \quad (C1)$$

Définissons un potentiel Φ tel que $\Phi = \Phi(T, \mu, E)$ dont la différentielle totale s'écrit:

$$d\Phi = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_{\mu, E} dT + \left(\frac{\partial \Phi}{\partial \mu} \right)_{T, E} d\mu + \left(\frac{\partial \Phi}{\partial E} \right)_{T, \mu} dE \quad (C2)$$

Posons maintenant que: $\Phi = T \cdot s + \mu \cdot \rho + E \cdot D - \rho_0 \quad (C3)$

La différentielle de l'équation (C3) s'écrit:

$$d\Phi = T \cdot ds + s \cdot dT + \mu \cdot d\rho + \rho \cdot d\mu + E \cdot dD + D \cdot dE - d\rho_0 \quad (C4)$$

Portons l'équation (C1) dans (C4) pour obtenir la transformation voulue:

$$d\Phi = s \cdot dT + \rho \cdot d\mu + D \cdot dE \quad (C5)$$

Mistura², quant à lui, a obtenu $d\Phi = -s \cdot dT - \rho \cdot d\mu - D \cdot dE$, i.e. il a posé, au lieu de l'équation (C3), l'équation $\Phi = \rho_0 + T \cdot s - \mu \cdot \rho - E \cdot D$. Cependant, cette dernière équation ne respecte pas l'équation (C2) puisqu'on obtient $\Phi \rightarrow \Phi(-T, -\mu, -E)$ au lieu de $\Phi \rightarrow \Phi(T, \mu, E)$. Il y a donc une asymétrie dans la façon dont Mistura² a posé ses équations. Sengers et al.⁶ quant à eux, respectent la symétrie des équations.

Développement en double série de Taylor

Un développement en série de Taylor d'une fonction $f(x)$ au point $x=\alpha$ est représentée par une série infinie, ou finie plus un reste, dont les coefficients des termes de la série sont les dérivées successives de la fonction.

$$f(x) = f(\alpha) + (x-\alpha) \frac{df(\alpha)}{dx} + \frac{(x-\alpha)^2}{2!} \frac{d^2f(\alpha)}{dx^2} + \dots + \frac{(x-\alpha)^{n-1}}{(n-1)!} \frac{d^{(n-1)}f(\alpha)}{dx^{(n-1)}} + R_n$$

Si $\lim_{n \rightarrow \infty} R_n = 0$ alors $f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(x-\alpha)^n}{n!} f^{(n)}(\alpha)$.

Pour une fonction à deux variables, au point (α, β) on a :

$$f(x,y) = f(\alpha,\beta) + (x-\alpha) \frac{\partial f(\alpha)}{\partial x} + (y-\beta) \frac{\partial f(\beta)}{\partial y} + \frac{1}{2!} \left[(x-\alpha)^2 \frac{\partial^2 f(\alpha)}{\partial x^2} + 2(x-\alpha)(y-\beta) \frac{\partial^2 f(\alpha,\beta)}{\partial x \partial y} + (y-\beta)^2 \frac{\partial^2 f(\beta)}{\partial y^2} \right] + \dots$$

Pour la variable de champ "relevant" $\tau = \tau(T^*, \mu^*, E^*)$ au point critique :

$$\tau = \tau(T_c^*, \mu_c^*, E_c^*) + (T^* - T_c^*) \frac{\partial \tau(T_c^*)}{\partial T^*} + (\mu^* - \mu_c^*) \frac{\partial \tau(\mu_c^*)}{\partial \mu^*} + \dots$$

que l'on réécrit sous une autre forme en utilisant la notation :

$$\tau(T_c^*, \mu_c^*, E^*) = \tau^{(0,0)}(E^*) = 0$$

$$\frac{\partial \tau(T_c^*)}{\partial T^*} = \tau^{(1,0)} \quad \frac{\partial \tau(\mu_c^*)}{\partial \mu^*} = \tau^{(0,1)} \quad \text{etc...}$$

ce qui nous permet d'écrire finalement:

$$\tau = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{l=0}^{\infty} \tau^{(k,l)} \cdot [T^* - T_c^*]^k \cdot [\mu^* - \mu_c^*]^l$$