

UNIVERSITE DU QUEBEC

MEMOIRE PRESENTE A
L'UNIVERSITE DU QUEBEC A TROIS-RIVIERES

COMME EXIGENCE PARTIELLE
DE LA MAITRISE EN PHYSIQUE

PAR

JIE TANG

MESURE DE L'ANOMALIE CRITIQUE DE L'INDICE DE REFRACTION
DU MELANGE BINAIRES NITROETHANE-CYCLOHEXANE

FEVRIER 1993

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.

REMERCIEMENTS

Je désire exprimer ma plus profonde reconnaissance à mon superviseur et co-directeur de mémoire, le Docteur Jacques Goyette, professeur de physique et membre du Groupe de recherche sur les diélectriques du département de physique à l'Université du Québec à Trois-Rivières. Son omniprésence et son dévouement ont contribué à la réalisation de ce mémoire. Tout au long de la recherche et de la rédaction, son appui a été d'une aide précieuse. Grâce à lui, j'ai obtenu de judicieux conseils et renseignements pertinents qui m'ont conduit au succès de cet ouvrage.

Mes remerciements s'adressent également au directeur du Groupe de recherche sur les diélectriques et directeur de ce mémoire, le Docteur Tapan K. Bose qui a fait preuve de beaucoup d'attention, de patience et vigilance à mon égard. Je veux lui témoigner ma gratitude du support financier qu'il m'a fourni.

Je remercie sincèrement le Docteur Jean-Marie St-Arnaud, professeur au département de physique, pour son dévouement, son aide indispensable à la réalisation des nombreux travaux

expérimentaux. Son soutien m'a guidé et encouragé tout au long des études du programme de la maîtrise.

Une amicale reconnaissance va à tous les professeurs pour l'enseignement qu'ils m'ont prodigué; principalement au Docteur Tapan K.Bose, au Docteur Louis Marchildon et au Docteur John Miletic.

Finalement, un grand merci dans toute sa simplicité au personnel de l'atelier de mécanique et au personnel de la bibliothèque de notre Université, aussi qu'aux secrétaires du Groupe de recherche sur les diélectriques mesdames Lucie Bellemare et Jacqueline Moreau et à la secrétaire du département de physique madame Aline Simoneau.

RESUME

Selon les théories actuelles, il existe deux contributions à l'anomalie critique de l'indice de réfraction pour un mélange liquide binaire; la première provient de l'anomalie de la densité tandis que l'autre est une contribution intrinsèque proportionnelle à dT_c/dE^2 où E est le champ électrique local et T_c la température critique.

Afin de calculer l'anomalie critique et déterminer s'il y a un effet intrinsèque important, nous avons mesuré la variation de l'indice de réfraction, le long de diverses isothermes, de la phase homogène située au-dessus du point critique pour le mélange liquide binaire nitroéthane-cyclohexane (NE-CH).

Nous avons utilisé deux systèmes de mesure lors de nos expériences; l'interféromètre de Michelson et l'interféromètre à réseaux de diffraction. Le premier système ayant développé des instabilités importantes lors de son utilisation, nos meilleures mesures sont celles effectuées avec l'interféromètre à réseaux de diffraction.

Notre étude ne nous a pas permis de détecter d'anomalie critique de l'indice de réfraction pour NE-CH. En supposant que nos échantillons aient eu la composition critique et que l'anomalie critique de l'indice de réfraction était nulle, la comparaison de nos mesures avec les résultats déjà connus de la densité nous permet de conclure que le système binaire NE-CH possède un effet intrinsèque proportionnel à dT_c/dE^2 de même valeur mais de signe opposé à l'effet extrinsèque provenant de la densité. Pour compléter les informations relatives à ce système binaire, nous présentons, pour première fois, les mesures de dT_c/dP , la pente de la ligne des points critiques par rapport à la pression, pour ce mélange.

TABLE DES MATIERES

	PAGE
REMERCIEMENTS	i
RESUME	iii
TABLE DES MATIERES	v
LISTE DES FIGURES	viii
LISTE DES TABLEAUX	xi
INTRODUCTION	1
Liste des ouvrages cités dans l'introduction	5
CHAPITRE I: <u>THEORIE</u>	
1.1. Introduction	6
1.2. Indice de réfraction au point critique	8
1.2.1. Anomalie de la densité	9
1.2.2. Anomalie intrinsèque	
1.2.2.1. Anomalie de la constante diélectrique ..	13
1.2.2.2. Anomalie de l'indice de réfraction	18
1.3. Mesure de dT_c/dP	23
Liste des ouvrages cités dans le chapitre I	26
CHAPITRE II: <u>METHODE EXPERIMENTALE</u>	
<u>DESCRIPTION DU MONTAGE (I)</u>	27
2.1. La cellule d'échantillon	28

2.2. Contrôle de température	28
2.2.1. Le bain extérieur	31
2.2.2. Le bain intérieur	32
2.2.3. Thermomètre et contrôleur de température	32
2.3. L'interféromètre-laser du type Michelson	
2.3.1. Description de la source laser	34
2.3.2. Description de l'interféromètre du type Michelson	36
2.4. Vibrations mécaniques	37
2.5. Compensation en pression et température	38
2.6. Dilatation thermique de la cellule	44
2.7. Préparation de l'échantillon	47
2.8. Procédure expérimentale	49
2.9. La mesure de dT_c/dP	51

DESCRIPTION DU MONTAGE (II)

2.10. Modification du montage	55
2.10.1. Description de l'interféromètre à réseaux de diffraction	55
2.10.2. Description du bain et de la cellule	58
Liste des ouvrages cités dans le chapitre II	61

CHAPITRE III: RESULTATS EXPERIMENTAUX

3.1. Indice de réfraction du dodécane	62
3.2. Indice de réfraction du nitroéthane-cyclohexane (NE-CH)	

3.2.1. La mesure avec l'interféromètre du type Michelson	65
3.2.2. La mesure avec l'interféromètre à réseaux de diffraction	68
3.3. La mesure de dT_c/dP	93

CHAPITRE IV: DISCUSSION ET ANALYSE

4.1. Dégradation des mesures sur l'interféromètre du type Michelson	95
4.2. La mesure avec l'interféromètre à réseaux de diffraction	
4.2.1. Introduction	96
4.2.2. Effet du point critique sur l'indice de réfraction	96
4.2.3. Méthode d'analyse des données expérimentales	97
4.2.4. Analyse des données expérimentales de NE-CH et discussion.....	99
4.3. Conclusion	118
Liste des ouvrages cités dans le chapitre IV	121

LISTE DES FIGURES

FIGURES	PAGE
2.1 Schéma du montage pour la mesure de l'indice de réfraction avec l'interféromètre du type Michelson	29
2.2 Vue en coupe de la cellule optique (I)	30
2.3 Faisceau à double fréquence à la sortie du laser He-Ne couplé à l'interféromètre de Michelson	35
2.4 Illustration du chemin optique dans l'interféromètre du type Michelson	39
2.5 Diagramme de phase général d'un mélange binaire	48
2.6 Organigramme décrivant la procédure de la mesure de l'indice de réfraction	50
2.7 Vue de coupe de la cellule dans la mesure de dT_c/dP	53
2.8 Schéma du montage pour la mesure de dT_c/dP	54
2.9 Schéma de l'interféromètre à réseaux de diffraction	56
2.10 Vue en coupe de la cellule optique (II)	60
3.1 Le nombre de franges en fonction de la température pour le dodécane	64
3.2 Le nombre de franges en fonction de la température pour NE-CH sur l'interféromètre du type Michelson	67
3.3 Le nombre de franges en fonction de la température et droite d'ajustage pour la série A	75

3.4 Résidus du nombre de franges en fonction de la température pour la série A	76
3.5 Le nombre de franges en fonction de la température et droite d'ajustage pour la série B	77
3.6 Résidus du nombre de franges en fonction de la température pour la série B	78
3.7 Le nombre de franges en fonction de la température et droite d'ajustage pour la série C	79
3.8 Résidus du nombre de franges en fonction de la température pour la série C	80
3.9 Le nombre de franges en fonction de la température et droite d'ajustage pour la série D	81
3.10 Résidus du nombre de franges en fonction de la température pour la série D	82
3.11 Le nombre de franges en fonction de la température et droite d'ajustage pour la série E	83
3.12 Résidus du nombre de franges en fonction de la température pour la série E	84
3.13 Le nombre de franges en fonction de la température et droite d'ajustage pour la série F	85
3.14 Résidus du nombre de franges en fonction de la température pour la série F	86
3.15 Le nombre de franges en fonction de la température et droite d'ajustage pour la série G	87
3.16 Résidus du nombre de franges en fonction de la température pour la série G	88

3.17 Le nombre de franges en fonction de la température et droite d'ajustage pour la série H	89
3.18 Résidus du nombre de franges en fonction de la température pour la série H	90
3.19 Le nombre de franges en fonction de la température et droite d'ajustage pour la série I	91
3.20 Résidus du nombre de franges en fonction de la température pour la série I	92
3.21 Variation de la température critique en fonction de la pression pour NE-CH	94

LISTE DES TABLEAUX

TABLEAUX	PAGE
2.1 Valeurs de $\partial n/\partial T$ ($\times 10^{+7}$)	42
2.2 Valeurs de $\partial n/\partial P$ ($\times 10^{+6}$)	43
3.1 Les nombres de franges en fonction de la température pour le dodécane	65
3.2 Les nombres de franges en fonction de la température pour NE-CH sur l'interféromètre du type Michelson	68
3.3 Les nombres de franges en fonction de la température pour NE-CH sur l'interféromètre à réseaux de diffraction (les séries A, B et C)	70
3.4 Les nombres de franges en fonction de la température pour NE-CH sur l'interféromètre à réseaux de diffraction (de la série D à la série G)	71
3.5 Les nombres de franges en fonction de la température pour NE-CH sur l'interféromètre à réseaux de diffraction (la série H et série I)	73
3.6 Variation de la température critique en fonction de la pression pour NE-CH	93
4.0 Les point utilisés pour calculer $d\rho/dT$	101
4.1 Résultats de l'ajustage des données expérimentales de la série A au moyen du programme des moindre carrés linéaires	104

4.2 Résultats de l'ajustage des données expérimentales de la série B au moyen du programme des moindres carrés linéaires	105
4.3 Résultats de l'ajustage des données expérimentales de la série C au moyen du programme des moindres carrés linéaires	106
4.4 Résultats de l'ajustage des données expérimentales de la série D au moyen du programme des moindres carrés linéaires	107
4.5 Résultats de l'ajustage des données expérimentales de la série E au moyen du programme des moindres carrés linéaires	108
4.6 Résultats de l'ajustage des données expérimentales de la série F au moyen du programme des moindres carrés linéaires	110
4.7 Résultats de l'ajustage des données expérimentales de la série G au moyen du programme des moindres carrés linéaires	112
4.8 Résultats de l'ajustage des données expérimentales de la série H au moyen du programme des moindres carrés linéaires	114
4.9 Résultats de l'ajustage des données expérimentales de la série I au moyen du programme des moindres carrés linéaires	116

INTRODUCTION

Les fluctuations importantes qui se développent près du point de démixtion des mélanges liquides binaires affectent plusieurs propriétés physiques, comme la densité, la constante diélectrique et l'indice de réfraction. La densité montre une anomalie qui peut être reliée à l'anomalie de la chaleur spécifique à pression et composition constantes $C_{p,x}$, qui possède une divergence d'exposant critique α . Une anomalie est aussi prévue pour la constante diélectrique statique ϵ et l'indice de réfraction n sur la base de la thermodynamique [1-2], aussi bien que de théories microscopiques [3-4]. Des arguments thermodynamiques de Sengers et al. [2] et Mistura [1] prédisent qu'il y a deux contributions à l'anomalie critique de n et ϵ . La première provient de l'anomalie de la densité tandis que l'autre est une contribution intrinsèque proportionnelle à dT_c/dE^2 où E est le champ électrique et T_c la température critique. Selon les théories microscopiques, on peut prédire que le long de l'isochore critique dans la phase de coexistence, la permittivité démontrera un effet singulier mais fini obéissant aux relations d'échelles.

L'anomalie intrinsèque de la constante diélectrique a été mesurée dans quelques mélanges binaires [5-8]. Pour la première fois, une contribution intrinsèque à l'anomalie de l'indice de réfraction a été mesurée dans le mélange binaire triéthylamine-eau par Pépin et al.[9]. Notre projet qui porte sur l'étude d'un mélange binaire, va donc permettre de vérifier si de tels effets intrinsèques existent dans d'autres systèmes.

Pour ce faire, nous avons retenu, le mélange binaire nitroéthane-cyclohexane (NE-CH) pour lequel une anomalie diélectrique intrinsèque a été clairement mesurée par J. Thoen et al.[8]. Si l'on compare la dépendance en température de la constante diélectrique statique à la dépendance en température de la densité, il est clair que les effets des deux anomalies sont de signes contraires et que l'anomalie de densité est plus petite. Ces résultats nous suggèrent l'existence possible d'une anomalie intrinsèque critique dans l'indice de réfraction de ce mélange et ce sera là l'objet de nos travaux.

L'exposant critique α caractérise le comportement critique de la chaleur spécifique à pression et composition constantes [2]:

$$C_{P,X} = C_1 + C_2 t + C_3 t^{-\alpha} + C_4 t^{-\alpha+\Delta} + \dots \quad I-1$$

tandis que la densité est donnée par:

$$\rho = \rho_0 + R_2 t + R_3 t^{1-\alpha} + R_4 t^{1-\alpha+\Delta} + \dots \quad I-2$$

et l'indice de réfraction par:

$$n = n_0 + N_2 t + N_3 t^{1-\alpha} + N_4 t^{1-\alpha+\Delta} + \dots \quad \text{I-3}$$

où $t = (T-T_c)/T_c$, α est l'exposant critique de chaleur spécifique, et Δ est la première correction au facteur d'échelle. Selon la théorie du groupe de renormalisation, les systèmes binaires appartiennent au modèle d'Ising ayant $\alpha = 0.11$ et $\Delta = 0.50$ [10]. Comme il a été dit au début, il y a deux contributions à l'anomalie critique de n (i.e. N_3): la première, la contribution extrinsèque, provient de l'anomalie de densité proportionnelle à dT_c/dP (P est la pression); la deuxième, la contribution intrinsèque, est proportionnelle à dT_c/dE^2 .

Les coefficients R_3 et C_3 des développements de ρ et de $C_{p,x}$ peuvent être reliés entre eux si l'on connaît dT_c/dP , la pente de la ligne de points critiques par rapport à la pression. De I-1 et I-2, on obtient

$$R_3 = [\rho_0^2 C_3 / (1-\alpha)] / (dT_c/dP), \quad \text{I-4}$$

On peut aussi remarquer qu'en se servant du facteur deux-échelles de la classe universelle du modèle d'Ising (la classe à laquelle appartiennent les mélange binaires), on déduit que:

$$X = (\rho_0^2 C_3 \xi_0^3) / (\alpha k_\beta) \quad \text{I-5}$$

où ξ_0 est l'amplitude de la longueur de corrélation et k_β la

constante de Boltzmann. On peut donc calculer R_3 à partir d'une mesure de ξ_0 .

Si on néglige la contribution intrinsèque, la loi de Lorentz-Lorenz donne la relation suivante entre N_3 et R_3 (la loi de Lorentz-Lorenz donne la relation entre l'indice de réfraction d'un milieu et sa densité). (Voir le chapitre 1.2.1)

$$R'_3 = (\delta \rho / \delta n)_{P, X} N_3 . \quad \text{I-6}$$

où R'_3 est le coefficient de terme de $t^{1-\alpha}$ dans I-2 mais déduite des mesures d'indice de réfraction.

Notre programme de recherche consiste donc à mesurer l'indice de réfraction en fonction de la température dans la phase homogène située au-dessus du point critique de NE-CH. En comparant R_3 , l'anomalie de la densité mesurée et R'_3 , l'anomalie de la densité déduite des mesures d'indice de réfraction, on peut déterminer la cause principale de l'anomalie de l'indice de réfraction au point critique.

Le présent travail comprend quatre chapitres. La théorie fait l'objet du chapitre I. Dans le chapitre II, nous exposons la méthode expérimentale en vue de déterminer l'anomalie de l'indice de réfraction. Le chapitre III a pour objet la présentation de nos résultats expérimentaux. Le chapitre IV est consacré à l'analyse de ces résultats et à une discussion générale.

LISTE DES OUVRAGES CITES DANS L'INTRODUCTION

- [1] L. Mistura, J. Chem. Phys., 59, 4563, (1973).
- [2] J. V. Sengers, D. Bedeaux, P. Mazur et S. C. Greer, Physica, 104A, 573 (1980).
- [3] G. Stell et J. Hoye, Phys. Rev. Lett., 33, 1268, (1974).
- [4] J. Goulon, J.-L. Greffe et D.W. Oxtoby, J. Chem. Phys., 70, 4742, (1979).
- [5] J. Thoen, R. Kindt et W. Van Dael, Phys. Lett., 87A, 73, (1981) et 76A, 445, (1980).
- [6] D. T. Jacobs et S. C. Greer, Phys. Rev. A, 24, 2075, (1981).
- [7] B. C. Miller, E. A. Clerke et S. C. Greer, J. Phys. Chem., 87, 1063, (1983).
- [8] J. Thoen, R. Kindt, W. Van Dael, M. Merabet et T. K. Bose, Physica, A156, 92, (1989).
- [9] C. Pépin, T. K. Bose et J. Thoen, Phys. Rev. Lett., 60, 2507, (1988).
- [10] J. C. LeGuillou and J. Zinn-Justin, Phys. Rev. B21, 3976 (1980); J. Phys. Lett. 46, L137 (1985).

CHAPITRE I

THEORIE

1.1 INTRODUCTION

Beaucoup de systèmes physiques possèdent des transitions de phase se terminant en un point critique. Ces systèmes peuvent être caractérisés par un paramètre d'ordre qui tend vers zéro au point critique. Lorsqu'une fonction de réponse d'un paramètre d'ordre (spécifiant la réponse du système à une force extérieure) diverge au point critique, ceci montre que le système a atteint une limite de stabilité [1]. Par exemple, pour les fluides, le paramètre d'ordre est la différence entre la densité mesurée et la densité au point critique, ($\rho - \rho_C$); sa fonction de réponse, la dérivée de la densité par rapport à la pression est proportionnelle à la compressibilité isothermique k_T .

Lorsque la fonction de réponse diverge, cela signifie que de grandes fluctuations du paramètre d'ordre ont lieu pour de petites variations d'énergie libre. Ces fluctuations connues comme de l'opalescence critique peuvent se manifester par une dispersion critique de la lumière, donnant ainsi aux fluides une apparence laiteuse. Ce phénomène peut être décrit au moyen de la fonction de corrélation $G(r)$ et de la longueur de corrélation ξ qui, sous des conditions normales, est approximativement égale à la distance

d'interaction entre deux particules. Cependant, à proximité d'un point critique, de grandes fluctuations sont présentes et la longueur de corrélation ξ devient supérieure à la distance d'interaction entre une paire de particules et diverge au point critique.

A cause de ces fluctuations, beaucoup de propriétés physiques montrent des anomalies dans leur comportement. Parce que les fluctuations s'étendent sur des régions contenant un grand nombre de particules, les détails des interactions entre les particules ne sont pas pertinents et on remarque beaucoup de similarité dans le comportement critique de divers systèmes; cette similarité est connue sous le nom d'universalité.

Le comportement anormal de propriétés physiques près d'un point critique est décrit par des règles simples. L'approche d'une propriété de sa valeur critique peut être exprimée comme un loi de puissance avec des exposants critiques [1].

Nous donnons ici une définition générale de l'exposant critique pour décrire le comportement critique d'une fonction quelconque $f(t)$, où

$$t = \frac{T-T_c}{T_c} \quad (1-1)$$

t est la température réduite, une variable sans dimension. On suppose que cette fonction $f(t)$ est positive et continue pour de faibles valeurs de t , et que la limite

$$\lambda \equiv \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{\ln f(t)}{\ln t} \quad (1-2)$$

existe. λ étant l'exposant critique lié à la fonction $f(t)$.

En général, nous avons une expression fonctionnelle avec des termes de correction

$$f(t) = At^x(1+Bt^y+\dots) \quad (y>0) . \quad (1-3)$$

où A et B sont des coefficients, x un exposant critique et y une correction.

1.2 INDICE DE REFRACTION AU POINT CRITIQUE

Au voisinage du point critique, la variation de l'indice de réfraction se comporte de la façon suivante [2] [3]:

$$\Delta n = \left(\frac{\partial n}{\partial T} \right)_{p, \phi_c}^{\text{reg}} (T - T_c) \Delta \rho_c + \Delta F_c . \quad (1-4)$$

Le premier terme représente la variation thermique régulière à la composition critique et la pression constante, le deuxième terme est relié à l'anomalie de densité tandis que le dernier représente un effet intrinsèque. Décrivons maintenant en détail le rôle de chacun de ces termes singuliers.

1.2.1 ANOMALIE DE DENSITE

L'anomalie de densité ($\Delta \rho_c$), peut être relié [2] à la relation générale de Lorentz-Lorenz:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} \sum_i \gamma_i \rho_i \frac{1}{1-F} \quad (1-5)$$

où γ_i est la polarisabilité du milieu i , ρ_i sa densité tandis que F est une correction mesurée, de l'ordre de 1%, due aux effets de champs locaux [3]. Dans un système donné, le coefficient d'expansion thermique $\beta_{p,\chi}$ varie selon la même loi de puissance que la chaleur spécifique $C_{p,\chi}$ [4]. La relation entre les chaleurs

spécifiques à pression et volume constant ($C_{P,\chi}$ et $C_{V,\chi}$), la température (T), la pression (P), le volume (V) et $\beta_{P,\chi}$ est

$$C_{P,\chi} - C_{V,\chi} = TV\beta_{P,\chi} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V,\chi} \quad (1-6)$$

où, par définition, la coefficient d'expansion au point critique sera:

$$\beta_{P,\chi_c} = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P,\chi_c} = - \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_{P,\chi_c} . \quad (1-7)$$

De ces relations, on tire que la variation thermique de l'indice aura la forme:

$$\left(\frac{\partial n}{\partial T} \right)_{P,\chi_c} = - \left[\rho \left(\frac{\partial n}{\partial \rho} \right) \right]_{P,\chi_c} \beta_{P,\chi_c} . \quad (1-8)$$

On sait que $\beta_{P,\chi}$ a un comportement critique gouverné par la relation [4]:

$$\beta_{P,\chi_c} = \beta_{P,\chi_c}^{reg} + \beta_{P,\chi_c}^0 \left(\frac{T - T_c}{T_c} \right)^{-\alpha} . \quad (1-9)$$

En prenant simplement la partie non régulière de β_{P,χ_c} , on

on aura:

$$\Delta \rho_C = - \int dT \left(\rho \frac{\partial n}{\partial \rho} \right)_{P, \chi_c}^{reg} \beta_{P, \chi_c}^0 \left(\frac{T-T_c}{T_c} \right)^{-\alpha} \quad (1-10)$$

et

$$\Delta \rho_C = - \rho \left(\frac{\partial n}{\partial \rho} \right)_{P, \chi_c}^{reg} \beta_{P, \chi_c}^0 \frac{(T-T_c)^{1-\alpha}}{1-\alpha} T_c^\alpha. \quad (1-11)$$

Sachant que:

$$\left(\rho \frac{\partial n}{\partial \rho} \right)_{P, \chi_c}^{reg} = \frac{(n^2-1)(n^2+2)}{6n}, \quad (1-12)$$

on peut écrire:

$$\Delta \rho_C = - \frac{(n^2-1)(n^2+2)}{6n} \beta_{P, \chi_c}^0 \frac{(T-T_c)^{1-\alpha}}{(1-\alpha)} T_c^\alpha. \quad (1-13)$$

On a la relation suivante reliant l'anomalie de la chaleur spécifique et celle du coefficient d'expansion thermique

$$\beta_{P, \chi_c}^0 = \left(\frac{\partial T_c}{\partial P} \right)_{V, \chi_c} C_{P, \chi_c}^0 \rho_c \frac{1}{T_c}. \quad (1-14)$$

Cela permet d'obtenir

$$\Delta \rho_c = -\frac{(n^2-1)(n^2+2)}{6n} \frac{T_c^{\alpha-1}}{1-\alpha} \left(\frac{\partial T_c}{\partial P} \right)_{V, \chi_c} \rho_c C_{P, \chi_c}^0 \times (T-T_c)^{1-\alpha}. \quad (1-15)$$

En isolant les termes en $(T-T_c)^{1-\alpha}$, on obtient:

$$\Delta \rho_c = R (T-T_c)^{1-\alpha}. \quad (1-16)$$

On remarque que:

- 1° - Pour $(T-T_c) \rightarrow 0$, on a un comportement asymptotique.
- 2° - Quand $(T-T_c) > 0$, des corrections non analytiques peuvent être requises dans certain cas.

Donc, on aura comme expression plus générale:

$$\Delta \rho_c = R(T-T_c)^{1-\alpha} [1 + b_1(T-T_c)^\Delta + b_2(T-T_c)^{2\Delta} + \dots]. \quad (1-17)$$

Ici Δ est l'exposant de correction non analytique et sa valeur supposée est de 0.5 [5].

1.2.2 ANOMALIE INTRINSEQUÉ

1.2.2.1 ANOMALIE DE LA CONSTANTE DIELECTRIQUE

Considérons maintenant la correction ΔF_c (voir Eq.1-4), qui représente une expression théorique pour l'anomalie intrinsèque critique de l'indice de réfraction causée par l'effet intrinsèque. Pour exprimer explicitement ce terme ΔF_c , il est nécessaire d'introduire la description du comportement de la constante diélectrique près du point critique.

Nous considérons un fluide en présence d'un champ électrique. Nous restreindrons notre analyse à des systèmes isotropes pour lesquels l'induction électrique D est dans la même direction que le champ électrique E . Afin de caractériser le comportement thermodynamique près du point critique d'un mélange binaire, il est commode d'utiliser une description en terme de variables thermodynamiques intensives [6]. Ici nous prenons $\tilde{\mu}_1$ ou $\tilde{\mu}_2$ comme le potentiel, où $\tilde{\mu}_i = \frac{\mu_i}{T}$ est le potentiel chimique pour la composante i du mélange. Nous avons la relation différentielle (qui provient de la deuxième loi thermodynamique)

$$d(-\tilde{\mu}_2) = U d\tilde{T} + X d\tilde{\Delta} - \rho^{-1} d\tilde{\phi} + \rho^{-1} \tilde{\epsilon} d\tilde{E}^2 \quad (1-18)$$

où $U = \rho^{-1}u$ est l'énergie par molécule, X la concentration molaire de la composante 1, $\Delta = \tilde{\mu}_1 - \tilde{\mu}_2$, ϕ est le potentiel thermodynamique, ϵ la constante diélectrique et

$$\tilde{\phi} = \frac{\phi}{T}, \quad \tilde{T} = -\frac{1}{T}, \quad \tilde{\mu} = \frac{\mu}{T}, \quad \tilde{E} = \frac{E}{T} \quad (1-19)$$

$$u = \left(\frac{\partial \tilde{\phi}}{\partial \tilde{T}} \right)_{\tilde{\mu}, \tilde{E}}, \quad \rho = \left(\frac{\partial \tilde{\phi}}{\partial \tilde{\mu}} \right)_{\tilde{T}, \tilde{E}}, \quad \tilde{\epsilon} = \frac{\epsilon T}{2} = \left(\frac{\partial \tilde{\phi}}{\partial \tilde{E}^2} \right)_{\tilde{T}, \tilde{\mu}}. \quad (1-20)$$

Dans la théorie du groupe de renormalisation des phénomènes critiques, on considère un modèle de spin continu; un procédé systématique pour l'application des prédictions de ce modèle à un fluide est proposé par Ley-Koo et Green [7]. Par ce procédé, pour un mélange binaire, $\tilde{\mu}_2$ est séparé en une partie singulière $\tilde{\mu}_{2s}$ et une partie régulière $\tilde{\mu}_{2r}$

$$\tilde{\mu}_2 = \tilde{\mu}_{2s} + \tilde{\mu}_{2r}. \quad (1-21)$$

La partie régulière $\tilde{\mu}_{2r}$ est analytique par rapport à ses variables, tandis que la partie singulière $\tilde{\mu}_{2s}$ est représentée par un développement de Wegner [8]

$$\begin{aligned} \tilde{\mu}_{2s} = & |\tau|^{2-\alpha} f_0\left(\frac{h}{|\tau|^{\beta\delta}}\right) + \sum_{i=1}^{\infty} c_i |\tau|^{2-\alpha+\Delta_i} f_i\left(\frac{h}{|\tau|^{\beta\delta}}\right) + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} c_i c_j |\tau|^{2-\alpha+\Delta_i+\Delta_j} f_{ij}\left(\frac{h}{|\tau|^{\beta\delta}}\right) + \dots \end{aligned} \quad (1-22)$$

ici α , β , δ sont les exposants critiques de loi de puissance asymptotique pour la chaleur spécifique, la densité le long de la courbe de coexistence et le potentiel chimique le long de l'isotherme critique et obéissent à la relation $2-\alpha = \beta(\delta+1)$, tandis que les Δ_i sont les exposants de correction d'échelle. Les variables τ et h représentent les deux champs d'échelle pertinents, ils sont supposés être des fonctions analytiques des champs physiques (i.e. la température et le potentiel thermodynamique), et approchent une valeur finie au point critique. Les champs d'échelle peuvent être développés en une série de Taylor

$$\tau = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{l=0}^{\infty} \tau^{(k,l)} (\tilde{\phi}, \tilde{E}) \{ \tilde{T} - \tilde{T}_c(\tilde{\phi}, \tilde{E}) \}^k \{ \tilde{\Delta} - \tilde{\Delta}_c(\tilde{\phi}, \tilde{E}) \}^l, \quad (1-23)$$

$$h = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{l=0}^{\infty} h^{(k,l)} (\tilde{\phi}, \tilde{E}) \{ \tilde{T} - \tilde{T}_c(\tilde{\phi}, \tilde{E}) \}^k \{ \tilde{\Delta} - \tilde{\Delta}_c(\tilde{\phi}, \tilde{E}) \}^l, \quad (1-24)$$

$$c_i = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{l=0}^{\infty} c_i^{(k,l)}(\tilde{\phi}, \tilde{E}) \{ \tilde{T} - \tilde{T}_C(\tilde{\phi}, \tilde{E}) \}^k \{ \tilde{\Delta} - \tilde{\Delta}_C(\tilde{\phi}, \tilde{E}) \}^l \quad (1-25)$$

avec

$$\tau^{(0,0)}(\tilde{\phi}, \tilde{E}) = 0, \quad h^{(0,0)}(\tilde{\phi}, \tilde{E}) = 0, \quad c_i^{(0,0)}(\tilde{\phi}, \tilde{E}) \neq 0. \quad (1-26)$$

Considérons maintenant la séparation de phase au point critique aux valeurs de $\tilde{\phi}$ et \tilde{E} . En remplaçant les variables \tilde{T} et $\tilde{\Delta}$ par τ et h , nous obtenons de l'équation (1-18)

$$\rho^{-1}\tilde{\epsilon} = -\left(\frac{\partial \tilde{\mu}_2}{\partial \tilde{E}^2}\right)_{\tau, h, \tilde{\phi}} - U\left(\frac{\partial \tilde{T}}{\partial \tilde{E}^2}\right)_{\tau, h, \tilde{\phi}} - X\left(\frac{\partial \tilde{\Delta}}{\partial \tilde{E}^2}\right)_{\tau, h, \tilde{\phi}}. \quad (1-27)$$

Pour obtenir la constante diélectrique indépendamment du champ électrique, il est suffisant d'évaluer U et X en l'absence d'un champ électrique et d'évaluer \tilde{E} dans la limite $\tilde{E} \rightarrow 0$. Nous considérons ici la dépendance en température de ϵ le long de l'isochore critique $x=x_c$ au-dessus de la température critique.

Nous obtenons:

$$\rho^{-1}\tilde{\epsilon} = \rho_c^{-1}\tilde{\epsilon}_c \left[1 + \tilde{\epsilon}_0 (\Delta \tilde{T})^{1-\alpha} + \tilde{\epsilon}_1 (\Delta \tilde{T}) + \tilde{\epsilon}_2 (\Delta \tilde{T})^{1-\alpha+\Delta_1} \right] \quad (1-28)$$

avec

$$\rho_c^{-1} \tilde{\epsilon}_0 = -U_c u_0 \lim_{\tilde{E} \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \tilde{T}_c}{\partial \tilde{E}^2} \right)_{\tilde{\phi}} . \quad (1-29)$$

La densité le long de l'isochore critique au-dessus de la température critique a un développement de la forme [4]

$$\rho^{-1} = \rho_c^{-1} \left[1 + R_0 (\Delta \tilde{T})^{1-\alpha} + R_1 \Delta \tilde{T} + R_2 (\Delta \tilde{T})^{1-\alpha+\Delta_1} \right] \quad (1-30)$$

avec

$$\rho_c^{-1} R_0 = U_c u_0 \frac{d \tilde{T}_c}{d \tilde{P}} . \quad (1-31)$$

L'expression entière pour la constante diélectrique $\tilde{\epsilon} = \epsilon T/2$ est obtenue par substitution du développement (1-30) dans (1-28)

$$\epsilon = \epsilon_0 + \epsilon_2 t + \epsilon_3 t^{1-\alpha} + \epsilon_4 t^{1-\alpha+\Delta} . \quad (1-32)$$

Nous pouvons donc identifier deux contributions distinctes qui amènent un comportement divergent de la dépendance en température de la constante diélectrique à la concentration critique: une contribution implicite due à la divergence du coefficient d'expansion thermique proportionnelle au taux de

changement de \tilde{T}_c avec \tilde{P} et une contribution explicite proportionnelle au taux de changement de \tilde{T}_c avec \tilde{E}^2 .

1.2.2.2 ANOMALIE DE L'INDICE DE REFRACTION

Il existe une théorie de la mécanique statistique qui est bien développée pour décrire le comportement de l'indice de réfraction n d'un fluide [9]. Cette théorie rend compte des déviations de n par rapport à la valeur n_L calculée à partir de l'équation de Lorentz-Lorenz. Les déviations peuvent être données sous la forme de développements sur γ , la polarisabilité et ρ , la densité de ce fluide. On a trouvé que, au point critique, les parties réelle et imaginaire de n sont finies. Une expression, qui est une approximation plus précise et aussi simple, donne la différence entre la partie réelle de n et sa contribution de fond qui varie lentement dans la région critique.

On suppose que la fonction de corrélation de paire $h(r)$ est une fonction homogène de k^{-1} et r pour de petits k et r^{-1} , où k^{-1} est la longueur de corrélation caractéristique du fluide. De là,

$$h(r) \sim A f(kr) / r^{1+\eta} \quad (1-33)$$

où $f(0) = 1$, et η est l'exposant critique introduit par Fisher.

Donc $n-n_F$ est homogène de degré $1+\eta$ sur k et κ (κ est le nombre d'onde de la lumière pénétrant l'échantillon). On a

$$n-n_F = \kappa^{1+\eta} F(k/\kappa) . \quad (1-34)$$

Si on suppose que $f(kr)$ est donné par e^{-kr} , alors $F(k/\kappa)$ peut être donné sous forme fermée comme une somme de fonctions hypergéométriques. Si nous fixons en plus $\eta=0$ afin que $h(r)=Ae^{-kr}/r$, l'expression pour n est donnée par

$$n^2 = \frac{1 + \frac{2}{3} \rho \bar{\chi} [1 + C_0(n)]}{1 - \frac{1}{3} \rho \bar{\chi} [1 + C_2(n)]} \quad (1-35)$$

où

$$C_m(n) \equiv \frac{\kappa^3 (n^2 - 1)}{in^m} \int_0^\infty r^2 dr h(r) j_m(nkr) h_m^{(2)} \quad (1-36)$$

et $\bar{\chi} = 4\pi\bar{\gamma}$, $h_m^{(2)}$ est la fonction sphérique de Hankel de la deuxième espèce de $m^{\text{ième}}$ ordre, et j_m est la fonction sphérique de Bessel de $m^{\text{ième}}$ ordre. Dans la même notation, l'indice de réfraction du fond est

$$n_F^2 = \frac{1 + \frac{2}{3} \rho \bar{\chi}}{1 - \frac{1}{3} \rho \bar{\chi}} \quad (1-37)$$

De là,

$$n - n_F = a_0 C_0(n) + a_2 C_2(n) \quad (1-38)$$

où

$$a_0 = \frac{\frac{1}{3} \rho \bar{\chi} n_F}{1 + \frac{2}{3} \rho \bar{\chi}}, \quad a_2 = \frac{\frac{1}{6} \rho \bar{\chi} n_F}{1 - \frac{1}{3} \rho \bar{\chi}}. \quad (1-39)$$

La différence $n - n_F$ est tellement petite que, dans la région critique, on peut utiliser $j_n(n_{F,C} \kappa r)$ au lieu de $j_n(nkr)$ et établir n comme une fonction de κ/k

$$n - n_F = a_0 C_0(n_{B,C} k / \kappa) + a_2 C_2(n_{B,C} k / \kappa). \quad (1-40)$$

Nous avons remarqué [10], qu'en général, n est un nombre

complexe. Mais la partie imaginaire de n_f peut être négligée par rapport à la partie imaginaire de $n-n_f$ [10] et

$$\begin{aligned}
 Re(n-n_f) &= \left[a_0 + \frac{a_2}{(5-n_f^2)\left\{1-\exp[-(k/\kappa)/(3-n_f^2)]\right\}+n_f^2} \right] \times \\
 &\quad \times \frac{A(n_f^2-1)\Gamma(1-\eta)\kappa^{1+\eta}}{2n_f\eta} \times \\
 &\quad \times Re(1/i) \left\{ [k/\kappa+i(1+n_f)]^\eta - [k/\kappa+i(1-n_f)]^\eta \right\}. \quad (1-41)
 \end{aligned}$$

Dans notre cas, en posant $\eta=0$, l'équation (1-41) devient notre expression décrivant l'effet intrinsèque

$$\begin{aligned}
 \Delta F_C &= A \left[1 + \frac{n_f^2}{n_f^2 + 2(5-n_f)^2 [1-\exp(-b/(3-n_f^2))]} \right] \times \\
 &\quad \times \left\{ \arctan[(n_f+1)/b] + \arctan[(n_f-1)/b] \right\} \quad (1-42)
 \end{aligned}$$

où A est une constante, $b^{-1} = k_0\xi = (2\pi/\lambda_0)\xi_0 t^{-v}$, $\lambda_0 = 632.8$ nm, et $t = (T-T_c)/T_c$.

Utilisant la relation de Clausius-Mossotti:

$$\frac{\epsilon(\rho) - 1}{\epsilon(\rho) + 2} = \frac{1}{3} \bar{\chi} \rho \quad (1-43)$$

et l'expression de ϵ , a_0 , a_2 ainsi que les équations (1-40), (1-42), on aura

$$\Delta F \approx U(T-T_C)^{-v} + R(T-T_C)^{1-\alpha} + \dots \quad (1-44)$$

Le premier terme est négligeable car dans les limites d'approche de la température près du point critique, le coefficient U est très faible [11]. La seconde contribution est proportionnelle au coefficient (dT_c/dE^2) .

A partir de la discussion ci-dessus, on peut écrire l'indice de réfraction comme étant

$$n = n_0 + N_2 t + N_3 t^{1-\alpha} + N_4 t^{1-\alpha+\Delta} \quad (1-45)$$

Comme nous l'avons prouvé, il y a deux contributions à l'anomalie critique de l'indice de réfraction. La première est causée par le comportement de densité et est proportionnelle à dT_c/dP ; la

deuxième, proportionnelle à dT_c/dE^2 , est une contribution intrinsèque.

1.3 MESURE DE dT_c/dP

Tel que démontré précédemment, les développements pour la chaleur spécifique à pression constante, $C_{p,\chi}$, la densité ρ , et l'indice de réfraction, n , sont données par:

$$C_{p,\chi} = C_1 + C_2 t + C_3 t^{-\alpha} + C_4 t^{-\alpha+\Delta} + \dots \quad (1-46)$$

$$\rho = \rho_0 + R_2 t + R_3 t^{1-\alpha} + R_4 t^{1-\alpha+\Delta} + \dots \quad (1-47)$$

$$n = n_0 + N_2 t + N_3 t^{1-\alpha} + N_4 t^{1-\alpha+\Delta} + \dots \quad (1-48)$$

où $t = (T-T_c)/T_c$, α est l'exposant critique de chaleur spécifique, et Δ est la première correction au facteur d'échelle. Les coefficients R_3 et C_3 des développements de ρ et de $C_{p,\chi}$ peuvent être reliés entre eux si l'on connaît dT_c/dP , la pente de la ligne de points critiques[12]. Sachant que l'expansion thermique à pression

et concentration constantes $\beta_{P,\chi}$ peut être exprimée par

$$\beta_{P,\chi} = -\rho^{-1} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_{P,\chi} \quad (1-49)$$

et

$$dt = d \left(\frac{T_c - T}{T_c} \right) = -\frac{dT}{T_c} \quad (1-50)$$

donc

$$\beta_{P,\chi} = -\rho^{-1} \left(\frac{\partial \rho}{\partial t} \right) \left(-\frac{1}{T_c} \right) . \quad (1-51)$$

D'après la théorie thermodynamique, on sait que l'expression de $C_{P,\chi}$ peut être relié à la pente critique de dT_c/dP [4]:

$$\frac{C_{P,\chi}\rho}{T_c\beta_{P,\chi}} = \left(\frac{dT_c}{dP} \right)^{-1} . \quad (1-52)$$

On aura donc:

$$R_3 = \frac{\rho_0^2 C_3 / (1-\alpha)}{dT_c/dP} . \quad (1-53)$$

En se servant du facteur deux-échelles de la classe universelle du modèle d'Ising (classe à laquelle appartiennent les mélanges binaires) [13], on obtient:

$$X = \frac{\rho_0^2 C_3 \xi_0^3}{\alpha K_b} \quad (1-54)$$

où ξ_0 est l'amplitude de la longueur de corrélation et K_b la constante de Boltzmann. On peut relier C_3 ou R_3 aux mesures de ξ_0 obtenues à partir d'expériences de diffusion de la lumière.

Dans le cadre de notre recherche, nous avons été amené à mesurer dT_c/dP pour le mélange binaire NE-CH. Bien que l'existence de mesures sur la densité du même système par Thoen [14] fasse en sorte que les mesures de dT_c/dP ne sont pas essentielles dans le présent travail pour déterminer l'anomalie intrinsèque, nous croyons quand même que ces mesures de dT_c/dP ont suffisamment de valeur pour être présentées dans le Chapitre IV.

LISTE DES OUVRAGES CITES DANS LE CHAPITRE I

- [1] H. E. Stanley, "Introduction to transitions and critical phenomena," Oxford University Press, New York, (1971).
- [2] C. Pépin, "Etude de comportement de l'indice de réfraction d'un mélange liquide binaire au point critique (système acide isobutyrique-eau)", mémoire de maîtrise, Université du Québec à Trois-Rivières, (1985).
- [3] D. Beysens et J. Weisfred, J. Chem. Phys. 71, 119, (1979).
- [4] P. Calmettes et C. Laj, Phys. Rev. Letters 36, 1372, (1976).
- [5] J. C. Le Guillou et J. Zinn-Justin, Phys. Rev. Letters 39, 95, (1977).
- [6] J. V. Sengers, D. Bedeaux, P. Mazur et S.C.Greer, Physica 104A, 573, (1980).
- [7] M. Ley-Koo et M. S. Green, Phys. Rev. A16, 2483, (1977).
- [8] F. J. Wegner, Phys. Rev. B5, 4529, (1972).
- [9] R. Hocken et G. Stell, Phys. Rev. A8, 887, (1973).
- [10] C. L. Hartley, D. T. Jacobs, R. C. Mockler et W. J. O'Sullivan, Phys. Rev. Letters 33, 1129, (1974).
- [11] A. Onuki et K. Kawasaki, Phys. Lett. 78A, 354, (1980).
- [12] J. Goyette, T. K. Bose, J. Thoen et J. R. Lalanne, Phys. Rev. A40, 4620, (1989).
- [13] S. J. Fast et S. S. Ynn, J. Chem. Phys. 86, 497, (1987).

CHAPITRE II

METHODE EXPERIMENTALE

Nous avons effectué des mesures de la variation de l'indice de réfraction pour des échantillons de dodécane et du mélange binaire NE-CH avec l'interféromètre du type Michelson, lequel avait été utilisé par C. Pépin [1]. La description de ce montage est donné dans la partie suivante. En raison de problèmes de stabilité à long terme de l'interféromètre de Michelson, nous n'avons pu obtenir de résultats satisfaisants. En effet, il nous a été impossible de réussir des mesures cohérentes de l'indice de réfraction malgré de longs et nombreux efforts pour améliorer ce montage. Pour cette raison, nous avons décidé d'utiliser l'interféromètre à réseaux de diffraction avec lequel, par contre, nous avons réussi des mesures acceptables de l'indice de réfraction. La section "Description Du Montage (II)" décrit l'interféromètre à réseaux de diffraction.

DESCRIPTION DU MONTAGE (I)

Notre montage expérimental pour la mesure de l'indice de réfraction comprend essentiellement trois parties: la cellule contenant l'échantillon, le système de contrôle de température et l'interféromètre. La figure 2.1 présente le schéma du montage expérimental.

2.1 LA CELLULE D'ECHANTILLON

Notre cellule contenant l'échantillon à étudier est faite d'un cylindre en acier inoxydable avec un compartiment intérieur limité par deux fenêtres en verre poli (la planéité du verre est $\lambda/10$) qui sont appliquées sous pression sur une rondelle en téflon. Nous avons choisi le téflon parce qu'il ne réagit pas avec les liquides que nous mesurons (voir la figure 2.2).

2.2 CONTROLE DE TEMPERATURE

L'expérience visant à étudier le comportement de l'indice de réfraction le long de la courbe isochore critique est assez difficile à cause de la faible singularité critique; une telle expérience exige que la température soit contrôlée rigoureusement et que mesurée avec précision ($\Delta T = \pm 0.001$ °C). Les expériences précédentes au Groupe de recherche sur les diélectriques avaient démontré qu'une stabilité en température de l'ordre de 0.001 C était nécessaire pour les mesures près du point critique. Nos propres expériences confirment le besoin d'une telle stabilité. Il est à remarquer que nous n'avons pas mesuré la température à l'intérieur de la cellule à cause de la difficulté de placer une sonde à l'intérieur de celle-ci. De plus, dans notre cas, il est nécessaire d'isoler le liquide pour en empêcher la contamination et l'évaporation. Nous avons donc considéré que la température de

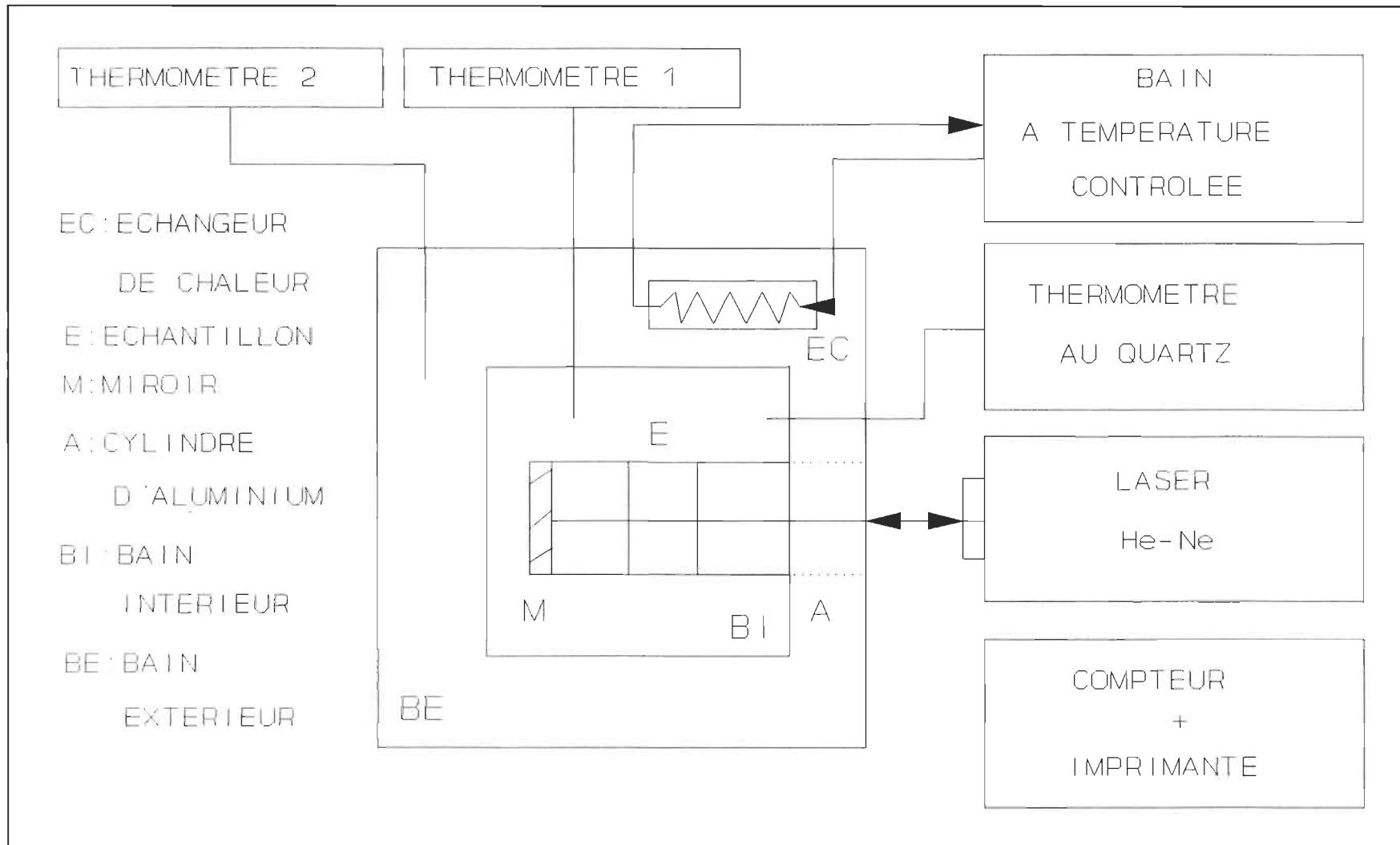


FIGURE 2.1 Schéma du montage pour la mesure de l'indice de réfraction avec l'interféromètre du type Michelson

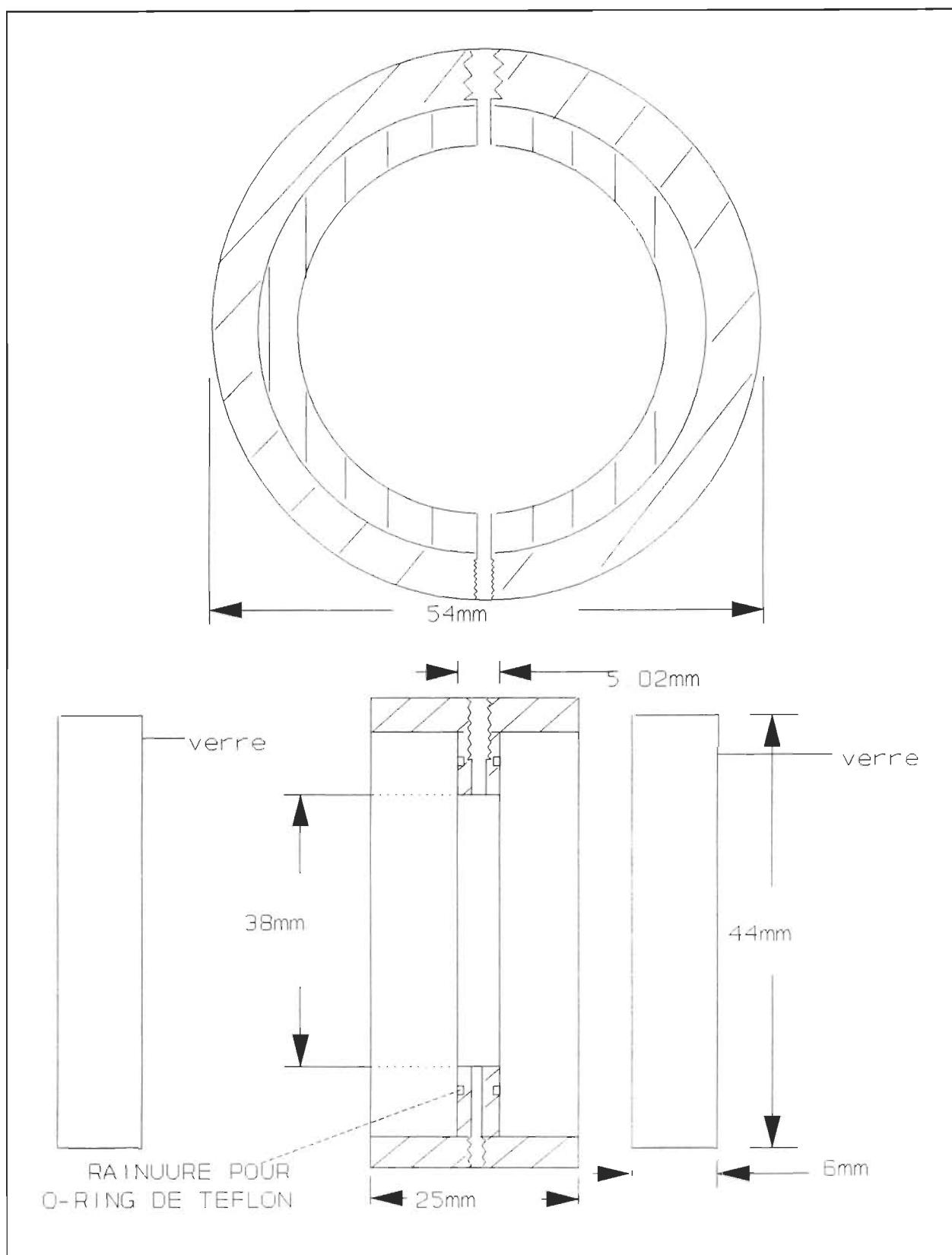


FIGURE 2.2 Vue en coupe de la cellule optique (I)

l'échantillon était égale à la température du bain intérieur. La bonne conductivité thermique entre le porte échantillon et le bain intérieur et les longues périodes d'attente entre chaque mesure justifie pleinement cette hypothèse.

Notre cellule contenant l'échantillon se trouve dans un cylindre en aluminium, lequel est immergé dans le bain intérieur. Celui-ci est, à son tour, plongé dans le bain extérieur. A l'extrémité du cylindre, nous plaçons un miroir, tandis que l'autre extrémité est obturée par une fenêtre de verre placée vis-à-vis la paroi du bain intérieur. La température des bains est contrôlée par l'association d'un circulateur-contrôleur (constituant la source froide) et d'un contrôleur proportionnel de température relié à une élément chauffant (constituant la source de chaleur). Les deux bains sont remplis d'un mélange de polyéthylène glycol et d'eau dont la capacité thermique est très grande et le taux d'évaporation très faible. Dans chaque bain, deux agitateurs à hélice sont utilisés afin de réduire les gradients de température.

2.2.1 LE BAIN EXTERIEUR

Le bain extérieur est fait d'aluminium de 15 mm d'épaisseur, et il a une forme rectangulaire avec une hauteur de 58 cm, une longueur de 70 cm et une largeur de 61.5 cm. Il est recouvert d'une épaisseur de 24 mm de polystyrène à l'extérieur pour isolation thermique. Il est placé sur une table de granit

qui, elle, repose sur quatres chambres à air dans le but de réduire les vibrations provenant du plancher.

2.2.2 LE BAIN INTERIEUR

Le bain intérieur est fait avec le même matériel et a la même forme que le bain extérieur. Il a 42 cm de hauteur, 44 cm de longueur et de 40 cm de largeur. Il est fermé dans sa partie supérieure avec un couvercle de polystyrène.

2.2.3 THERMOMETRE ET CONTROLEUR DE TEMPERATURE

La mesure et le contrôle de la température dans les deux bains se font avec les éléments suivants :

1. Thermomètre numérique au quartz: Hewlett-Packard, modèle 2801A, et a une résolution maximale de 10^{-4} C. Il affiche la température du bain intérieur. Vu que nous ne sommes intéressés que par les variations relatives de la température, nous n'avons pas jugé utile de calibrer cet appareil.
2. Un contrôleur proportionnel de température, modèle 72, Yellow Spring Instruments.
3. Un élément chauffant, de 650 Watts de Fischer, installé dans le bain extérieur.

4. Un élément chauffant d'environ 10 Watts, en fait c'est une ampoule électrique. Une ampoule de cette puissance est idéale pour chauffer le bain intérieur lentement et de façon stable.
5. Le circulateur-contrôleur: Haake, modèle FE fait circuler de l'eau froide à température contrôlée dans un serpentin de cuivre. Le serpentin est montré dans le bain extérieur. Cela constitue la source froide.

Une chambre d'isolation thermique couvrant le bain extérieur et le système d'interféromètre-laser a été construit avec des panneaux de polystyrène pour éviter les variations de la température ambiante, lesquelles peuvent causer des changements de longueur du chemin optique du faisceau lumineux et affecter ainsi les mesures.

Nous contrôlons aussi la température de la pièce (± 0.5 °C) afin d'éviter de trop grands gradients de température dans notre mélange et autour de l'interféromètre.

Avec ces dispositifs, nous réussissons à maintenir une stabilité en température de l'ordre de ± 0.001 °C/8 heures pour le bain intérieur. La température du bain extérieure est contrôlée à ± 0.01 °C.

2.3 L'INTERFEROMETRE-LASER DU TYPE MICHELSON

L'interféromètre-laser [2] [3] que nous employons est le modèle 5501A d'Hewlett-Packard. Ce système comporte deux parties principales: un laser et un interféromètre de Michelson. Il est basé sur le principe des deux fréquences, lequel permet une résolution de 10^{-8}m , et une précision de 5 parties dans 10^7 sur l'indice de réfraction. Nous allons décrire la source laser et l'interféromètre de Michelson dans les pages qui suivent.

2.3.1 DESCRIPTION DE LA SOURCE LASER

Le laser fonctionne dans un seul mode longitudinal et un seul mode transversal. La cavité du laser contient un mélange Hélium-Néon de telle sorte qu'il émet une lumière cohérente dans le visible à 632.8 nm. La cavité est entourée d'un champ magnétique qui, par effet Zeemann, permet l'émission de deux fréquences très voisines. Le faisceau de sortie contient alors 2 fréquences (voir la figure 2.3). En ajustant l'intensité du champ magnétique, la différence de fréquence obtenue est d'environ de 1.8 MHz pour un signal de l'ordre de $5 \times 10^{14}\text{Hz}$. C'est ce signal qui se présente à l'entrée de l'interféromètre.

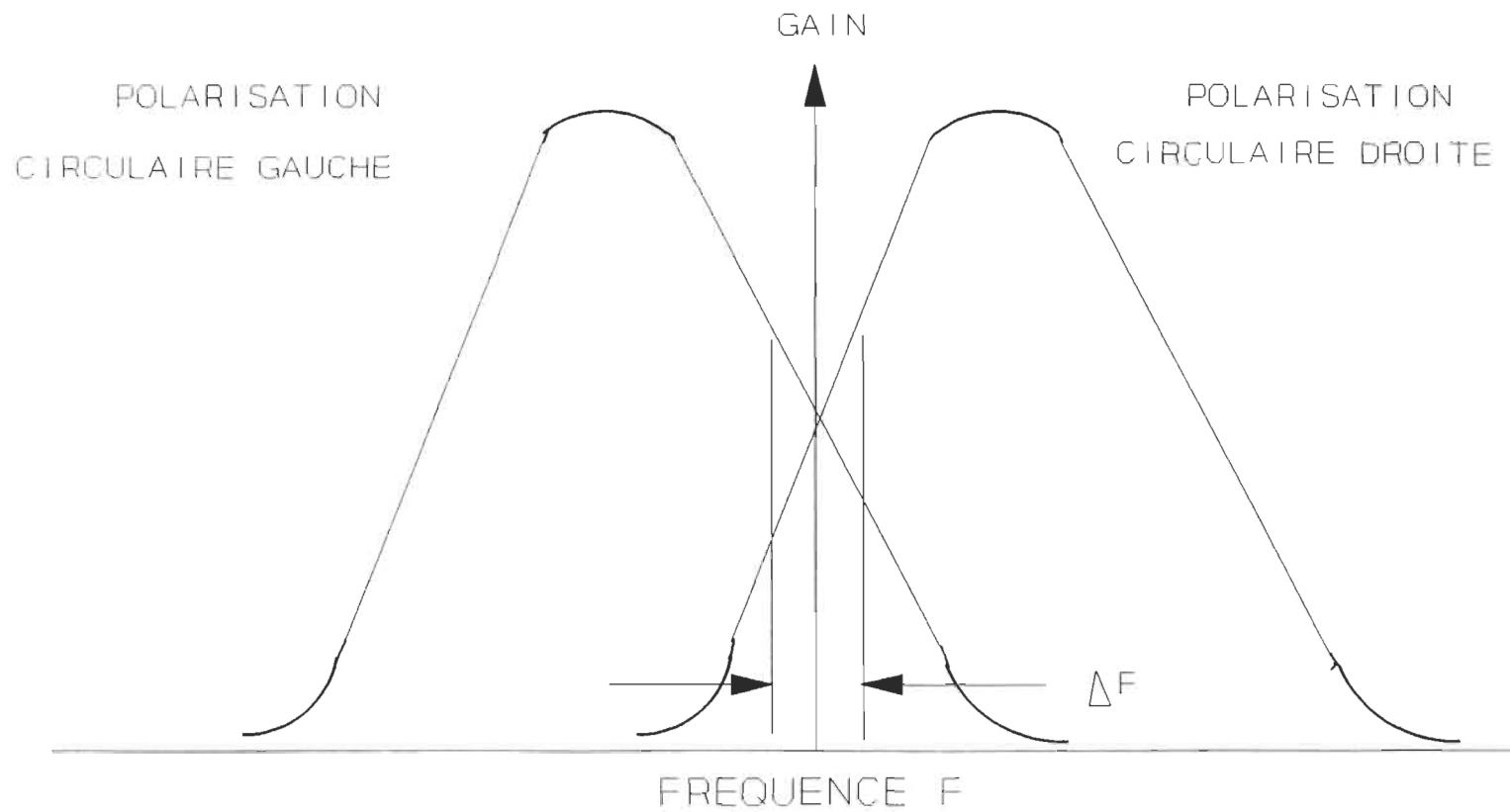


FIGURE 2.3 Faisceau à double fréquence à la sortie du laser He-Ne couplé à l'interféromètre de Michelson

2.3.2 DESCRIPTION DE L'INTERFEROMETRE DU TYPE MICHELSON

Le laser est relié électroniquement à un interféromètre de type Michelson. L'interféromètre sépare, au moyen d'un miroir semi-transparent, le faisceau incident en 2 faisceaux de même intensité. Après avoir été séparés, chacun des faisceaux se dirige sur un rétroréflecteur fixe ("cube corner") qui réfléchit les faisceaux parallèlement à leur direction d'incidence. Les faisceaux réfléchis se recombinent alors sur la séparatrice. Si la différence de chemin optique entre les 2 faisceaux est changée, il se produit un défilement de franges au point de superposition. Un compteur à affichage (modèle HP 5505A) complète le système interféromètre-laser. A chaque fois que la différence de chemin optique change par $\lambda/2$, il y a une interférence constructive. Donc à mesure que le chemin optique change dû à une variation de l'indice de réfraction de l'échantillon localisé dans l'un des bras de l'interféromètre, il y aura un défilement de franges. Notre cellule optique est placée dans un des bras du Michelson. Ainsi, toute variation de température entraîne une modification de l'indice de réfraction du liquide et donne lieu à un changement dans le chemin optique du faisceau laser. On peut alors déduire la variation de l'indice de réfraction selon la relation:

$$\Delta n = \Delta K \lambda / 4l \quad (2-1)$$

où ΔK est la variation du nombre de franges mesurée en multiple de $\lambda/4$ par le compteur, et l est la longueur de la cellule. Le compteur électronique permet de tabuler les franges dans les deux

directions (i.e. pour une augmentation ou une diminution de température). La longueur de la cellule optique varie aussi en fonction de la température. Donc les franges enregistrées sont associées au liquide et à la variation de longueur de la cellule optique. Cependant, nous verrons plus loin que ce dernier effet est négligeable dans le domaine de température où les mesures ont lieu.

2.4 VIBRATIONS MECANIQUES

Les bains et l'interféromètre-laser sont boulonnés sur une table de granit de 120 cm de longueur, 60 cm de largeur, et 5 cm d'épaisseur. Afin de l'isoler des vibrations mécaniques venant du plancher de la pièce, la table repose sur quatre chambres à air de 37 cm de diamètre externe et de 15 cm de diamètre interne. Nous avons remarqué que la rotation des agitateurs mécaniques destinés à éliminer les gradients de température dans les bains entraîne des vibrations affectant la qualité de nos résultats expérimentaux. Dans le but d'annuler cet effet, nous avons renforcé l'assemblage où sont fixés les agitateurs, nous nous sommes assurés que cet assemblage ne touchait pas au bain et avons choisi avec soin la vitesse appropriée de rotation des agitateurs.

2.5 COMPENSATION EN PRESSION ET TEMPERATURE

Nous avons noté, pour chaque mesure de l'indice de réfraction, la pression atmosphérique et la température de la pièce, car toute variation de celles-ci entraîne une variation du chemin optique. Nous allons estimer ces effets et examiner si une correction de la mesure de l'indice de réfraction est nécessaire.

Soit n l'indice de réfraction de l'air; le chemin optique du faisceau de référence est (voir la figure 2.4)

$$L_1 = (2d_2 + d_1) n \quad (2-2)$$

Le chemin optique du faisceau de mesure est

$$L_2 = (2d + d_1) n \quad (2-3)$$

La différence de chemin optique est

$$\Delta L = L_2 - L_1 = 2(d - d_2) n \quad (2-4)$$

Puisque $d_2 \ll d$, on peut négliger d_2 et écrire $\Delta L = 2 d n$.

Selon le principe de fonctionnement du Michelson, nous avons

$$\Delta L = \frac{K\lambda}{2} \quad (2-5)$$

où K , le nombre de franges total, est entier et λ est la longueur d'onde du laser. De là, on trouve

$$2dn = \frac{K\lambda}{2}, \quad (2-6)$$

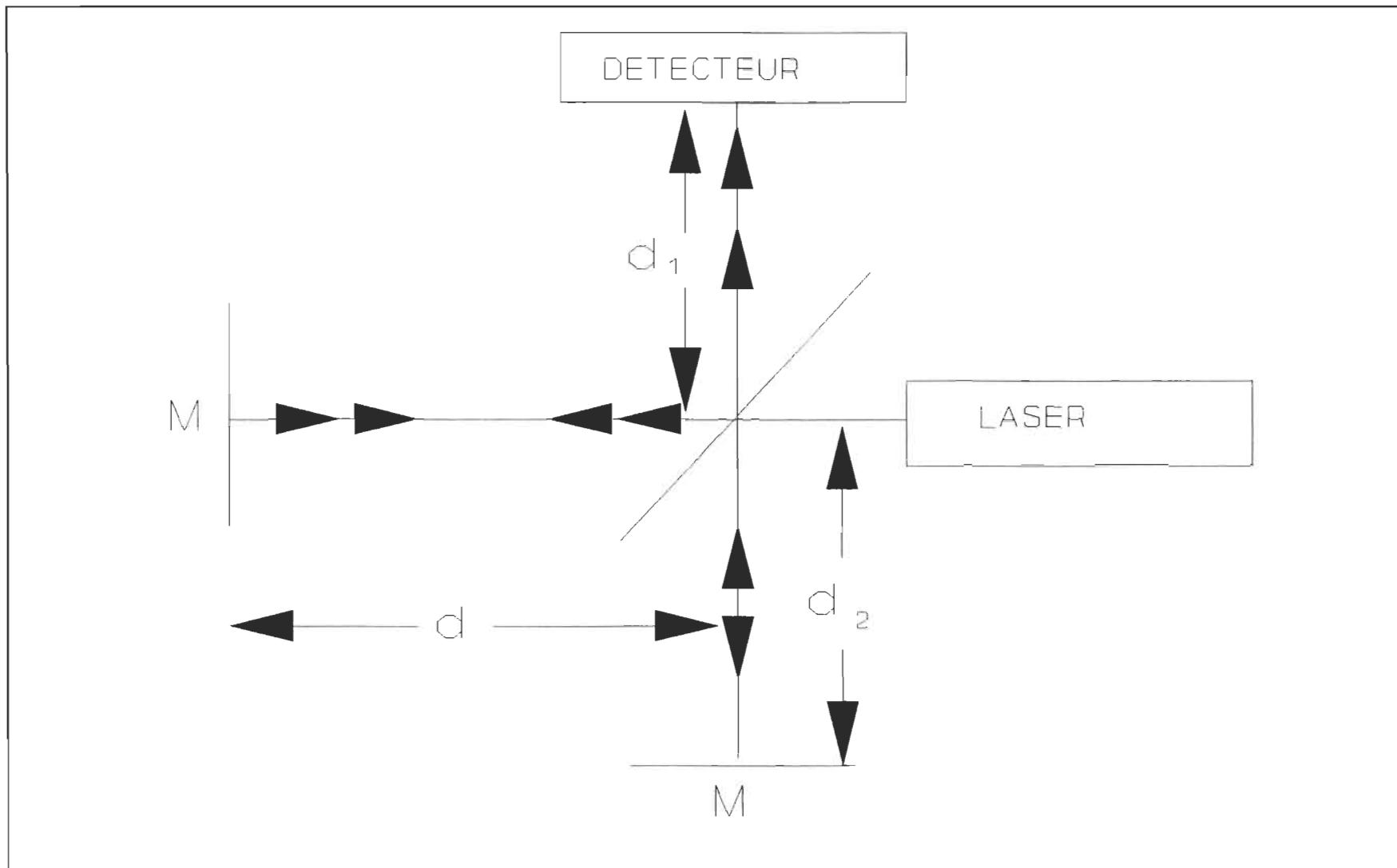


FIGURE 2.4 Illustration du chemin optique dans l'interféromètre du type Michelson

$$K = \frac{4dn}{\lambda} . \quad (2-7)$$

Calculons les contributions dans n qui proviennent des fluctuations de la température ou de la pression. On a:

$$\Delta K = \frac{\partial K}{\partial T} \Delta T + \frac{\partial K}{\partial P} \Delta P , \quad (2-8)$$

et, de là, on peut écrire

$$\frac{\Delta K}{K} = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial n}{\partial T} \Delta T + \frac{\partial n}{\partial P} \Delta P \right) . \quad (2-9)$$

L'indice de réfraction de l'air à 15°C et 760 mm de Hg pour une longueur d'onde λ est donné par la formule d'Edlen [4]:

$$(n-1)_s = 10^{-8} \left\{ 8342.13 + \frac{2406030}{130 - \frac{1}{\lambda^2}} + \frac{15997}{38.9 - \frac{1}{\lambda^2}} \right\} . \quad (2-10)$$

Si $\lambda=0.6328$ um, on a alors

$$(n-1)_s = 2.765181 \times 10^{-4} \quad (2.11)$$

L'indice de réfraction à une température T (°C) et une pression P (mmHg) est donné par [4]

$$(n-1)_{T,P} = \frac{(n-1)_s \times 0.00138823P}{1 + 0.003671T} . \quad (2-12)$$

On aura donc:

$$\frac{\partial n}{\partial P} = \frac{\partial (n-1)_{T,P}}{\partial P} = \frac{0.00138823(n-1)_s}{1+0.003671T} , \quad (2-13)$$

$$\frac{\partial n}{\partial P} = \left(\frac{3.84 \times 10^{-7}}{1+0.003671T} \right) (mmHg)^{-1} , \quad (2-14)$$

ou, si l'on préfère,

$$\frac{\partial n}{\partial P} = \left(\frac{9.75 \times 10^{-6}}{1+0.003671T} \right) (poHg)^{-1} \quad (2-15)$$

et, de la même façon, on peut trouver

$$\frac{\partial n}{\partial T} = \frac{\partial (n-1)_{T,P}}{\partial T} , \quad (2-16)$$

$$\frac{\partial n}{\partial T} = \frac{-(n-1)_s \times 0.00138823P}{(1+0.003671T)^2} \times 0.003671 , \quad (2-17)$$

$$\frac{\partial n}{\partial T} = - \frac{1.41 \times 10^{-9}P}{(1+0.003671T)^2} , \quad (2-18)$$

où P est en mmHg et

$$\frac{\partial n}{\partial T} = -\frac{3.58 \times 10^{-8} P}{(1+0.003671T)^2} \quad (2-19)$$

où P est en poHg.

Dans cette section, la pression sera exprimée soit en mm de Hg ou en po de Hg bien que l'unité reconnue de pression dans le système S.I. soit le Pascal. En effet, lors de notre travail, pour des raisons pratiques, nous avons presqu'exclusivement mesuré la pression atmosphérique en poHg.

Les tableaux 2.1 et 2.2 nous donnent des valeurs de $\frac{\partial n}{\partial P}$, $\frac{\partial n}{\partial T}$ pour diverses valeurs de température et pression près des conditions sous lesquelles nos mesures ont été effectuées.

TABLEAU 2.1 Valeurs de $\partial n / \partial T$ ($\times 10^7$)

T($^{\circ}$ C)	P=29.53poHg	P=29.92poHg	P=30.31poHg
20	-9.17	-9.30	-9.42
25	-8.87	-8.99	-9.10
30	-8.58	-8.69	-8.80

TABLEAU 2.2 Valeurs de $\partial n/\partial P$ ($\times 10^6$)

T (°C)	20	25	30
$\partial n/\partial P$	9.08	8.93	8.78

Dans les limites de précision où nous opérons: $\Delta P = \pm 0.01$ poHg, ΔK (nombre de frange) = ± 0.1 , nous pouvons poser $n \approx 1$, ce qui permet d'écrire selon (2-9)

$$\frac{\partial n}{\partial T} = -9 \times 10^{-7} (\text{°C})^{-1}, \quad (2-20)$$

$$\frac{\partial n}{\partial P} = 9 \times 10^{-6} (\text{poHg})^{-1}, \quad (2-21)$$

$$\frac{\Delta K}{K} = -9 \times 10^{-7} \Delta T + 9 \times 10^{-6} \Delta P. \quad (2-22)$$

Si la distance d est 50 cm, on aura

$$K = \frac{4d}{\lambda} = 3.16 \times 10^6 \text{ franges} \quad (2-23)$$

Puisque $(\partial n/\partial T)\Delta T$ est environ 10 fois plus petit que

$(\partial n / \partial P) \Delta P$, nous négligeons ce premier terme et écrivons simplement

$$\Delta K = K \frac{\partial n}{\partial P} \Delta P \quad (2-24)$$

d'où

$$\frac{\Delta K}{\Delta P} = 3.16 \times 10^6 \times 9 \times 10^{-6} = 28.4 \text{ franges/poHg} . \quad (2-25)$$

Cette valeur représente la correction pour les variations de la pression atmosphérique et elle est relativement importante compte tenu qu'au cours de quelques jours, la pression atmosphérique peut varier de quelques dixièmes de po de Hg. D'un autre côté, dans notre expérience, la température du laser (environ 30°C) est maintenue relativement stable. La variation de cette température étant d'environ 0.5 °C, on peut négliger l'effet de température dans la correction.

2.6 DILATATION THERMIQUE DE LA CELLULE

La dilatation thermique agissant directement sur le parcours optique est celle de la distance entre les deux fenêtres. Elle est causée par les effets de la dilatation thermique du téflon, du verre et du métal (l'acier) constituant la cellule, (voir la figure 2.2).

On sait que

$$\delta K = \frac{4L\delta n}{\lambda} . \quad (2-26)$$

Lors de nos expériences, δn a une valeur maximum d'environ 26×10^{-4} . L'effet de la dilatation thermique sera donc

$$\Delta(\delta K) = \frac{4\Delta L(26 \times 10^{-4})}{\lambda} . \quad (2-27)$$

Ici, on utilise le symbole Δ pour représenter la variation du paramètre sous l'effet de la dilatation thermique et $\lambda=632.8$ nm.

ΔL_m : la dilatation thermique du métal (l'acier).

ΔL_v : la dilatation thermique des fenêtres.

ΔL_t : la dilatation thermique du téflon.

La température de la pièce, 21°C , sert de température de référence. A cette température, on a $L_m=0.502$ cm. $L_v=0.580$ cm, $L_t=0.200$ cm. Les coefficients de dilatation thermique du métal α_m , du téflon α_t et du verre α_v sont respectivement: 17×10^{-6} cm/cm $^\circ\text{C}$, 4×10^{-6} cm/cm $^\circ\text{C}$ et 3.3×10^{-6} cm/cm $^\circ\text{C}$ [5]. Si la température de mesure est 31°C , on a alors:

$$\Delta L_m = L_m \alpha_m \Delta T = 0.502 \times 17 \times 10^{-6} \times (31 - 21) = 8.50 \times 10^{-5} \text{ cm} \quad (2-28)$$

$$\Delta L_t = L_t \alpha_t \Delta T = 0.200 \times 4 \times 10^{-6} \times (31 - 21) = 0.80 \times 10^{-5} \text{ cm} \quad (2-29)$$

et

$$\Delta L_v = L_v \alpha_v \Delta T = 0.580 \times 3.3 \times 10^{-6} \times (31 - 21) = 1.90 \times 10^{-5} \text{ cm}. \quad (2-30)$$

Donc, pour la dilatation du verre, on a

$$\Delta (\delta K) = \frac{4 \times \Delta L_v (26 \times 10^{-4})}{\lambda} = 0.002 \quad (2-31)$$

pour celle du métal, on obtient

$$\Delta (\delta K) = \frac{4 \times \Delta L_m (26 \times 10^{-4})}{\lambda} = 0.012 \quad (2-32)$$

tandis que la dilatation du téflon, on a

$$\Delta (\delta K) = \frac{4 \times \Delta L_t (26 \times 10^{-4})}{\lambda} = 0.001 \quad (2-33)$$

En étudiant le calcul ci-dessus, on remarque que la variation du parcours optique sous l'effet de la température est négligeable par rapport au parcours initial (1.000 cm). Notre expérience est effectuée entre 22°C à 30°C. La déformation maximum ΔL est très faible comparativement au parcours optique original

(valeur) et demeure de 40 fois inférieure à l'erreur de mesure. Nous pouvons donc conclure que les effets de dilatation thermique sont négligeables et ne nécessitent pas de correction aux mesures prises.

2.7 PREPARATION DE L'ECHANTILLON

Notre échantillon est le mélange liquide binaire nitroéthane-cyclohexane (NE-CH). Nos études ont porté sur le comportement de l'indice de réfraction de ce mélange binaire le long de l'isochore critique. Dans le diagramme de phase général d'un mélange binaire, une courbe de coexistence de phase délimite les deux phases. Le point maximum de cette courbe correspond au point critique. Les deux coordonnées de ce point, la composition critique χ_c et la température T_c sont les paramètres critiques. La température critique T_c est la température minimum à laquelle les deux composants du mélange forment une phase homogène. On retrouve le diagramme de phase d'un mélange binaire sur la figure 2.5. La courbe de l'isochore critique est aussi indiquée dans cette figure.

Pour le mélange NE-CH, nous avons les fractions critiques molaires $\chi_{c(NE)} = 0.453 \pm 0.001$, $\chi_{c(CH)} = 0.547 \pm 0.001$ [6]. A la température critique T_c , le mélange se sépare en deux parties égales en volume. Ce phénomène produit un signe visible pour la préparation d'un mélange critique. En pratique, la composition de

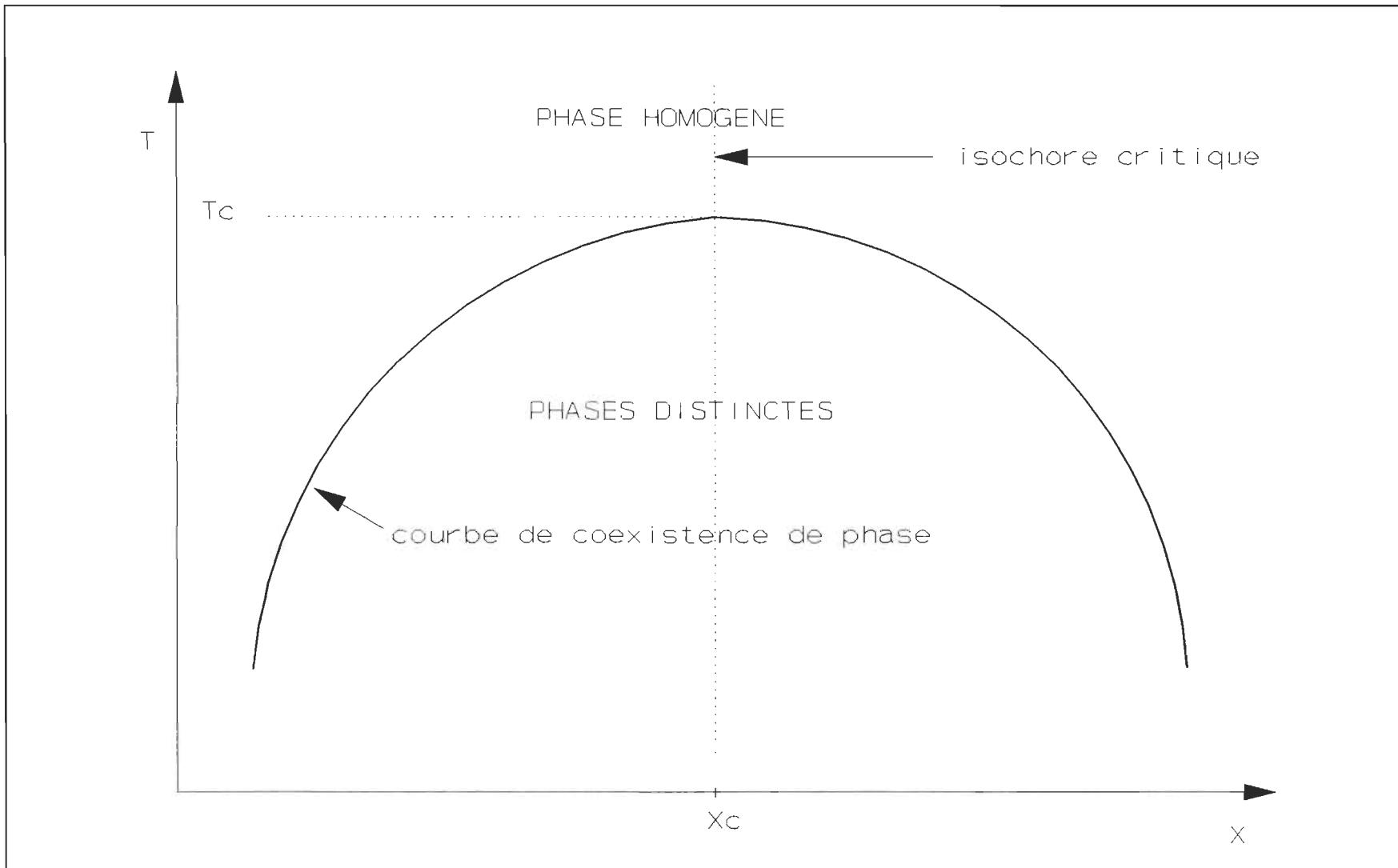


FIGURE 2.5 Diagramme de phase général d'un mélange binaire

l'échantillon peut être ajustée jusqu'à devenir critique en ajoutant quelques gouttes de nitroéthane ou de cyclohexane, cela jusqu'à ce que la décomposition du mélange soit observée au milieu de l'échantillon. Pour les divers échantillons que nous avons étudiés, nous avons observé visuellement que $T_c=23^\circ\text{C}$.

2.8 PROCEDURE EXPERIMENTALE

Notre étude est reliée à la recherche de phénomènes critiques. Nous mesurons la variation de l'indice de réfraction en fonction de la température dans la phase homogène au-dessus du point critique du mélange binaire nitroéthane-cyclohexane (NE-CH), en conjonction avec des mesures de la valeur de dT_c/dP du NE-CH.

Puisque nous commençons notre mesure au-dessus du point critique, il faut prendre soin de s'assurer que l'échantillon demeure la phase homogène tout le temps qu'il faut pour installer l'échantillon dans notre montage. Avant l'introduction de l'échantillon dans la cellule de mesure, l'échantillon est agité et chauffé de telle façon que sa température soit de plusieurs degrés supérieure à la température critique. Pour la même raison, la cellule et le tube qui contient la cellule sont chauffés à une température supérieure à 30°C .

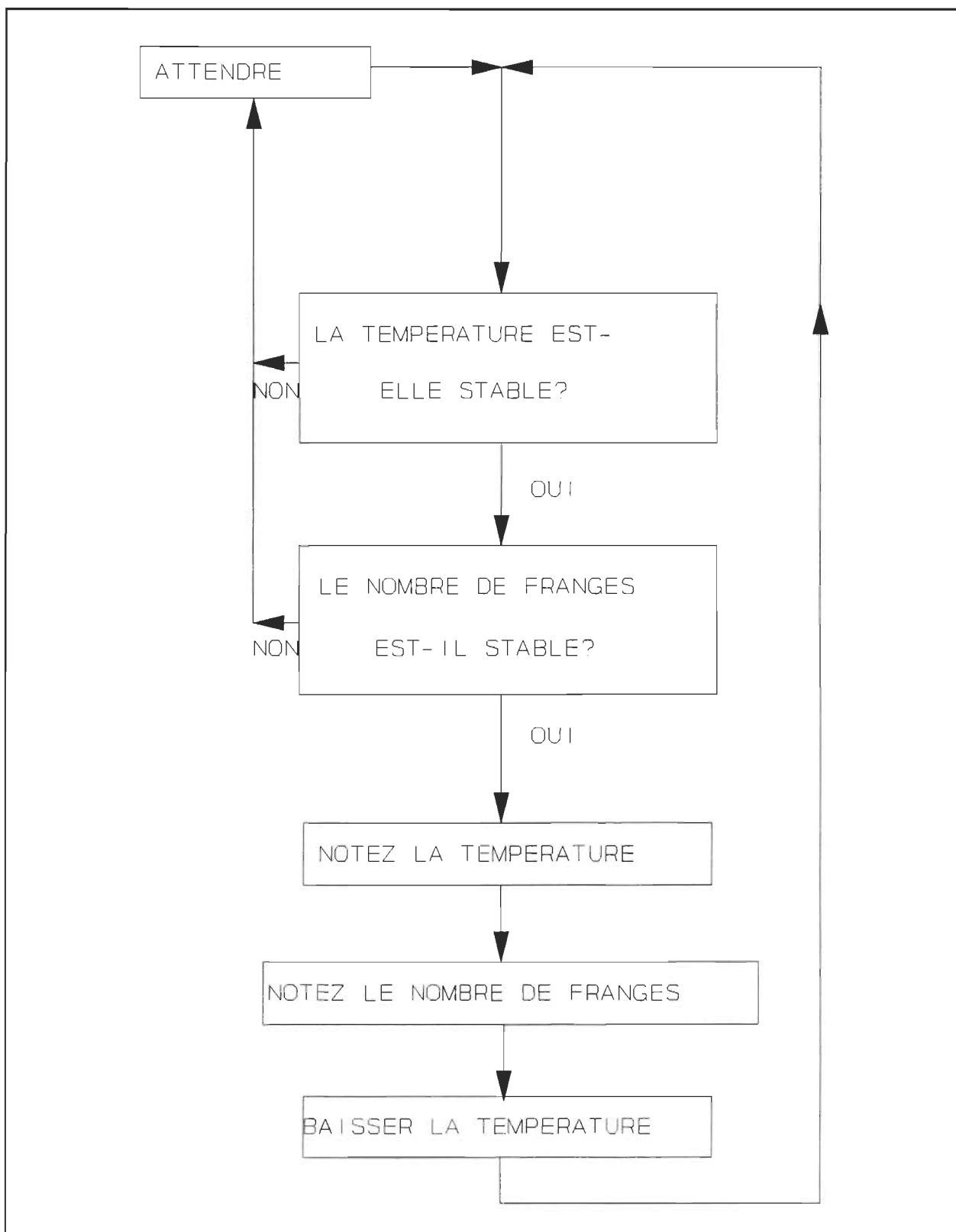


FIGURE 2.6 Organigramme décrivant la procédure de la mesure de l'indice de réfraction

Pour effectuer les mesures de la variation de l'indice de réfraction, nous procémons en général selon l'organigramme donné en figure 2.6.

La variation de la température du bain se fait par étapes ΔT dont l'amplitude varie en fonction de la température du système par rapport à la température critique. De 30°C à 25°C , la variation de température à chaque étape est de $\Delta T = 0.5 \text{ C}$. Ensuite, on diminue la variation de température graduellement. Lorsque $T-T_c < 1 \text{ C}$, ΔT est réduit de 0.05 C à 0.02 C . Après chaque variation de température, il faut attendre un certain temps pour que le système atteigne son équilibre thermique et thermodynamique. Pendant les premières étapes, le temps d'équilibre requis est de 1-3 heures, mais plus près du point critique, il peut varier de 6-12 heures.

2.9 LA MESURE DE dT_c/dP

Cette expérience mesure le changement de température critique en fonction de la pression pour notre mélange [7].

La cellule contenant le mélange à mesurer est constituée d'une éprouvette de Pyrex et de la colle Epoxy maintient sa base sur un connecteur Aminco en acier inoxydable. Une pièce de téflon est utilisée à la jonction de la cellule de Pyrex et du connecteur (voir la figure 2.7). Un tube haute pression ayant la forme d'un U est relié à un compresseur. Une partie du tube en U est remplie

complètement par du mercure pour isoler l'échantillon dans la cellule du liquide dans le compresseur. Le liquide est en contact avec le Hg. Les détails du système expérimental sont montrés dans la figure 2.8. La cellule permet d'atteindre des pressions allant jusqu'à 14 atmosphères. Elle est installée dans un bain à température contrôlée. Un agitateur à hélice est utilisé afin d'éliminer les gradients de température dans le bain. La température est mesurée avec le thermomètre au quartz. La pression est mesurée par un transducteur calibré. La précision dans la mesure de la pression et de la température est, respectivement, $\delta P = \pm 1 \text{ KPa}$ et $\delta T = \pm 0.001^\circ\text{C}$. Le changement de la température critique T_c avec la pression est observé visuellement. Nous utilisons l'apparition de l'opalescence dans notre mélange comme une indication que la température critique a été atteinte. La variation $T_c(p) - T_c(p_o)$ où $P_o = 1 \text{ atm}$ est tracée par rapport à $P - P_o$; la pente de la courbe donne la valeur de dT_c/dP .

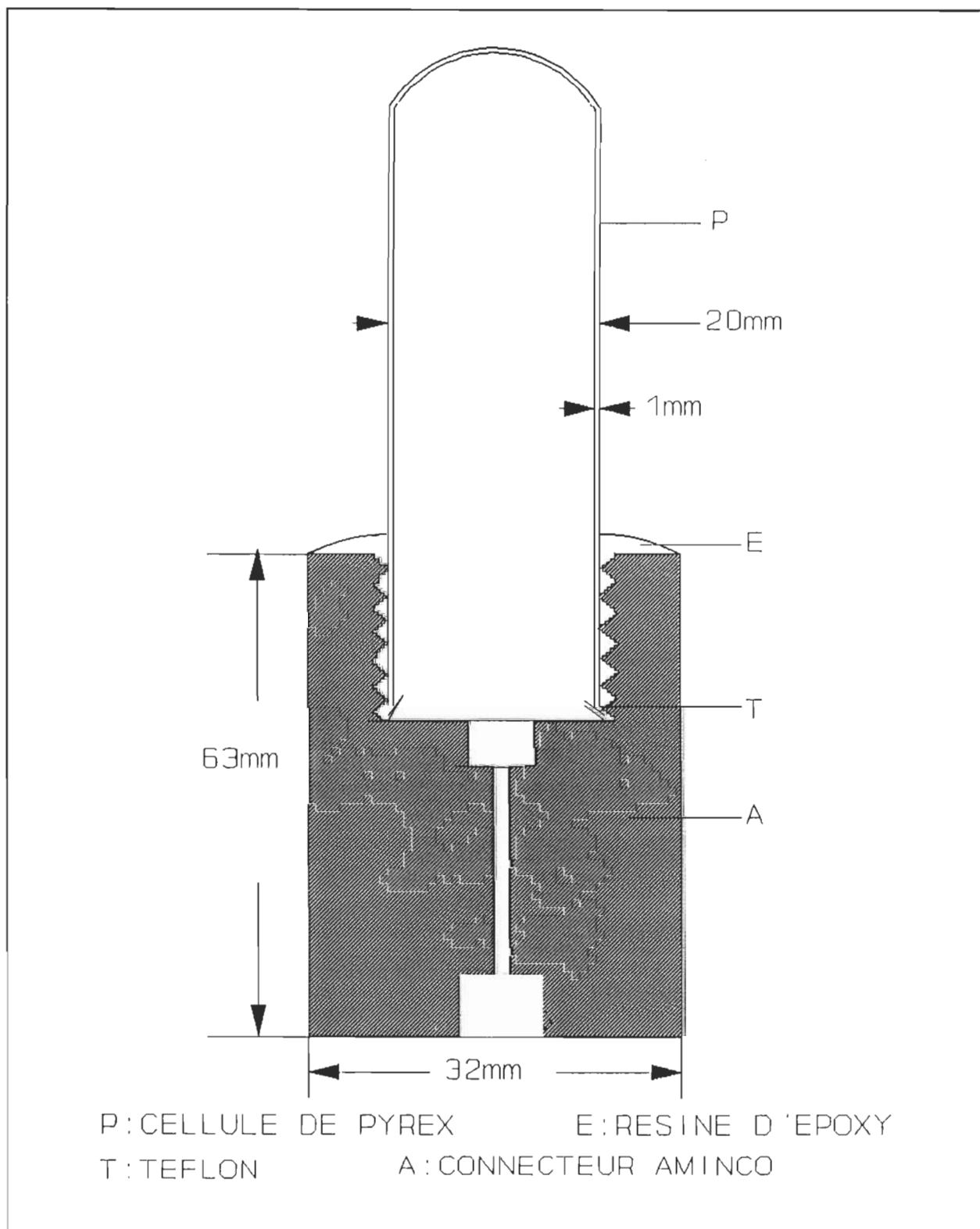


FIGURE 2.7 Vue en coupe de la cellule dans la mesure de dT_c/dP

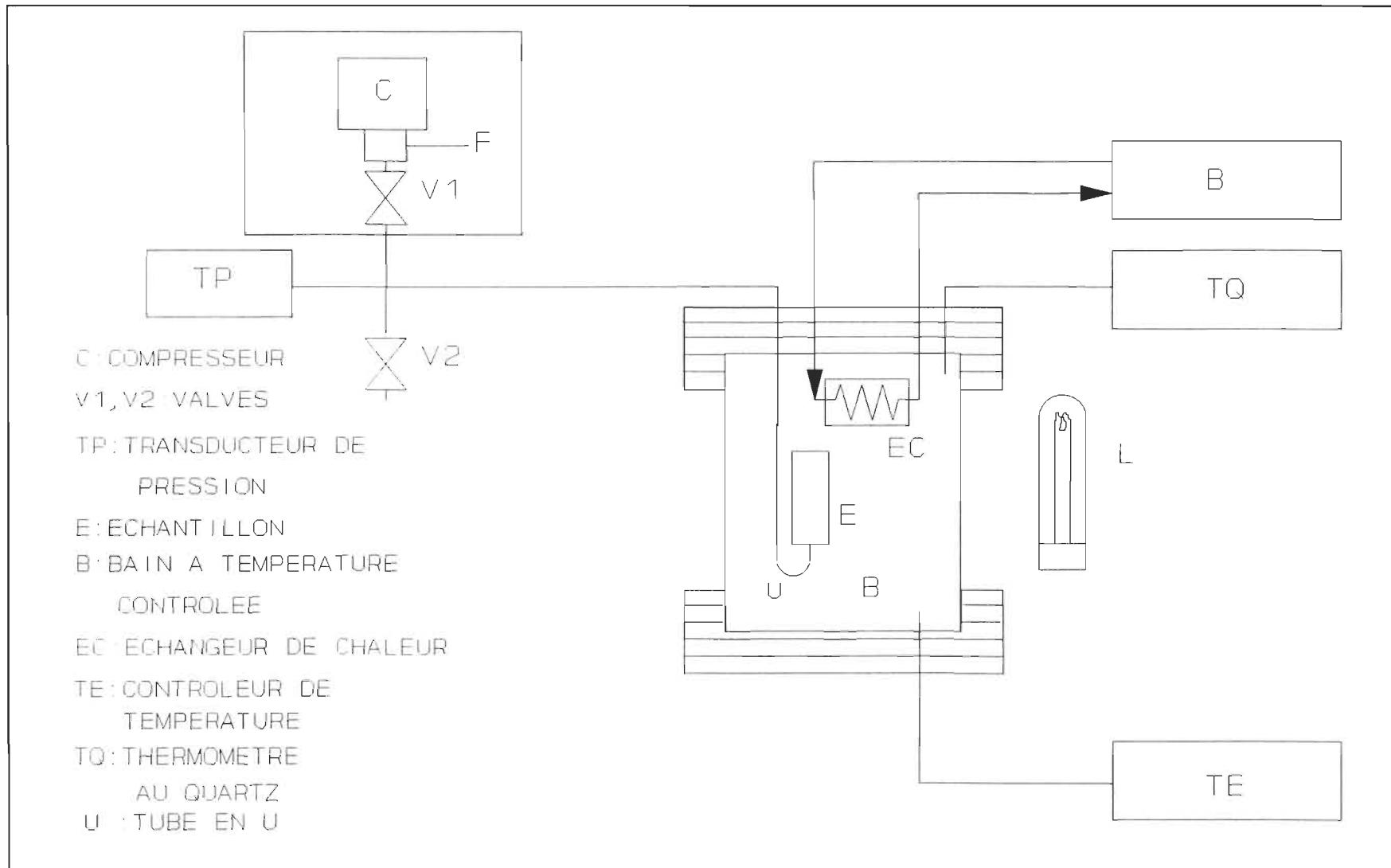


FIGURE 2.8 Schéma du montage pour la mesure de dT_c/dP

DESCRIPTION DU MONTAGE (II)

2.10 MODIFICATION DU MONTAGE

A la suite de problèmes répétés quand à la stabilité à long terme de l'interféromètre du type Michelson que nous utilisions à l'origine, nous avons modifié de façon majeure notre montage afin d'utiliser un interféromètre à réseaux de diffraction pour mesurer la variation de l'indice de réfraction. Nous avons donc mis de côté le montage précédent pour le remplacer par ce tout nouveau montage.

2.10.1 DESCRIPTION DE L'INTERFEROMETRE A RESEAUX DE DIFFRACTION

Dans le montage modifié, l'interféromètre du type de Michelson a été remplacé par l'interféromètre à réseaux de diffraction [8]. La figure 2.9 présente le diagramme schématique de l'équipement optique. Tout comme notre interféromètre laser, l'interféromètre à réseaux effectue un compte réversible du nombre de franges. Cependant, le compte de ce dernier interféromètre n'a pas à être corrigé pour les variations de la pression atmosphérique et de la température de l'air ambiant. Nous allons expliquer pourquoi plus bas.

Le faisceau provenant d'un laser He-Ne ($\lambda = 632.8 \text{ nm}$) est polarisé linéairement et vibre à $\pi/4$ par rapport à la verticale. Ce faisceau traverse un premier réseau de diffraction qui produit de

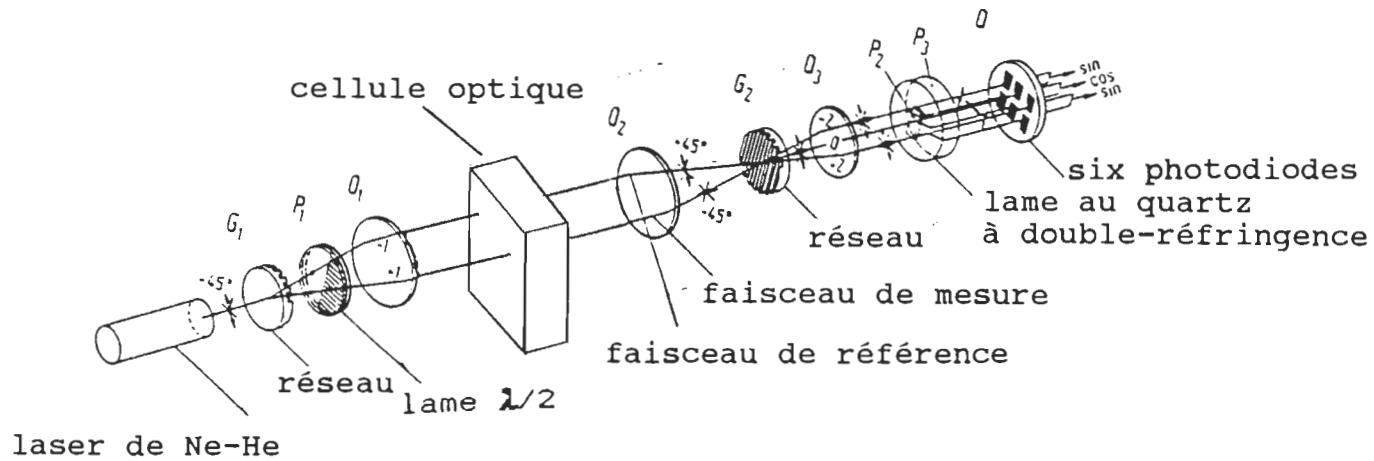


FIGURE 2.9 Schéma de l'interféromètre à réseaux de diffraction.

nombreux ordres de diffraction. Les deux faisceaux symétriques du premier ordre (± 1) de diffraction sont retenus de telle sorte que l'un des faisceaux est considéré comme le faisceau de référence (R) et l'autre comme le faisceau de mesure (M). Le faisceau de mesure traverse une lame $\lambda/2$ (P_1), qui fait tourner le plan de polarisation de $\pi/2$ de sorte que les plans de polarisation des deux faisceaux sont perpendiculaires l'un par rapport à l'autre. Les deux faisceaux sont rendus parallèles par le premier objectif et pénètrent ensuite dans la cellule optique où l'un passe dans la section de mesure et l'autre dans la section de référence. Ces deux sections sont de longueur identique. Les deux faisceaux parcouruent ainsi des chemins optiques presqu'identiques faisant ainsi en sorte que presque toutes les variations de chemin optique provenant du changement de la pression atmosphérique sont compensées. La cellule optique est immergée dans le bain à température contrôlée. Le deuxième objectif (O_2) est utilisé pour collimater les deux faisceaux sur un deuxième réseau. Les plans de polarisation des deux faisceaux ne sont pas influencés par les deux réseaux.

Les faisceaux qui convergent sur le deuxième réseau produisent deux patrons de diffraction superposés où se produit l'interférence dans ce système. Parmi les nombreux ordres de diffraction, on retient les trois ordres superposés (-2, 0, 2) qui ont suffisamment de contraste pour qu'ils puissent être convertis en signaux électriques.

Les trois faisceaux rendus parallèles par la lentille de courte focale traversent une lame au quartz à double réfringence (P_3). A la sortie de cette lame, ils forment trois paires de signaux modulés push-pull. Les six signaux sont en phase et anti-phase afin d'obtenir des signaux de quadrature ($\pm \sin, \pm \cos$) pour le champ électrique rotatif.

La paire centrale des signaux électriques modulés en push-pull qui est en quadrature avec les autres paires est amenée à une entrée d'un amplificateur différentiel. Nous introduisons la combinaison des paires restantes de signaux électriques modulés en push-pull à l'entrée d'un autre amplificateur différentiel. L'amplitude du signal de quadrature est approximativement égale à la somme de l'amplitude des deux autres signaux. Les signaux introduits dans les amplificateurs différentiels sont combinés de telle sorte que les parties dc des signaux soient compensées.

Les deux sorties des amplificateurs différentiels sont combinées dans le détecteur et produisent un champ électrique. Ce champ électrique rotatif opère un compteur réversible qui divise chaque changement d'une longueur d'onde en 256 parties.

2.10.2 DESCRIPTION DU BAIN ET DE LA CELLULE

Entre le premier objectif et le deuxième objectif, nous avons installé un bain en aluminium qui est de forme rectangulaire

avec une hauteur de 35 cm, une longueur de 40 cm et une largeur de 40 cm. A l'intérieur de ce bain, il y en a un autre plus petit qui est fait du même matériel, (même épaisseur et même forme) et dont les dimensions sont 28.5 cm de hauteur, 29 cm de longueur et 29 cm de largeur. Un tube traverse les centres des bains. La cellule est située à l'intérieur de ce tube. Elle contient deux cuvettes de spectrophotomètre d'une longueur de 0.5 cm ou 1 cm; l'une d'elles est remplie de notre échantillon et l'autre est à la pression atmosphérique et il y a de l'air à l'intérieur. Quand les faisceaux du laser traversent la cellule, le faisceau de mesure passe au travers de la cuvettes d'échantillon tandis que le faisceau de référence passe au travers de la cuvette vide. La figure 2.10 décrit une vue en coupe de la cellule. Dans le chapitre 2.6, nous avons discuté la dilatation thermique du verre. De même façon, pour notre nouvelle cellule, on trouve que la dilatation thermique de la cuvette est:

$$\Delta L_v = L_v \alpha_v \Delta T = 0.200 \times 3.3 \times 10^{-6} \times (31-21) = 0.66 \times 10^{-5} \text{ cm},$$

donc

$$\Delta (\delta K) = \frac{4 \times \Delta L_v (26 \times 10^{-4})}{\lambda} = 0.001$$

et on peut conclure la dilatation thermique de la cuvette est négligeable.

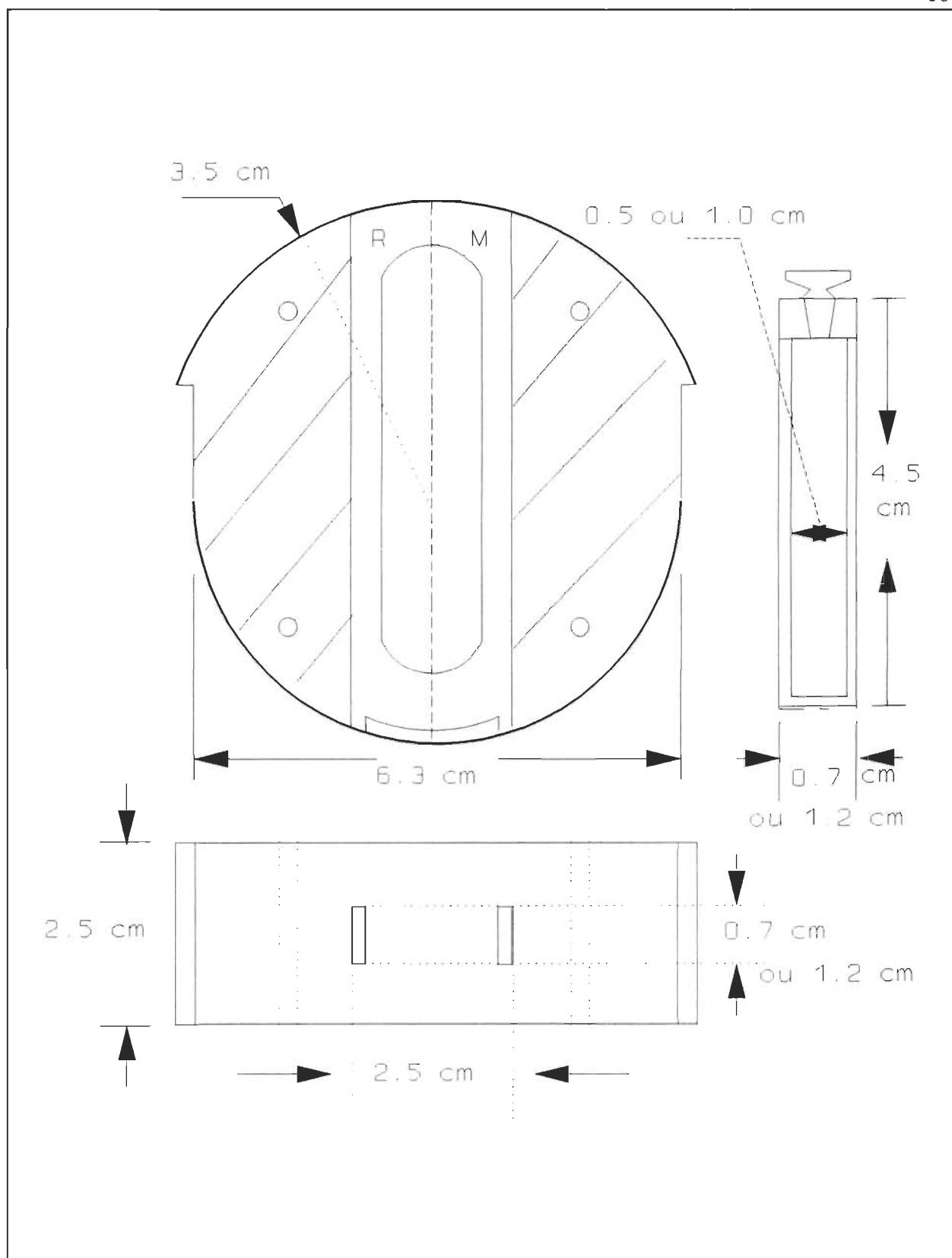


FIGURE 2.10 Vue en coupe de la cellule optique (II)

LISTE DES OUVRAGES CITES DANS LE CHAPITRE II

- [1] C. Pépin, T. K. Bose et J. Thoen, Phys. Rev. A 39, 835, (1989).
- [2] " 5526A Laser Measurement Systems Service ", Hewlett Packard.
- [3] " 5501 Laser Transducer System ", Hewlett Packard.
- [4] F. T. Arecchi et E. O. Schulz-Dubois, " Laser Handbook ", volume 2, North-Holland, P1467-P1481 (1972).
- [5] R. E. Bolzert et G. L. Tuve, " Handbook of Tables for Applied Engineering Science ", C. R. C. Press " Chemical Rubber Co.", Cleveland, (1970).
- [6] J. Thoen, R. Kindt, W. Van Dael, M. Merabet et T. K. Bose, Physica, A156, (1989).
- [7] J. Goyette, T. K. Bose, J. Thoen et J. R. Lalanne, Phys. Rev. A 40, 4620 (1989).
- [8] T. K. Bose, J. M. St-Arnaud, H. J. Achtermann et R. Scharf, Rev. of Sci. Instr., 57, 26 (1986).

CHAPITRE III

RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les résultats expérimentaux que nous allons présenter dans les pages qui suivent peuvent être divisés en trois groupes:

1. Des mesures préliminaires sur la variation de l'indice de réfraction du dodécane.
2. Des mesures de la variation de l'indice de réfraction du NE-CH effectuées avec l'interféromètre du type Michelson.
3. Des mesures de la variation de l'indice de réfraction du NE-CH effectuées avec l'interféromètre à réseaux de diffraction.

3.1 INDICE DE REFRACTION DU DODECANE

Afin de nous familiariser avec le fonctionnement de notre équipement, nous avons procédé à une expérience préliminaire où nous avons mesuré la variation de l'indice de réfraction en fonction de la température pour le dodécane. Ces résultats sont présentés à la figure 3.1 et au tableau 3.1. Cette mesure a été faite avec l'interféromètre du type Michelson. Dans le tableau 3.1, la première colonne présente les températures (pour cette

expérience, les températures furent mesurées avec un thermomètre Cole-Palmer dont la résolution est 0.01 °C), la seconde les pressions atmosphériques, la troisième les franges mesurées et la quatrième les franges corrigées en nous servant de l'équation développée au chapitre 2.5:

$$\frac{\Delta K}{\Delta P} = 28.4 \text{ franges/poHg}$$

donc, le nombre de franges corrigé K_{co} est

$$K_{co} = K - \frac{\Delta K}{\Delta P} (P - P_o)$$

$$K_{co} = K - 28.4 (P - P_o) \quad (P \text{ en poHg})$$

où P_o est une pression atmosphérique de référence généralement choisie comme étant celle mesurée au début de l'expérience et P la pression atmosphérique lors de la prise de mesure. K est le nombre de franges mesuré.

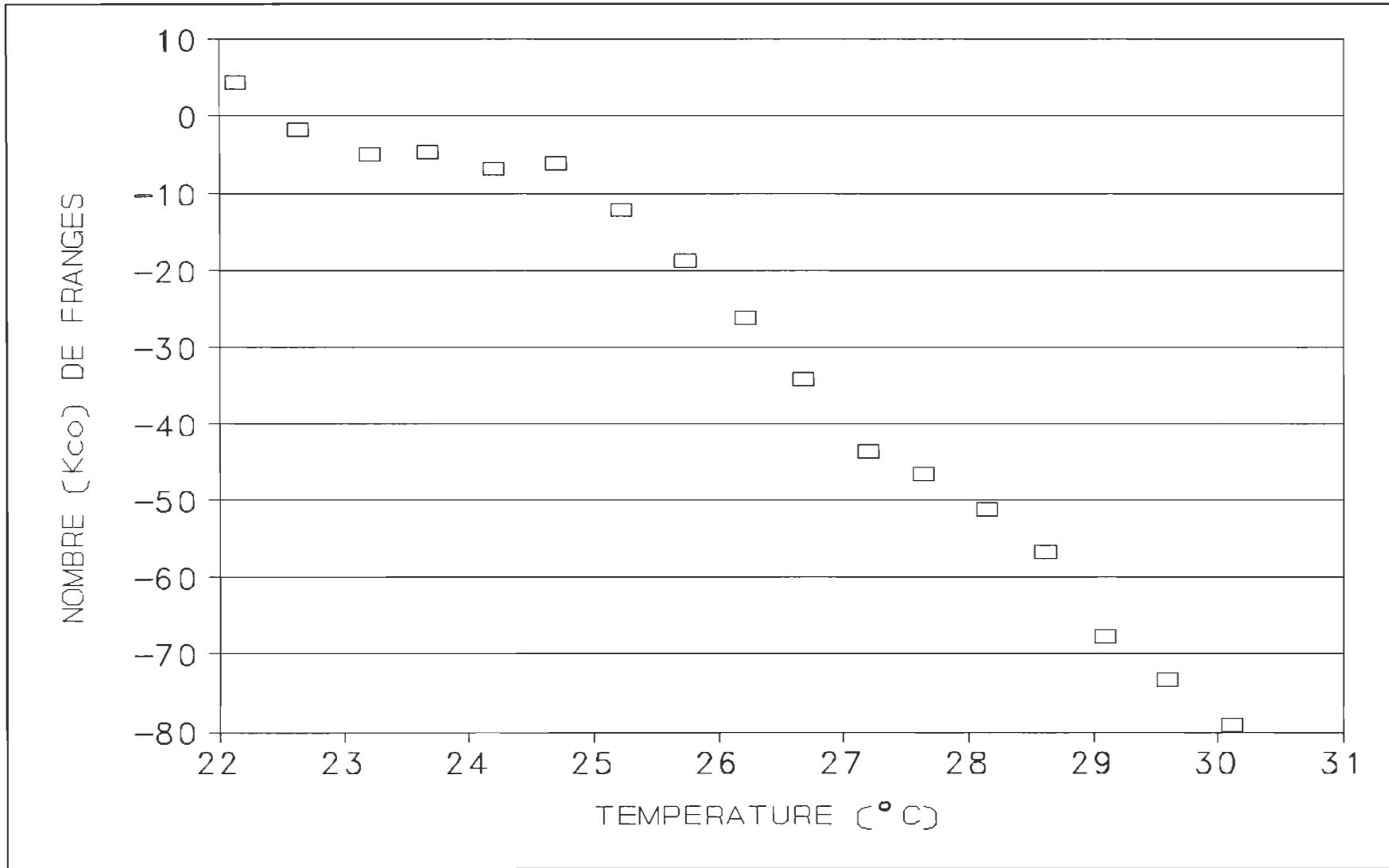


FIGURE 3.1 Le nombre de franges en fonction de la température pour le dodécane

TABLEAU 3.1 Les nombres de franges en fonction de la température pour le dodécane. ($P_0=29.78 \text{ poHg}$)

$T(^{\circ}\text{C})$ ± 0.01	$P(\text{poHg})$ ± 0.01	K ± 0.1	K_{co} ± 0.1
22.13	29.78	4.3	4.3
22.64	29.81	-0.8	-1.7
23.21	29.81	-4.1	-5.0
23.67	29.86	-2.5	-4.8
24.21	29.93	-2.7	-7.0
24.70	30.09	2.6	-6.2
25.23	30.11	-2.8	-12.2
25.73	30.11	-9.4	-18.8
26.22	30.11	-16.8	-26.2
26.68	30.12	-24.5	-34.2
27.21	30.11	-34.2	-43.6
27.65	30.11	-37.1	-46.5
28.16	30.11	-41.8	-51.2
28.62	30.14	-46.5	-56.7
29.10	30.16	-57.0	-67.8
29.59	30.15	-62.9	-73.4
30.11	30.14	-68.9	-79.1

3.2 INDICE DE REFRACTION DU NITROETHANE-CYCLOHEXANE (NE-CH)

3.2.1 LA MESURE AVEC L'INTERFEROMETRE DU TYPE MICHELSON

Nous présentons maintenant, à la figure 3.2 et au tableau 3.2 les résultats expérimentaux de la variation de l'indice de réfraction du nitroéthane-cyclohexane en fonction de la température pour les mesures prises avec l'interféromètre du type Michelson. Comme dans le cas des données pour le dodécane, nous avons fait les corrections pour la pression atmosphérique sur les nombres de franges mesurés. Comme on peut le voir, la qualité des résultats est loin d'être satisfaisante. Malgré de nombreux efforts nous n'avons pu améliorer la qualité de nos mesures avec

l'interféromètre laser; nous soupçonnons fortement la source laser d'avoir développé des instabilités qui affectent grandement la qualité des mesures qu'on peut espérer effectuer avec cet appareil.

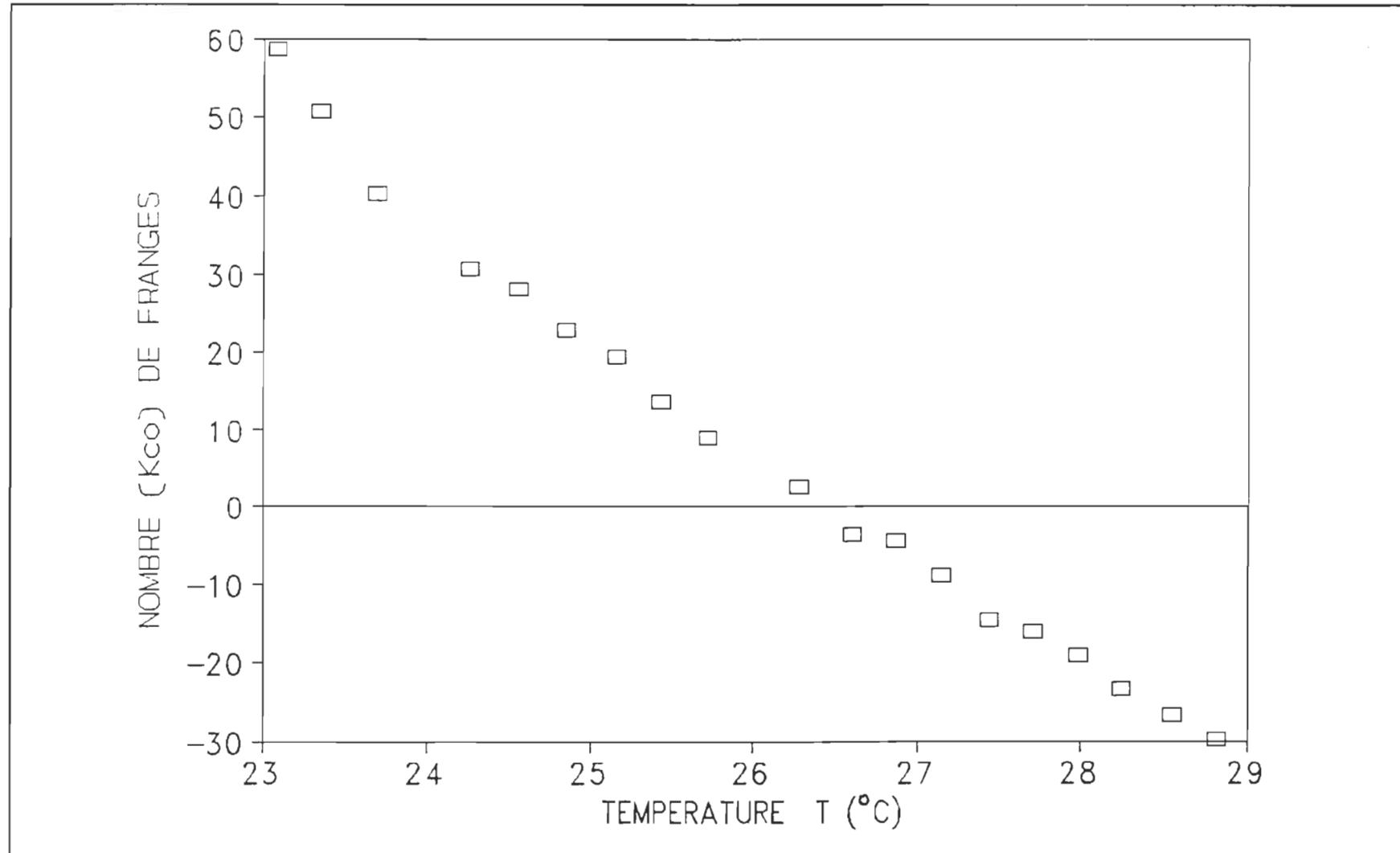


FIGURE 3.2 Le nombre de franges en fonction de la température pour NE-CH avec l'interféromètre du type Michelson

TABLEAU 3.2 Les nombres de franges en fonction de la température pour NE-CH sur l'interféromètre du type Michelson ($P_0=29.85$ poHg).

T(⁰ C) ±0.001	K ±0.1	P(poHg) ±0.01	K _{CO} ±0.1
28.820	-29.8	29.85	-29.8
28.553	-26.7	29.85	-26.7
28.250	-24.8	29.80	-23.4
27.983	-25.5	29.62	-19.0
27.718	-12.7	29.97	-16.1
27.444	-10.3	30.00	-14.6
27.147	-4.1	30.02	-8.9
26.870	-8.0	29.72	-4.3
26.600	-3.8	29.84	-3.5
26.280	0.7	29.78	2.7
25.725	11.1	29.92	9.1
25.439	13.5	29.84	13.8
25.155	1.5	30.04	19.4
24.849	2.1	29.94	22.8
24.563	2.9	29.78	28.1
24.261	5.3	29.77	30.8
23.695	14.7	29.77	40.2
23.350	31.2	29.98	50.8
23.087	42.8	30.11	58.7

3.2.2 LA MESURE AVEC L'INTERFEROMETRE A RESEAUX DE DIFFRACTION

Nous présentons maintenant les résultats expérimentaux de la variation de l'indice de réfraction du mélange binaire de nitroéthane-cyclohexane en fonction de la température. Ces mesures furent effectuées sur l'interféromètre à réseaux de diffraction. Avec ce nouveau montage, il n'est pas nécessaire de mesurer la pression atmosphérique.

Nous rapportons 9 séries de mesures: de la série A à la série I. Toutes les données sont présentées dans les tableaux 3.3,

3.4 et 3.5. De la figure 3.3 à la figure 3.20, K correspond à la lecture du compteur. L'erreur sur K a été estimé d'après la stabilité du compteur. Les séries A et B sont moins précises parce que le système de mesure avait moins de stabilité dû aux vibrations mécaniques. Nous présentons, pour chaque série, les résultats de la mesure et les courbes d'ajustage obtenues par le programme des moindres carrés linéaires. Pour des explications supplémentaires sur ces courbes d'ajustage, on se référera au chapitre IV. Le fait que nous ne puissions voir d'anomalies pourrait indiquer que nos échantillons n'avaient pas la composition critique. On doit remarquer que nous avons dû rejeter plusieurs séries de mesure puisqu'un examen visuel de l'échantillon à la fin des mesures indiquait qu'il y avait eu fuite (le nitroéthane est très corrosif et est même absorbé par le téflon tandis que le cyclohexane est volatile).

TABLEAU 3.3 Les nombres de franges en fonction de la température pour NE-CH sur l'interféromètre à réseaux de diffraction (les séries A, B et C).

Série A T ($^{\circ}$ C) ± 0.001	K ± 0.1	Série B T ($^{\circ}$ C) ± 0.001	K ± 0.1	Série C T ($^{\circ}$ C) ± 0.001	K ± 0.05
31.193	21.2	30.901	2.0	30.113	0.96
30.212	25.4	29.852	6.7	29.068	5.38
29.183	29.8	28.802	11.0	28.127	9.48
28.271	33.8	28.285	13.1	27.640	11.59
27.802	35.8	27.812	15.1	27.160	13.58
27.340	37.7	27.307	17.3	26.667	15.69
26.850	39.8	26.833	19.3	26.213	17.51
26.565	40.9	26.546	20.5	26.015	18.38
26.246	42.3	26.240	21.7	25.817	19.22
25.957	43.6	25.976	22.9	25.644	19.91
25.668	44.8	25.695	24.3	25.416	20.89
25.379	46.0	25.348	25.6	25.237	21.75
25.095	47.1	25.050	26.9	25.004	22.75
24.777	48.5	24.745	28.4	24.816	23.49
24.486	49.9	24.475	29.5	24.614	24.35
24.197	51.0	24.212	30.6	24.386	25.32
23.867	52.5	23.930	31.7	24.178	26.24
23.577	53.8	23.662	32.9	23.958	27.21
23.265	55.1	23.365	34.3	23.852	27.73
23.165	55.6	23.266	34.6	23.752	28.03
23.058	56.0	23.152	35.1	23.666	28.48
22.956	56.4	23.040	35.6	23.569	28.86
22.886	56.8	22.936	36.0	23.478	29.24
22.811	57.1	22.832	36.5	23.376	29.79
22.748	57.4	22.738	36.8	23.264	30.19
22.688	57.7	22.687	37.3	23.214	30.34
22.638	57.8	22.624	37.5	23.158	30.72
22.595	58.1	22.552	37.7	23.105	30.86
22.532	58.4	22.486	37.9	23.050	31.03
				22.999	31.26
				22.948	31.50
				22.898	31.83
				22.854	31.94
				22.795	32.21
				22.752	32.41
				22.698	32.72
				22.683	32.81
				22.662	32.89
				22.645	32.92
				22.625	33.01
				22.598	33.07
				22.576	33.15
				22.558	33.23
				22.536	33.29

TABLEAU 3.4 Les nombres de franges en fonction de la température pour NE-CH sur l'interféromètre à réseaux de diffraction (de la série D à la série G).

Série T (°C) ±0.001	D K ±0.05	Série T (°C) ±0.001	E K ±0.05	Série T (°C) ±0.001	F K ±0.05	Série T (°C) ±0.001	G K ±0.05
30.008	1.75	30.224	0.43	30.048	0.17	29.241	0.49
28.945	6.27	29.229	4.75	29.473	2.70	28.720	2.90
28.016	10.19	28.241	8.96	28.945	4.91	28.240	4.85
27.528	12.25	27.769	10.98	28.472	6.98	27.789	6.80
27.054	14.38	27.296	13.02	28.039	8.85	27.332	8.76
26.545	16.53	26.804	15.15	27.570	10.83	26.848	10.83
26.067	18.73	26.299	17.31	27.119	12.78	26.366	12.92
25.549	20.90	25.975	18.76	26.618	14.92	26.182	13.60
25.048	23.05	25.789	19.50	26.159	16.89	25.970	14.50
24.524	25.36	25.604	20.32	25.943	17.80	25.771	15.39
24.336	26.25	25.412	21.16	25.724	18.72	25.568	16.09
24.158	26.91	25.219	21.98	25.556	19.43	25.364	16.96
23.917	27.84	25.011	22.90	25.350	20.31	25.183	17.92
23.710	28.75	24.818	23.73	25.103	21.38	24.954	18.93
23.624	29.13	24.637	24.49	24.904	22.25	24.765	19.74
23.524	29.60	24.419	25.44	24.717	23.13	24.558	20.57
23.416	29.96	24.226	26.26	24.514	24.05	24.354	21.48
23.320	30.56	24.011	27.18	24.315	24.91	24.142	22.42
23.211	30.81	23.897	27.69	24.122	25.72	23.953	23.21
23.097	31.43	23.800	28.08	24.011	26.16	23.844	23.72
23.028	31.75	23.693	28.58	23.908	26.69	23.763	24.02
22.976	31.94	23.596	28.98	23.807	27.09	23.675	24.45
22.912	32.25	23.506	29.37	23.707	27.47	23.579	24.91
22.858	32.54	23.413	29.81	23.598	27.95	23.490	25.24
22.797	32.75	23.305	30.21	23.486	28.40	23.388	25.70
22.733	33.07	23.218	30.66	23.387	28.82	23.287	26.06
22.673	33.33	23.111	31.01	23.282	29.34	23.172	26.58
22.622	33.62	23.074	31.21	23.185	29.70	23.065	27.06
22.575	33.77	23.014	31.44	23.119	30.09	23.000	27.38
22.519	33.96	22.975	31.66	23.067	30.28	22.947	27.60
22.490	34.14	22.920	31.87	22.995	30.52	22.880	27.92
22.469	34.22	22.868	32.07	22.927	30.89	22.832	28.08
22.447	34.31	22.821	32.31	22.873	31.19	22.780	28.40
22.426	34.37	22.775	32.48	22.824	31.38	22.738	28.50
22.409	34.42	22.725	32.79	22.778	31.53	22.682	28.80
22.378	34.61	22.673	32.96	22.725	31.77	22.632	29.01
22.347	34.73	22.656	33.03	22.668	32.04	22.578	29.19
22.326	34.78	22.630	33.11	22.649	32.10	22.517	29.43
22.297	34.86	22.613	33.20	22.632	32.18	22.492	29.48
22.278	34.94	22.594	33.28	22.611	32.23	22.473	29.58

TABLEAU 3.4 (LA SUITE)

Série T (°C) ±0.001	E K ±0.05	Série T (°C) ±0.001	F K ±0.05	Série T (°C) ±0.001	G K ±0.05
22.573	33.35	22.596	32.29	22.457	29.64
22.553	33.46	22.574	32.34	22.438	29.75
22.530	33.56	22.549	32.41	22.421	29.89
22.508	33.69	22.533	32.48	22.411	29.94
22.481	33.80	22.502	32.61	22.389	30.06
22.465	33.86	22.483	32.70	22.374	30.10
22.450	33.92	22.466	32.80	22.365	30.14
22.435	33.98	22.448	32.88		
22.420	34.06	22.427	33.12		
22.407	34.09	22.408	33.18		
22.392	34.15	22.395	33.23		
22.379	34.19	22.387	33.25		
22.371	34.21	22.368	33.29		
22.356	34.29	22.351	33.31		
22.342	34.38	22.327	33.38		
22.336	34.40	22.302	33.42		
22.317	34.50	22.278	33.46		
22.299	34.55				

TABLEAU 3.5 Les nombres de franges en fonction de la température pour NE-CH sur l'interféromètre à réseaux de diffraction (la série H et la série I).

Série T ($^{\circ}$ C) ± 0.001	H K ± 0.05	Série T ($^{\circ}$ C) ± 0.001	I K ± 0.05
29.799	-0.60	29.182	-0.51
29.140	5.05	28.258	7.31
28.646	9.19	27.321	15.31
28.172	13.22	26.854	19.28
27.681	17.49	26.395	23.25
27.236	21.23	25.971	27.00
26.770	25.24	25.738	29.04
26.315	29.13	25.541	30.66
26.124	30.59	25.315	32.61
25.902	32.50	25.129	34.19
25.707	34.28	24.933	35.75
25.492	36.06	24.737	37.49
25.307	37.62	24.563	39.09
25.114	39.25	24.371	40.73
24.917	41.01	24.174	42.54
24.702	42.92	23.958	44.38
24.508	44.51	23.843	45.40
24.321	46.10	23.756	46.07
24.100	48.03	23.665	46.83
23.970	49.12	23.586	47.59
23.859	50.09	23.481	48.28
23.760	50.99	23.354	49.44
23.658	51.85	23.253	50.23
23.566	52.52	23.215	50.61
23.464	53.42	23.152	51.08
23.356	54.29	23.101	51.59
23.241	55.35	23.046	52.02
23.185	55.96	22.998	52.54
23.107	56.49	22.935	53.02
23.046	57.08	22.888	53.49
23.000	57.47	22.833	53.90
22.948	58.02	22.784	54.27
22.895	58.42	22.739	54.80
22.844	58.95	22.695	55.11
22.776	59.47	22.676	55.44
22.729	59.96	22.656	55.67
22.692	60.31	22.639	55.78
22.676	60.40	22.611	55.86

TABLEAU 3.5 (LA SUITE)

Série T (°C) ±0.001	H K ±0.05	Série T (°C) ±0.001	I K ±0.05
22.656	60.73	22.597	55.93
22.635	60.82	22.571	56.09
22.608	60.97	22.547	56.26
22.598	61.06	22.528	56.44
22.586	61.22	22.511	56.58
22.569	61.32	22.490	56.79
22.548	61.70	22.460	56.91
22.528	61.81	22.445	57.08
22.505	61.94	22.428	57.38
22.485	62.06	22.412	57.46
22.460	62.25		
22.447	62.47		
22.417	62.72		

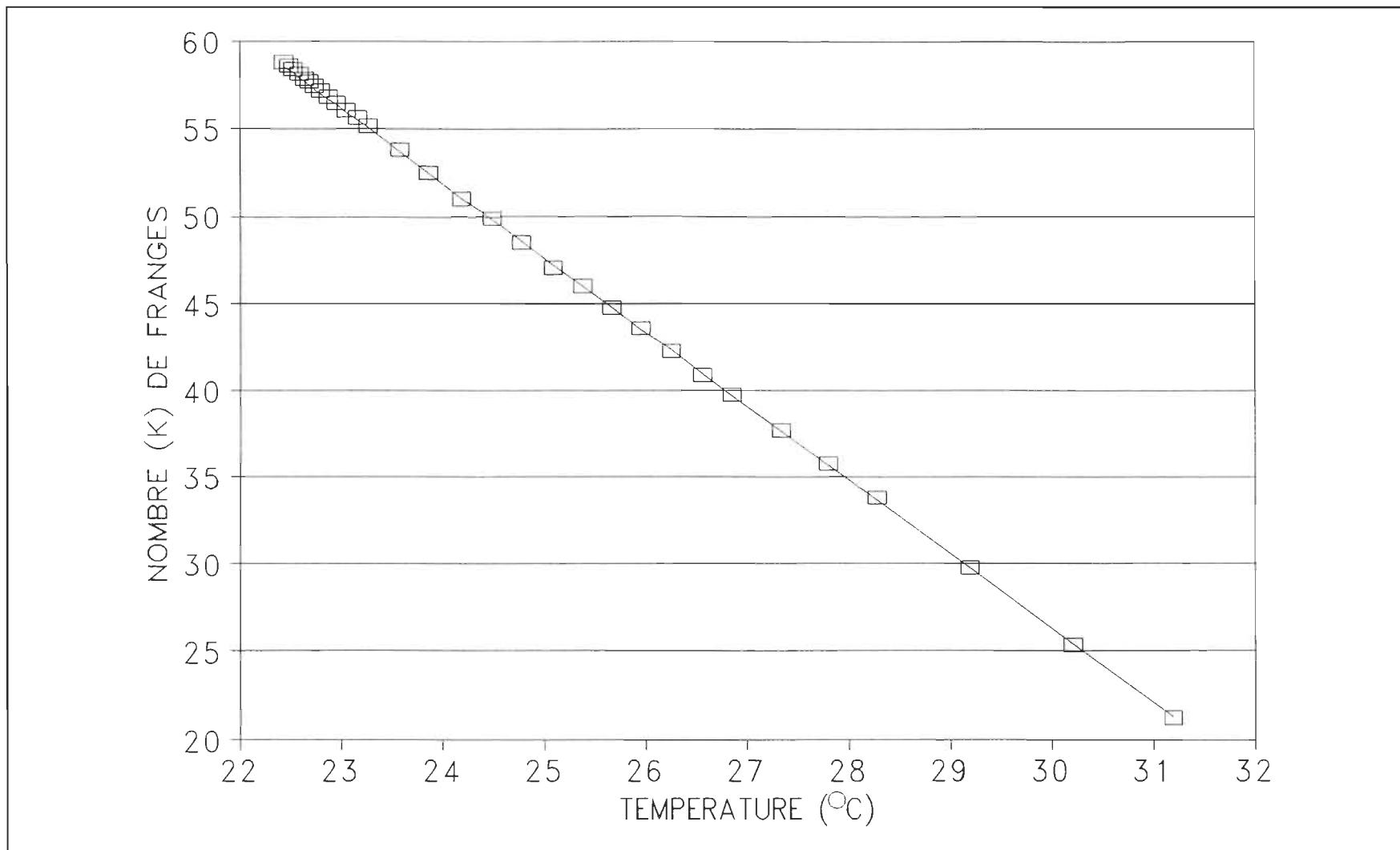


FIGURE 3.3 Le nombre de franges en fonction de la température et droite d'ajustage pour la série A

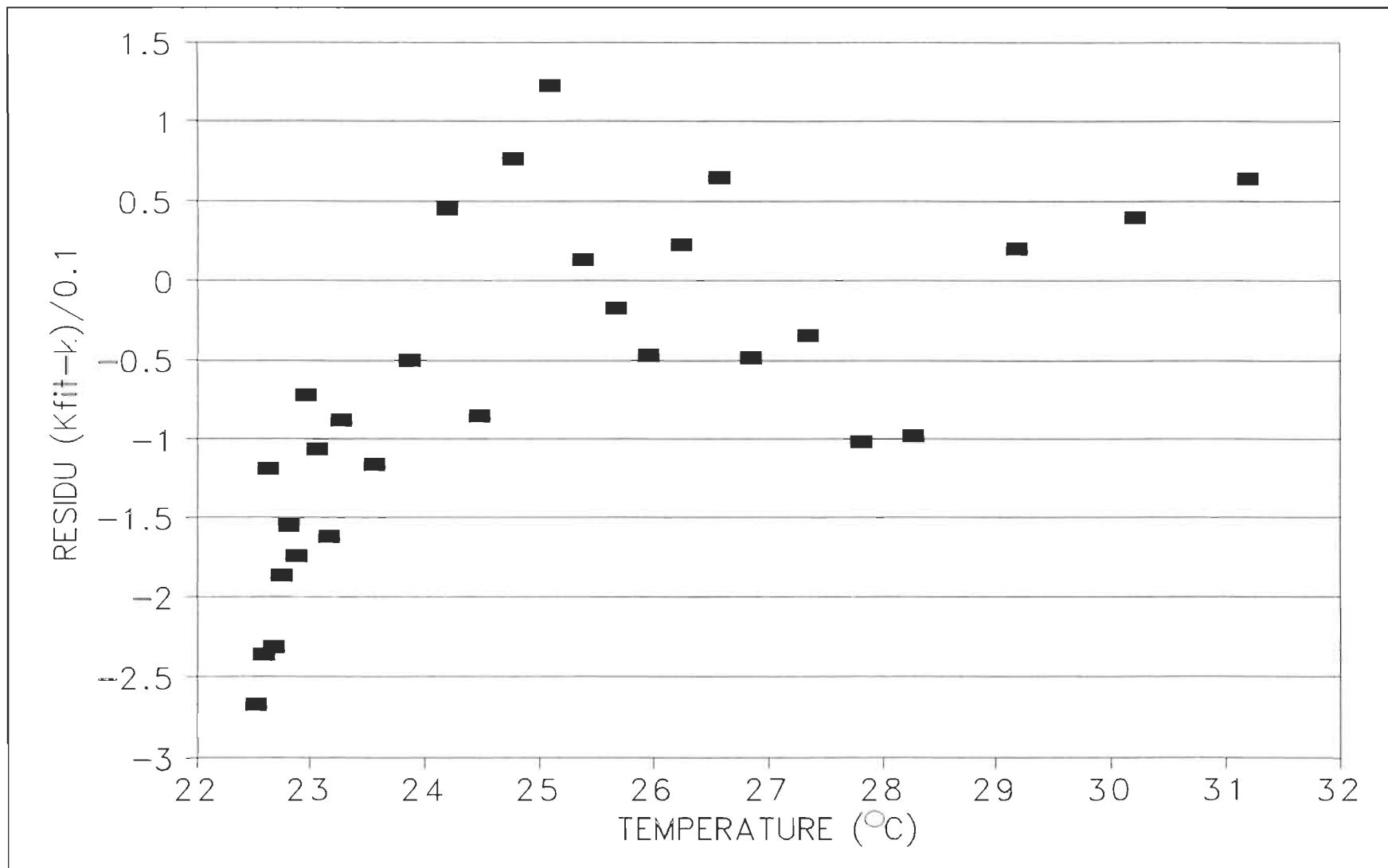


FIGURE 3.4 Résidus du nombre de franges en fonction de la température pour la série A

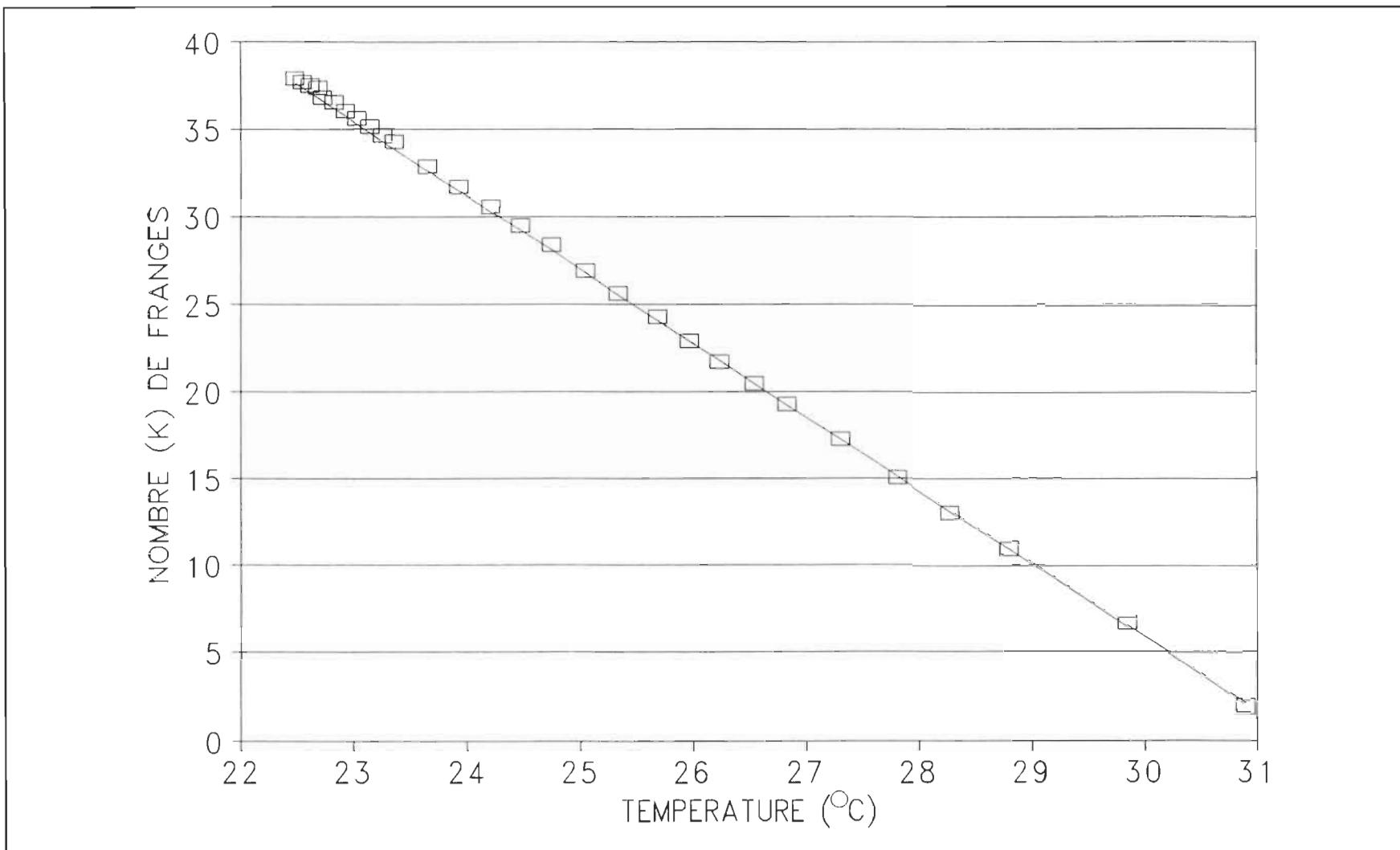


FIGURE 3.5 Le nombre de franges en fonction de la température et droite d'ajustage pour la série B

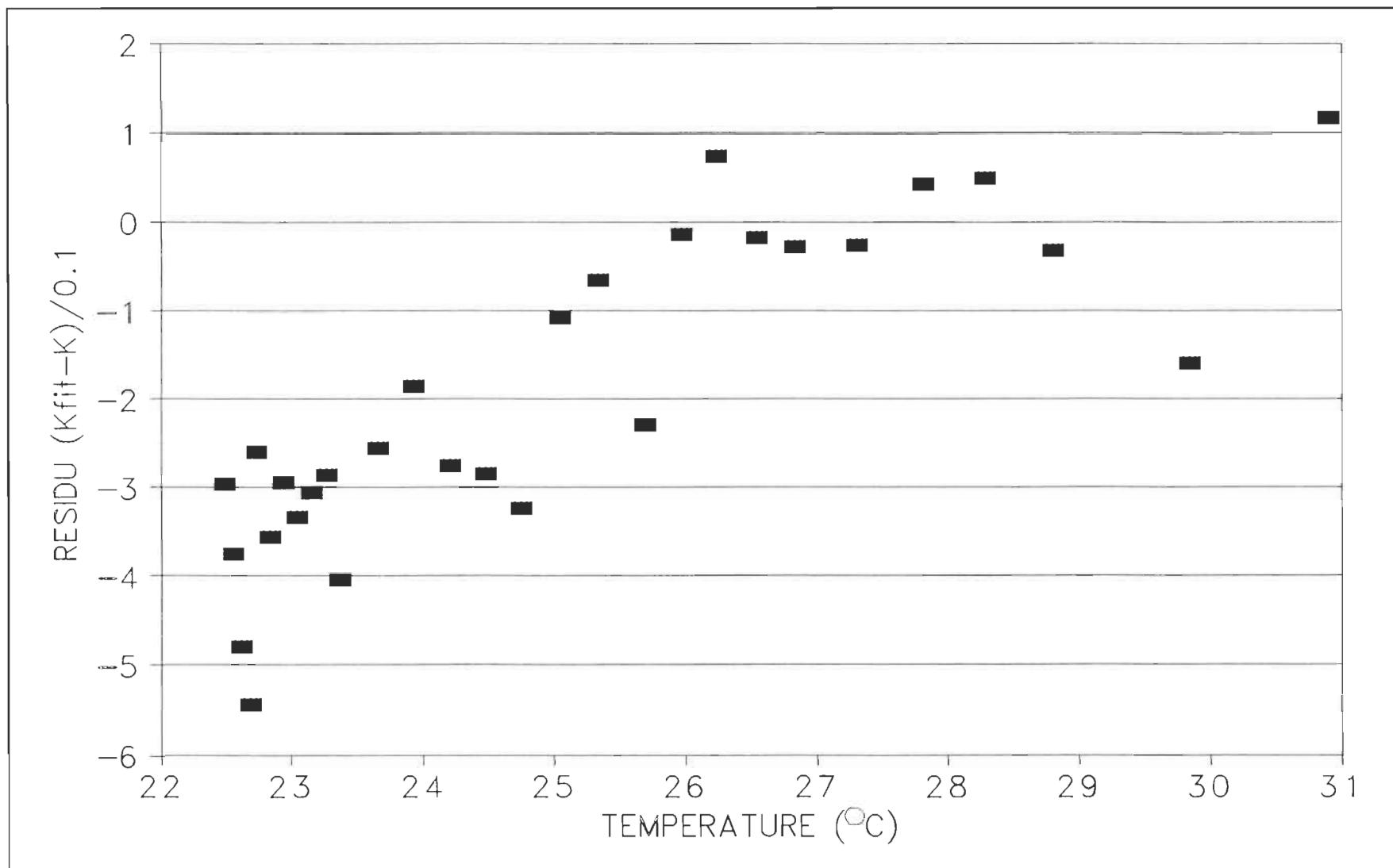


FIGURE 3.6 Résidus du nombre de franges en fonction de la température pour la série B

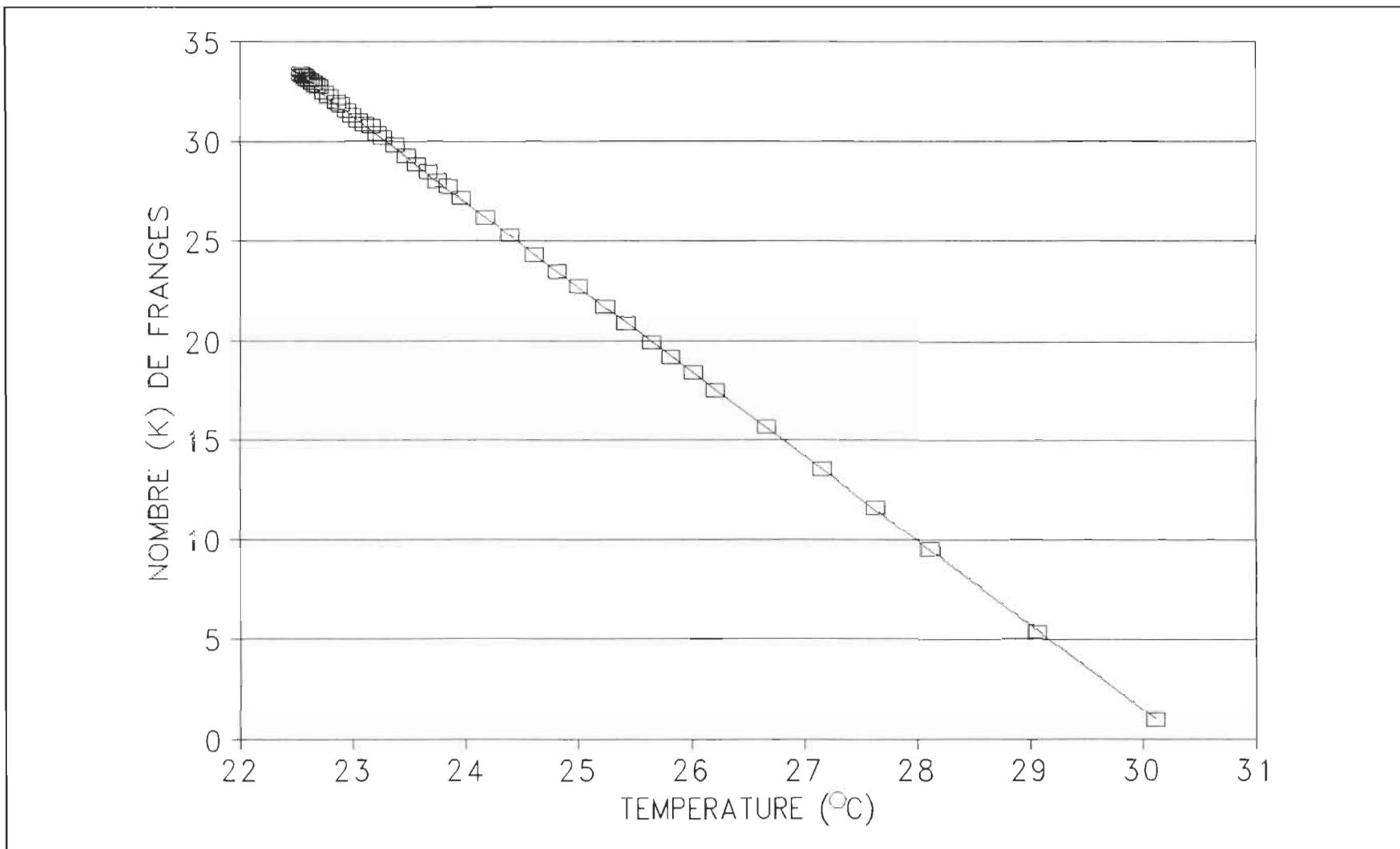


FIGURE 3.7 Le nombre de franges en fonction de la température et d'ajustage pour la série C

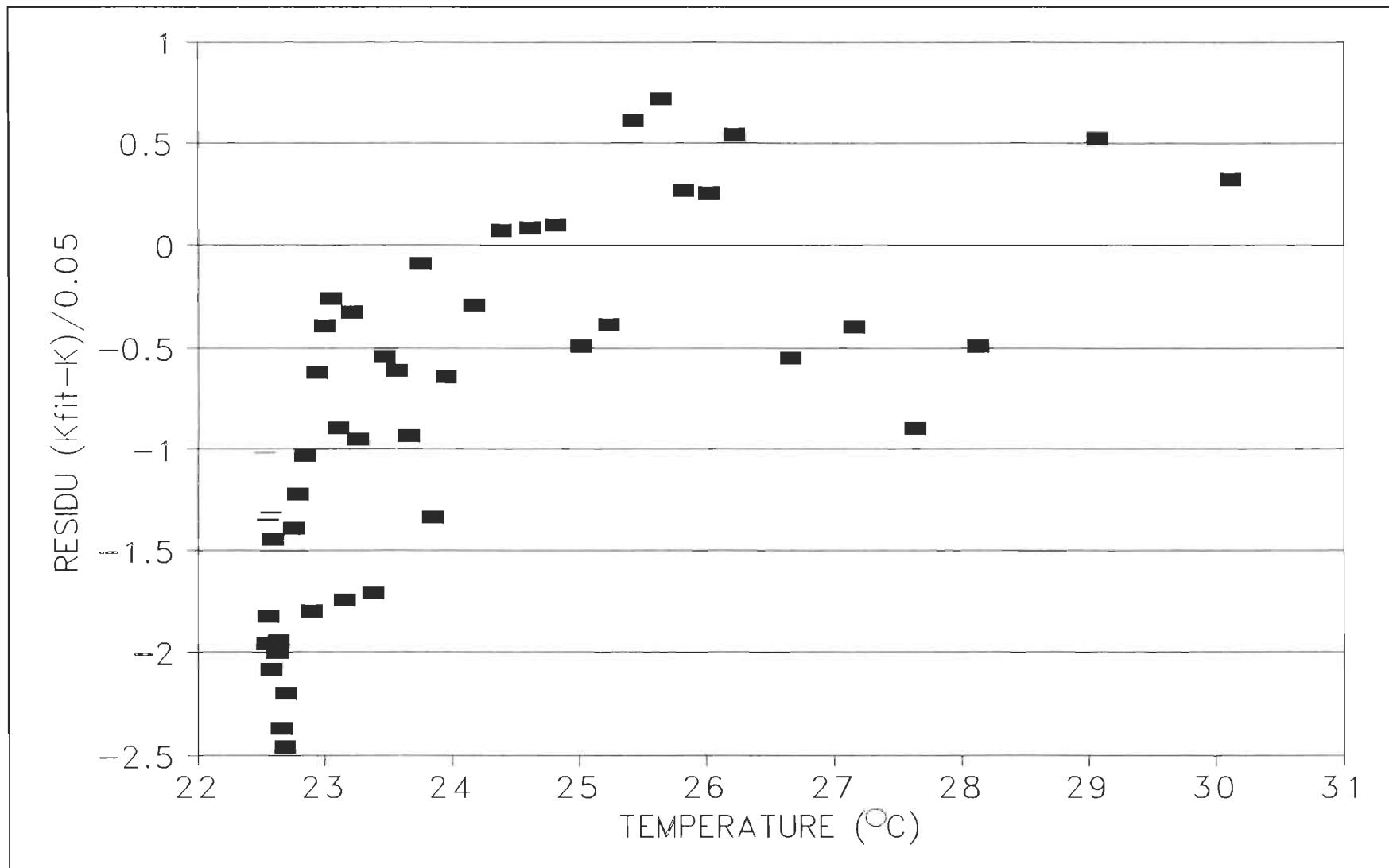


FIGURE 3.8 Résidus du nombre de franges en fonction de la température pour la série C

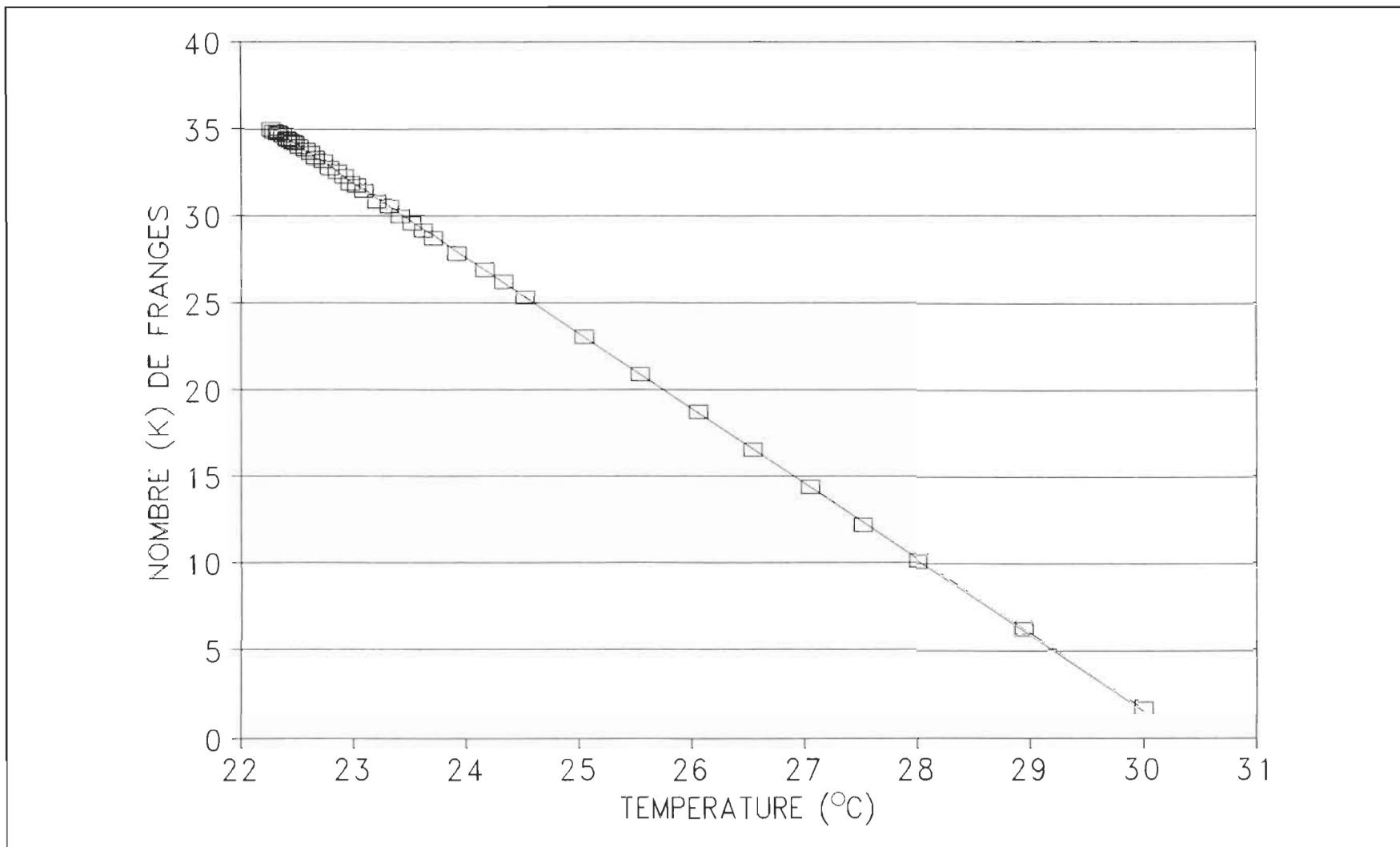


FIGURE 3.9 Le nombre de franges en fonction de la température et droite d'ajustage pour la série D

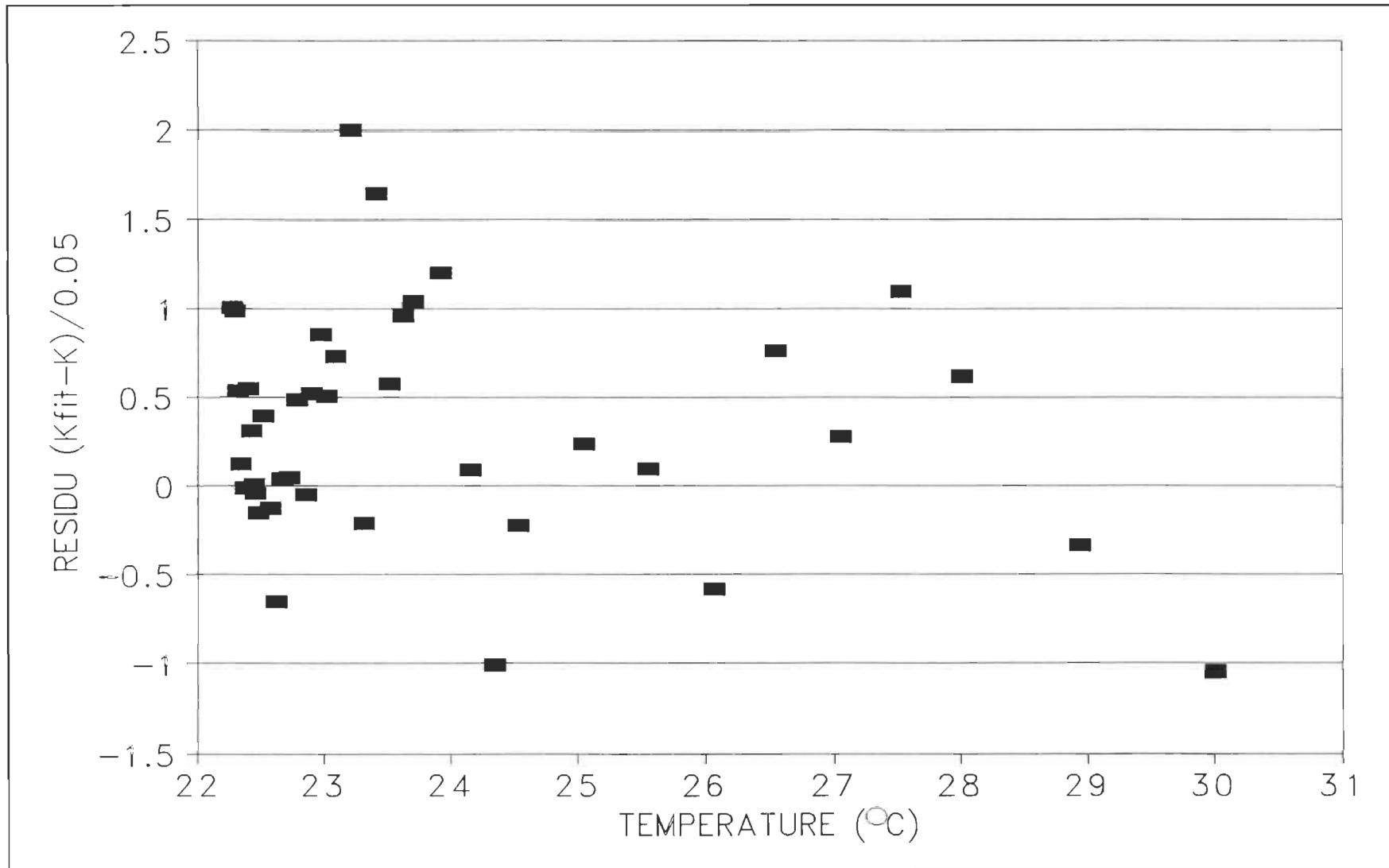


FIGURE 3.10 Résidus du nombre de franges en fonction de la température pour la série D

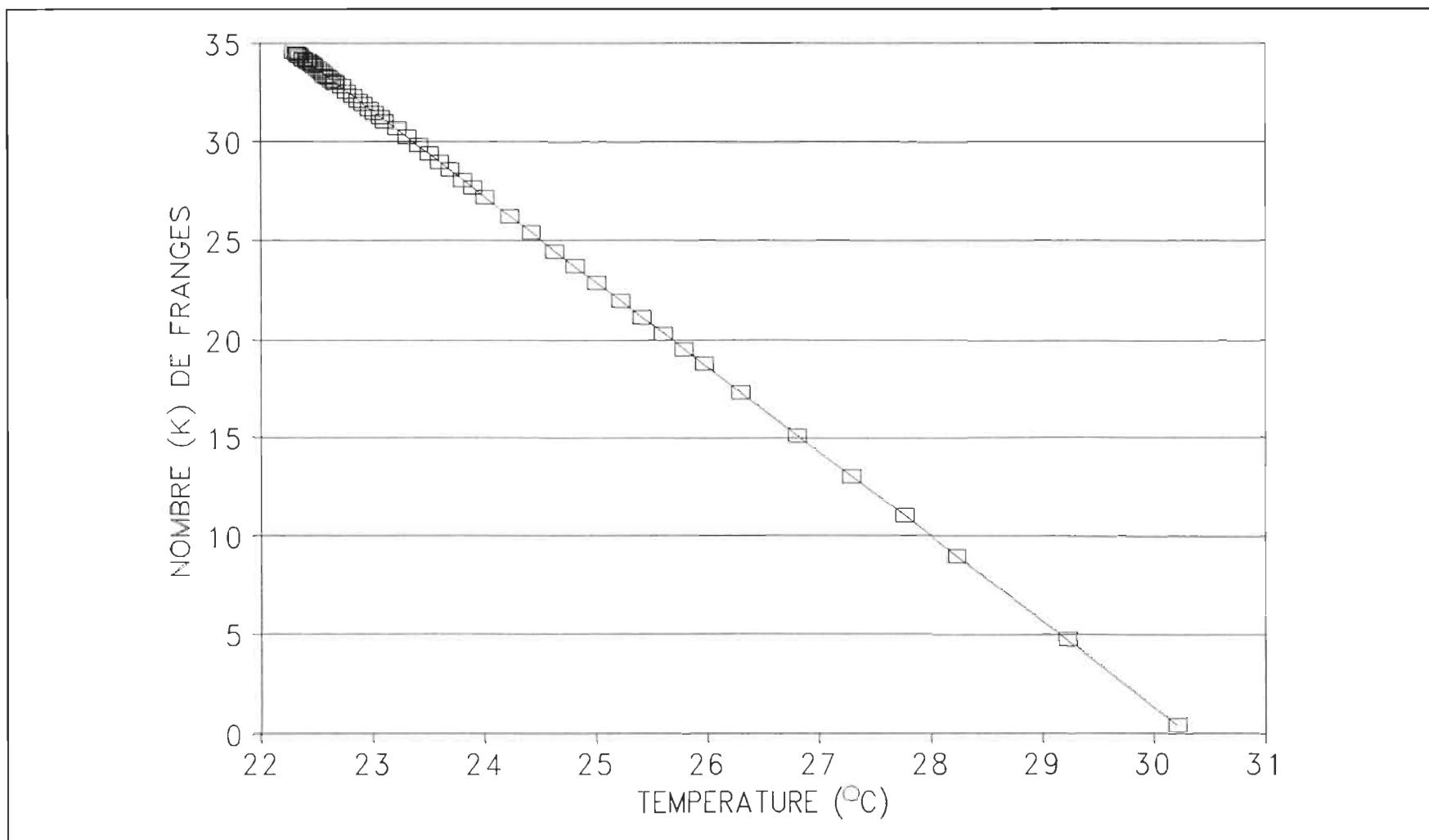


FIGURE 3.11 Le nombre de franges en fonction de la température et droite d'ajustage pour la série E

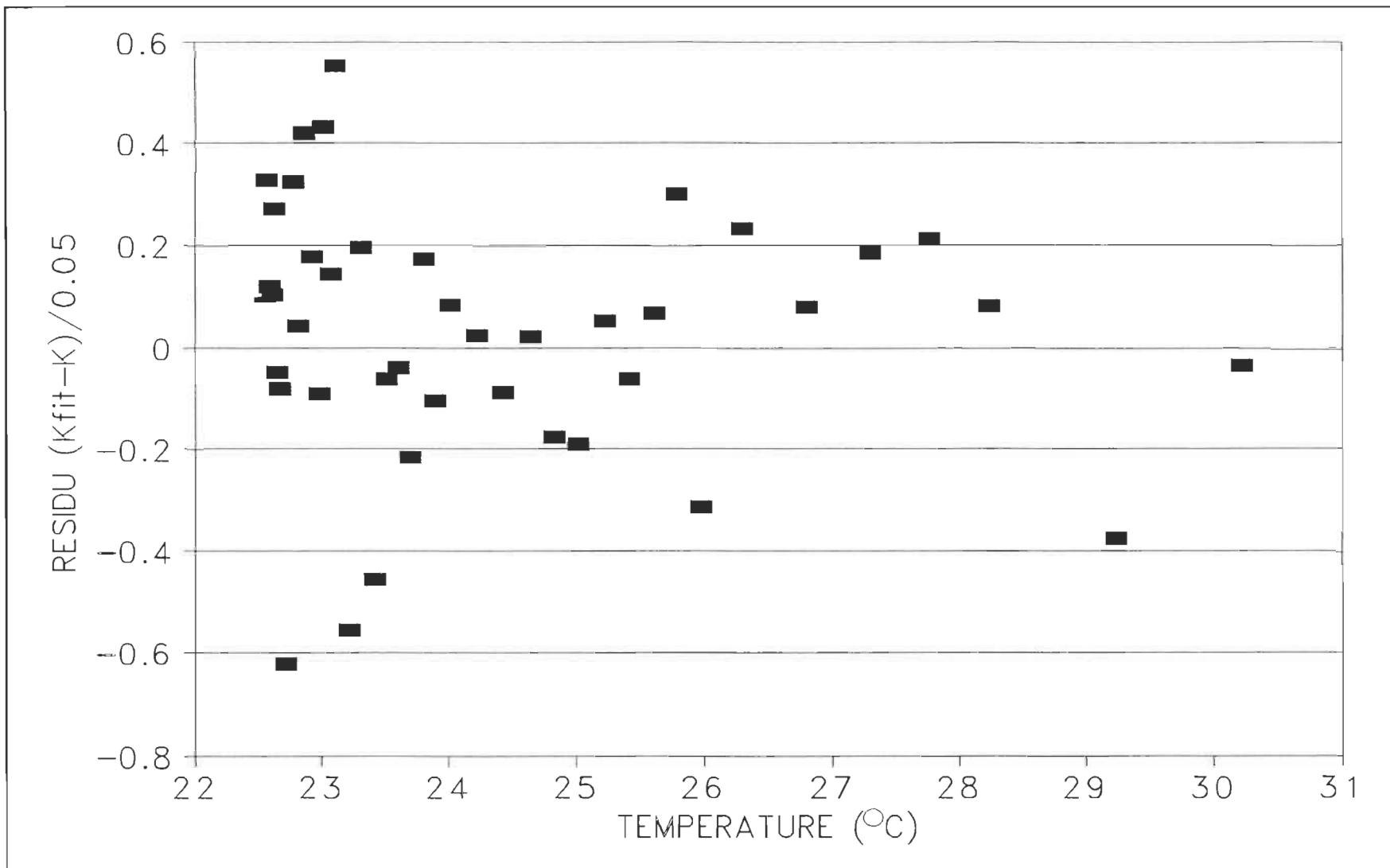


FIGURE 3.12 Résidus du nombre de franges en fonction de la température pour la série E

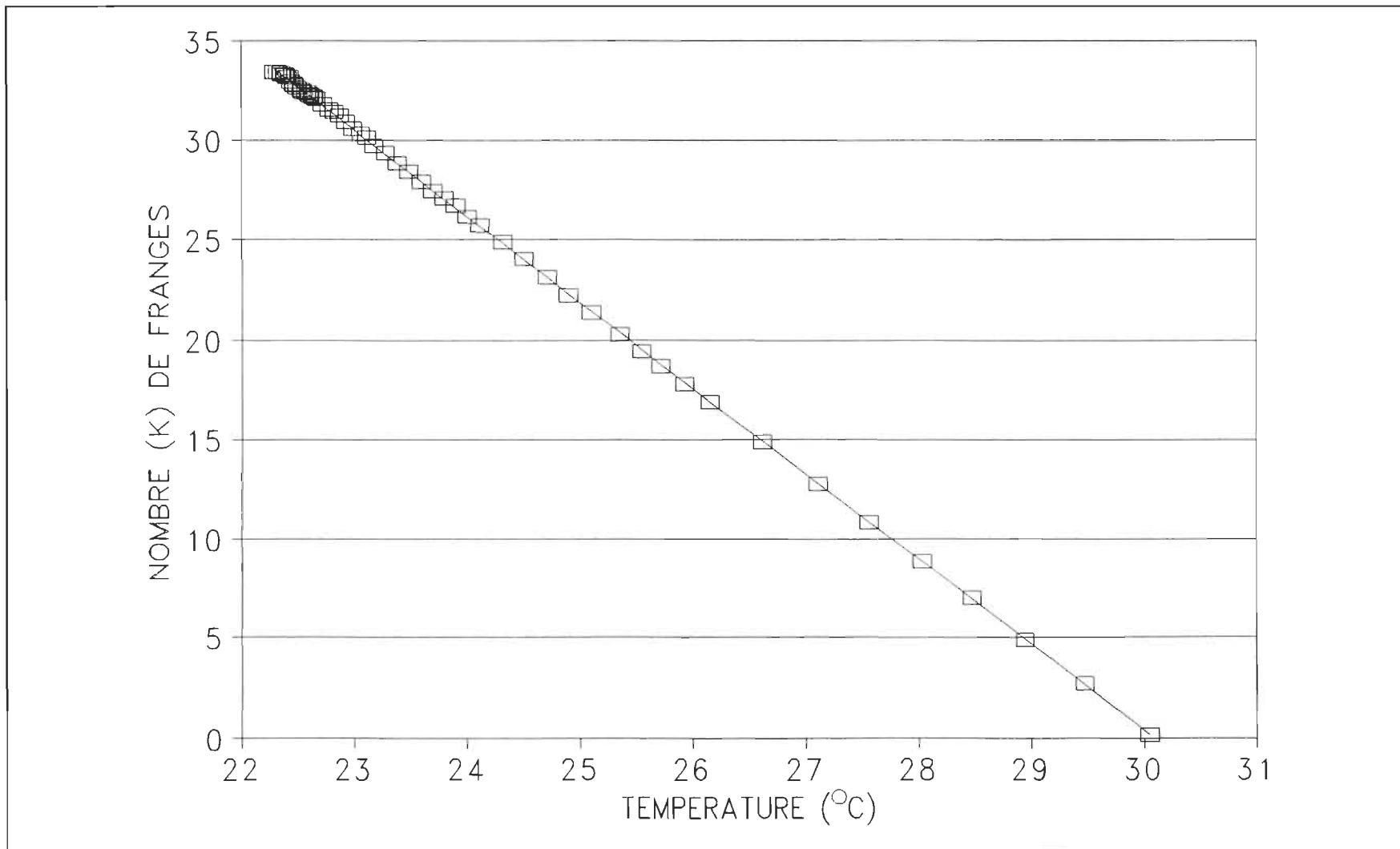


FIGURE 3.13 Le nombre de franges en fonction de la température et droite d'ajustage pour la série F 58

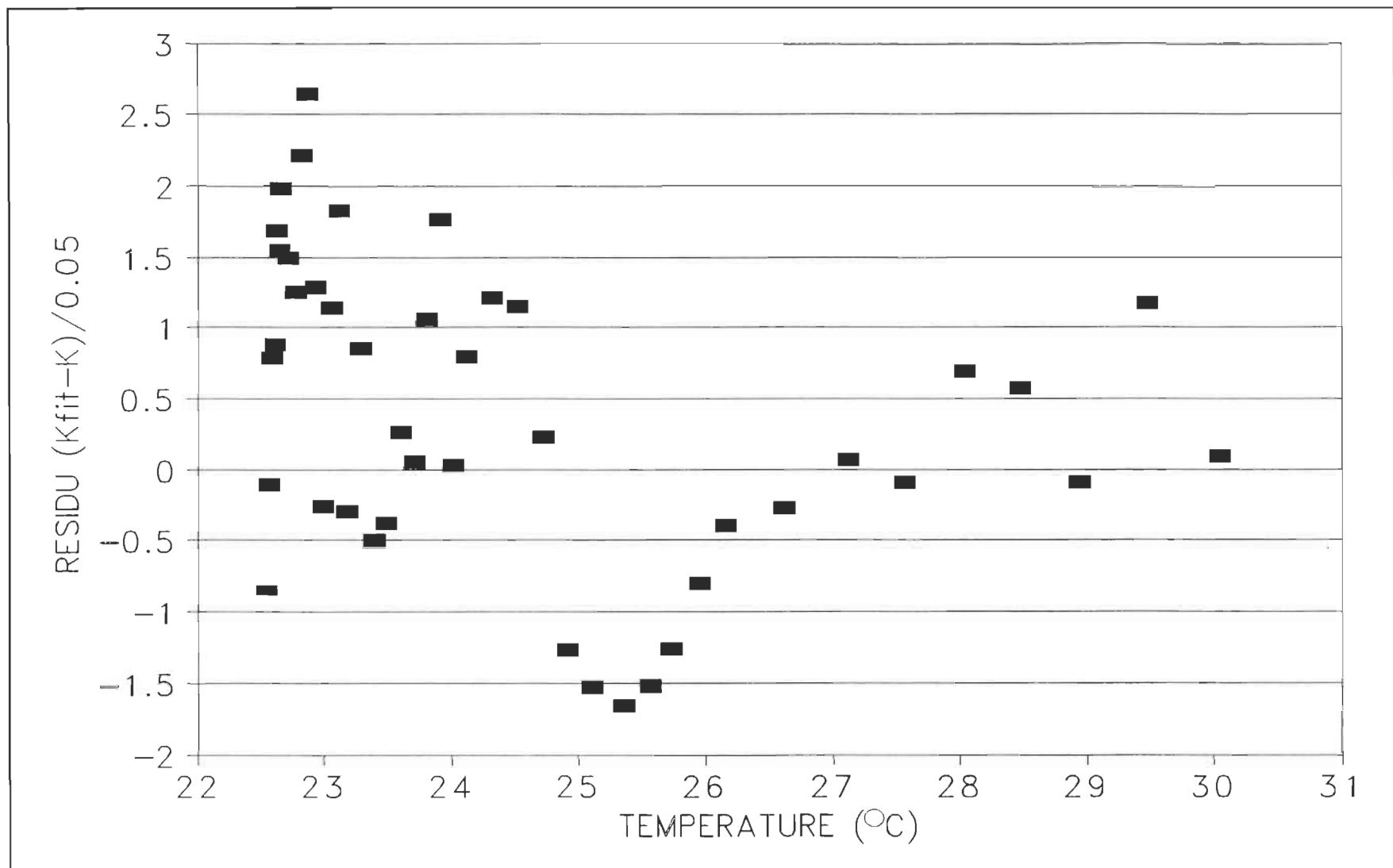


FIGURE 3.14 Résidus du nombre de franges en fonction de la température pour la série F

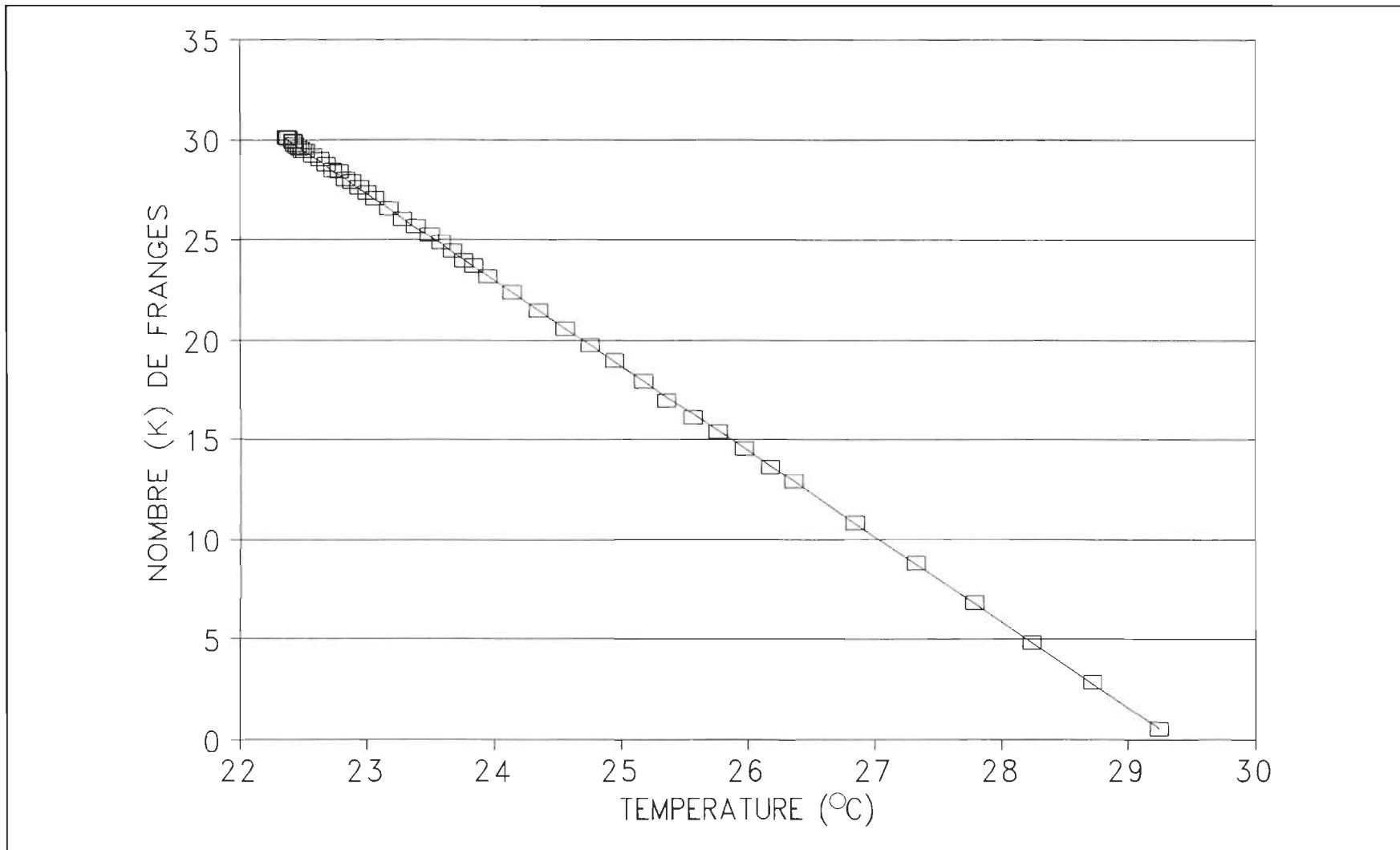


FIGURE 3.15 Le nombre de franges en fonction de la température et droite d'ajustage pour la série G

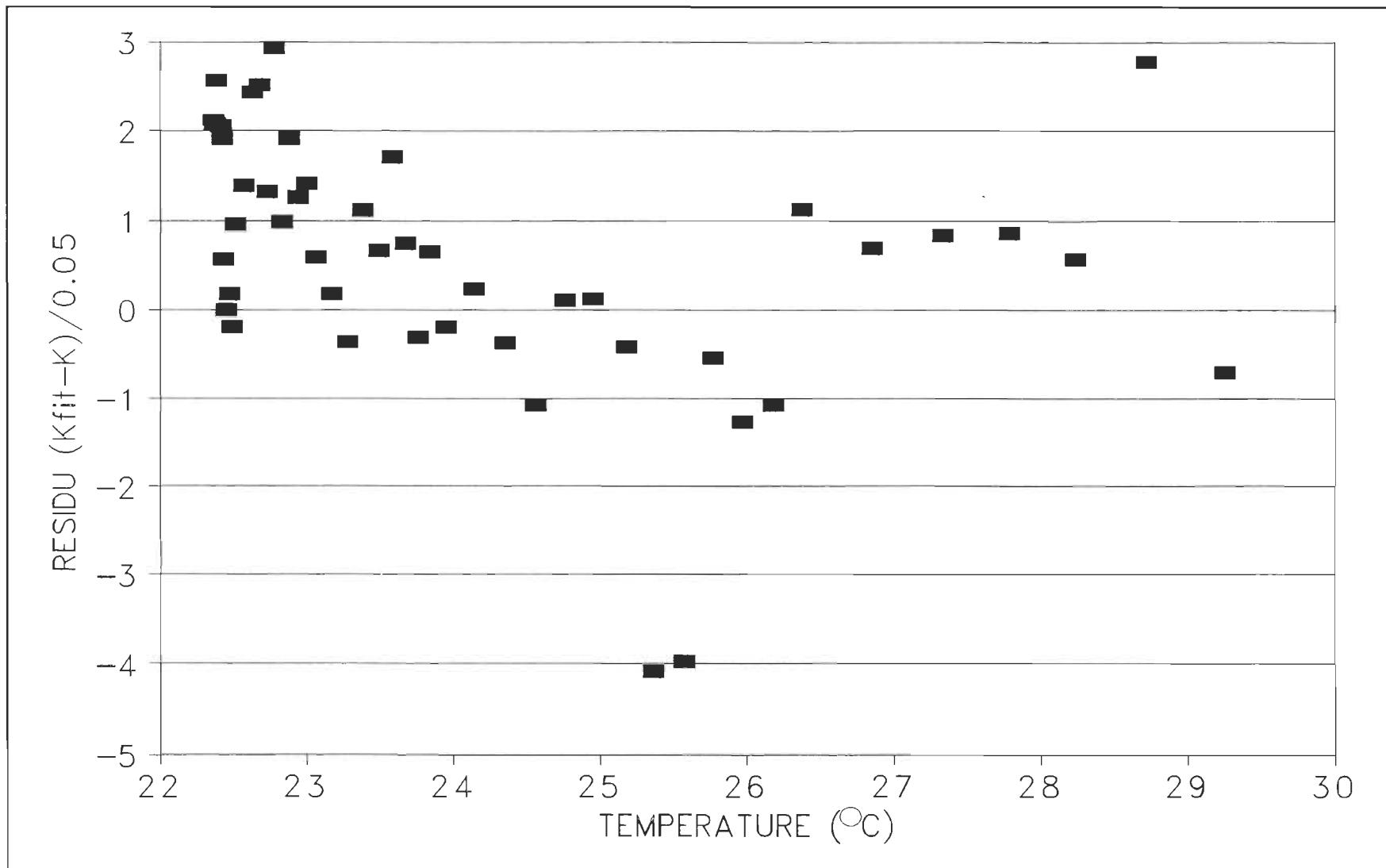


FIGURE 3.16 Résidus du nombre de franges en fonction de la température pour la série G

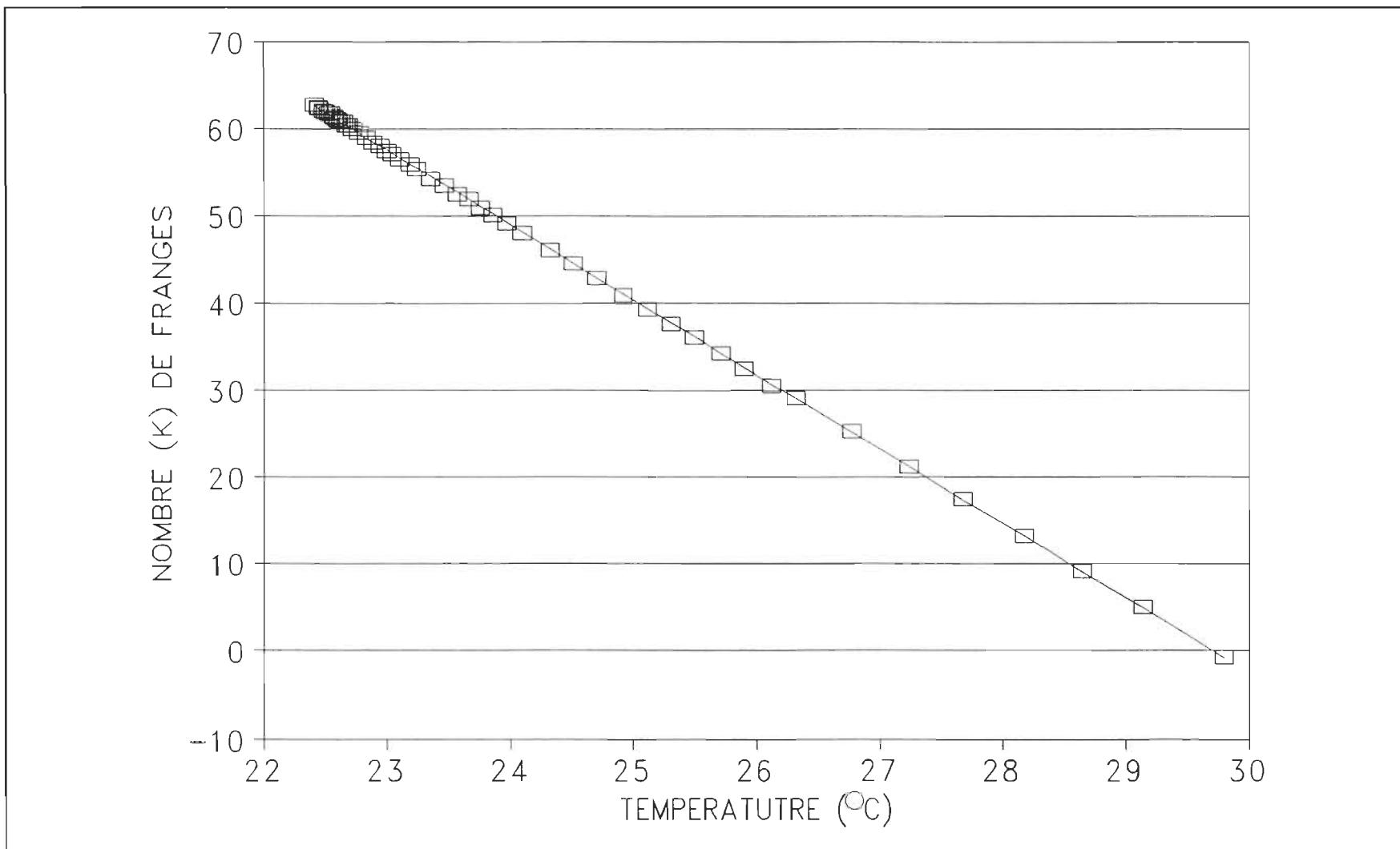


FIGURE 3.17 Le nombre de franges en fonction de la température et droite d'ajustage pour la série H 68

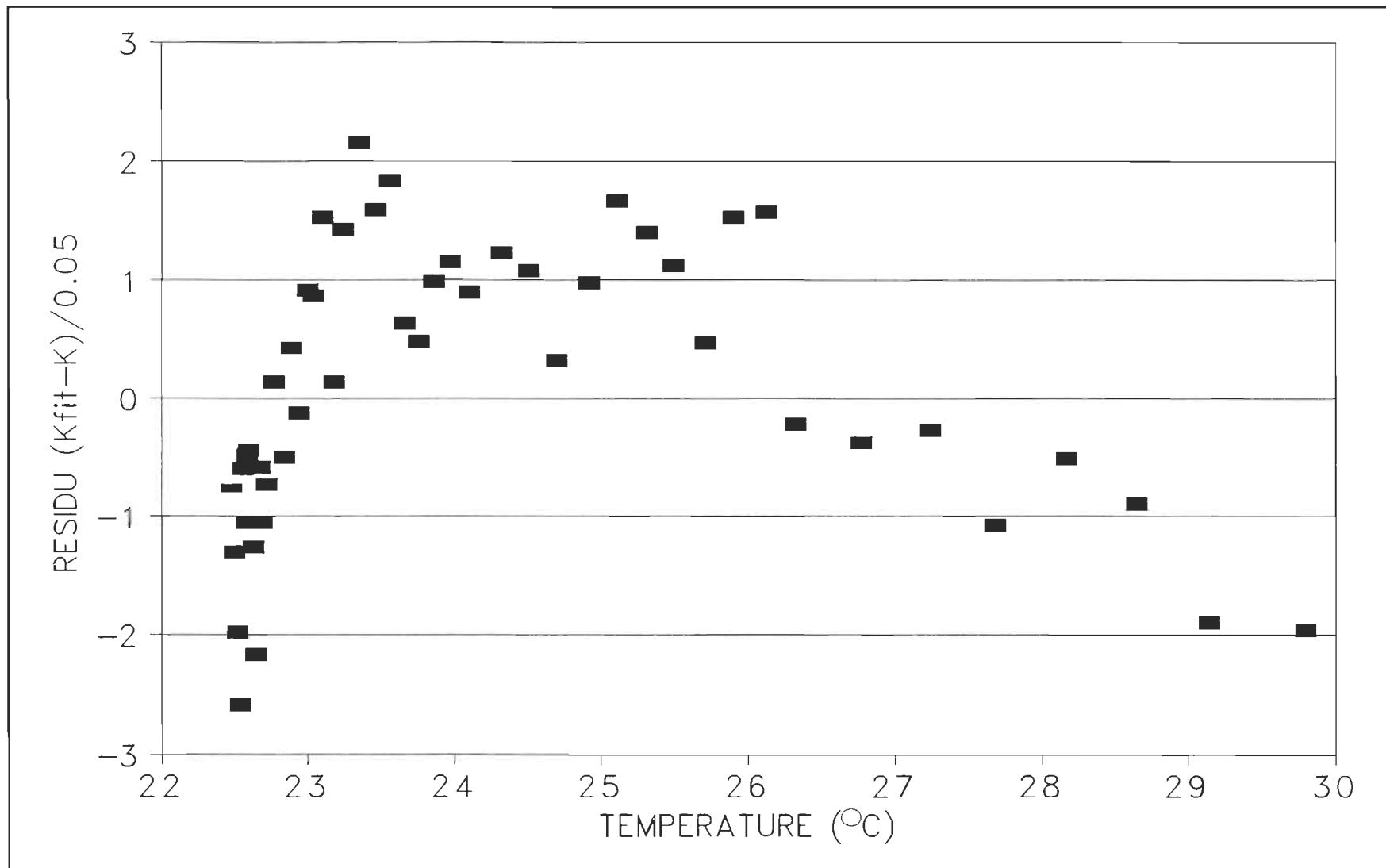


FIGURE 3.18 Résidus du nombre de franges en fonction de la température pour la série H

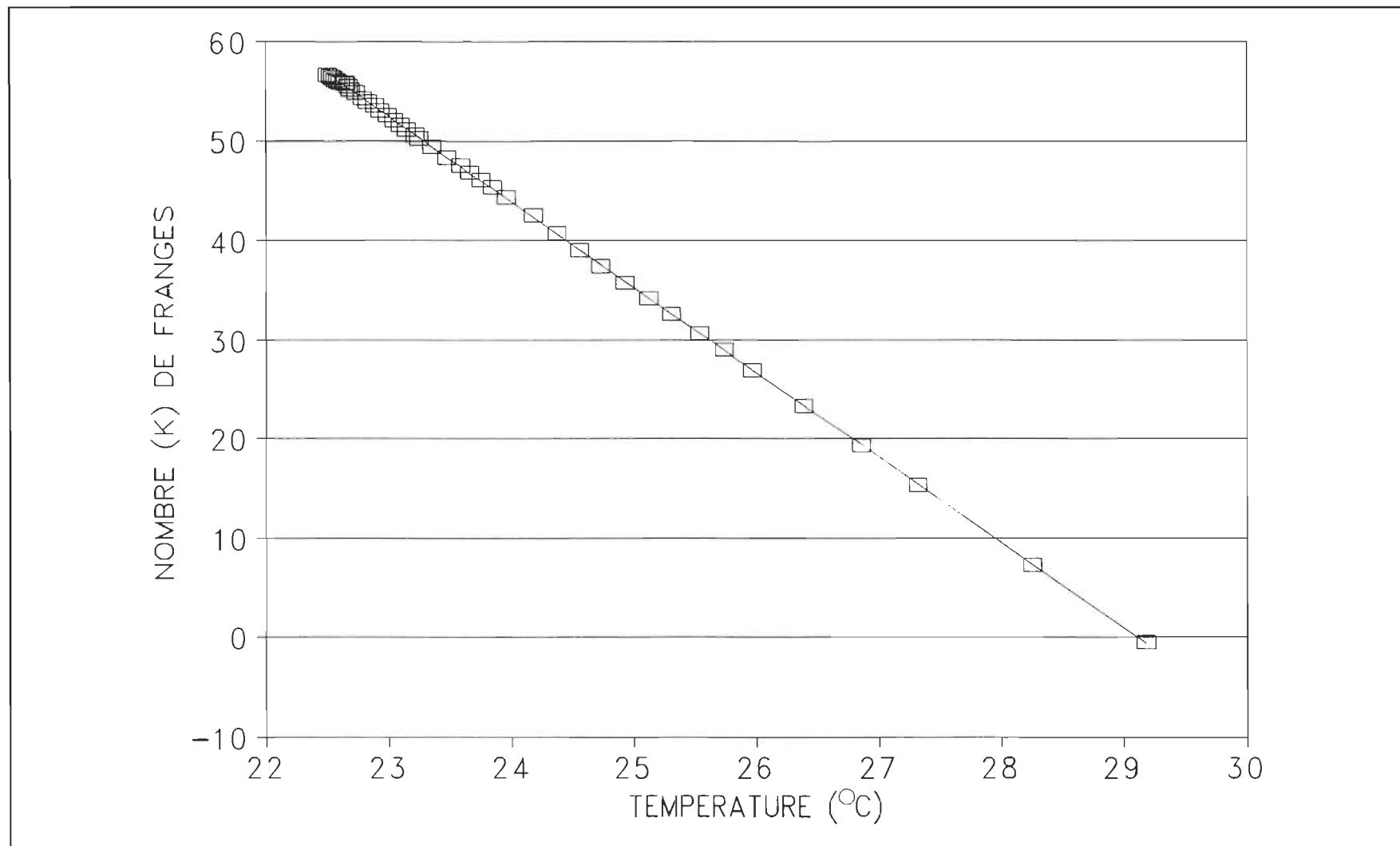


FIGURE 3.19 Le nombre de franges en fonction de la température et droite d'ajustage pour la série I

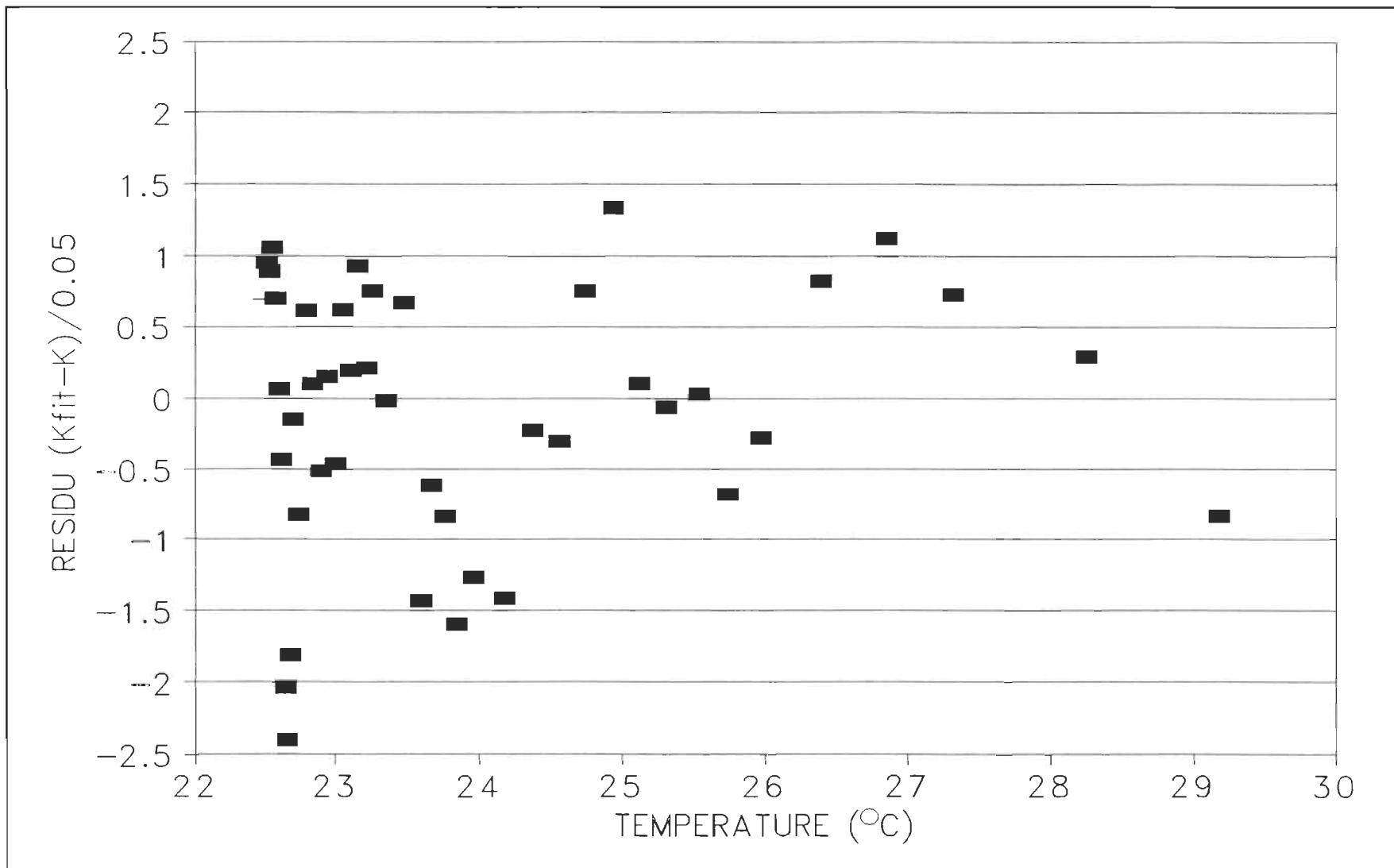


FIGURE 3.20 Résidus du nombre de franges en fonction de la température pour la série I

3.3 LA MESURE DE dT_c/dP

Nous présentons maintenant dans la tableau 3.6 l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus lors de la mesure de la variation de la température critique en fonction de la pression. Une analyse de ces résultats par la méthode des moindres carrés linéaires, nous permet d'obtenir dT_c/dP qui est la pente de la droite dans la figure 3.10. Nous trouvons

$$dT_c/dP = (1.47 \pm 0.03) \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}/\text{Pa}$$

Il est à remarquer que nous avons imposé une intercepte à (0,0) lors du calcul des moindres carrés pour dT_c/dP .

TABLEAU 3.6 Variation de la température critique en fonction de la pression pour NE-CH

$\Delta P(\text{MP}_a)$ ± 0.001	0.347	0.527	0.691	0.696	0.861	1.024	1.204
$\Delta T (\text{C})$ ± 0.001	0.050	0.075	0.095	0.103	0.138	0.163	0.186
$\Delta P(\text{MP}_a)$ ± 0.001	1.376	1.381	1.555	1.727	1.902	2.068	2.224
$\Delta T (\text{C})$ ± 0.001	0.220	0.196	0.232	0.256	0.284	0.302	0.319

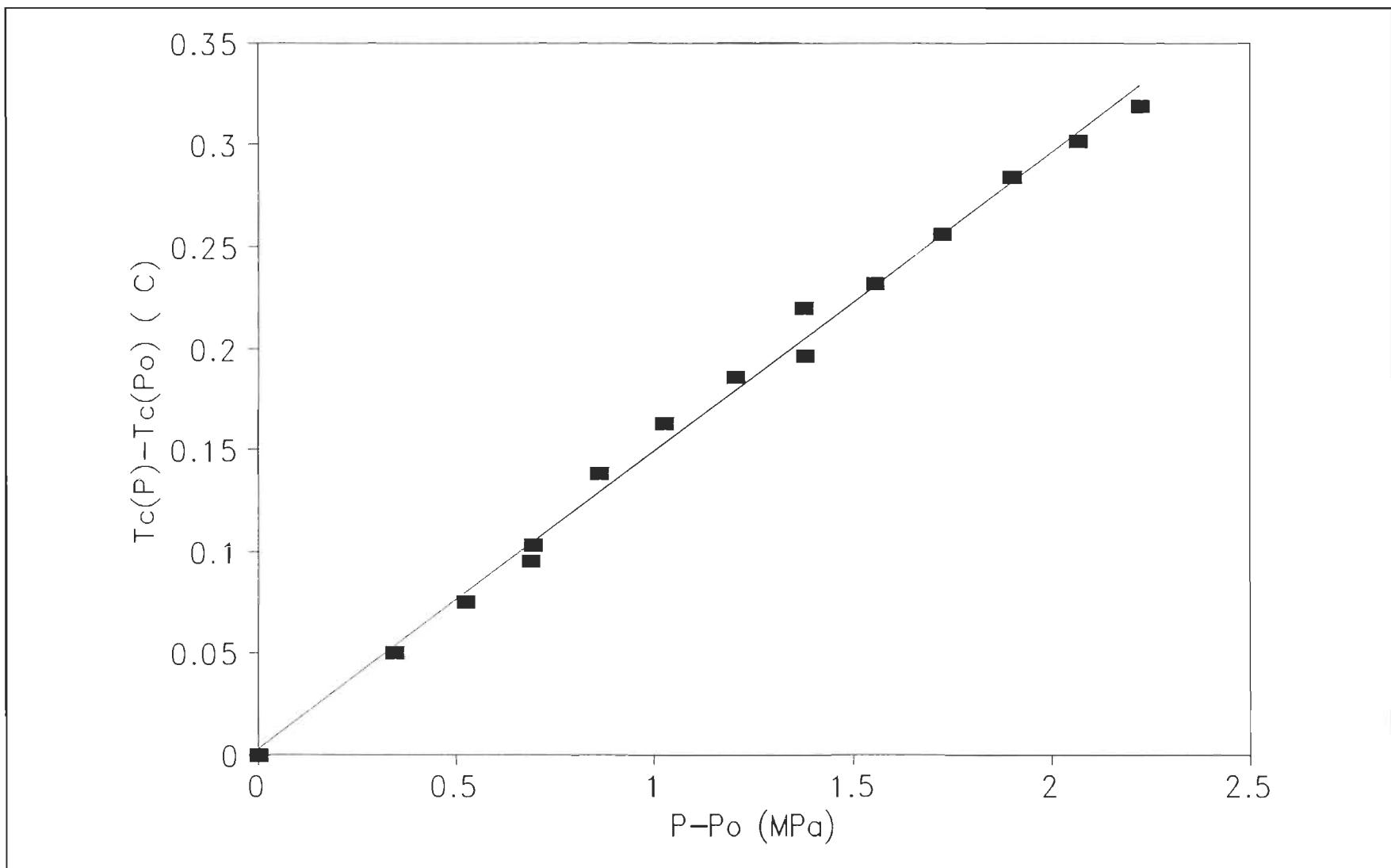


FIGURE 3.21 Variation de la température critique en fonction de la pression pour NE-CH

CHAPITRE IV

DISCUSSION ET ANALYSE

4.1 DEGRADATION DES MESURES SUR L'INTERFEROMETRE DU TYPE MICHELSON

Avec l'interféromètre du type Michelson, nous avons effectué des mesures de la variation de l'indice de réfraction pour des échantillons de dodécane et du mélange binaire NE-CH. Les données expérimentales ont été présentées dans le chapitre précédent. Comme nous pouvons le remarquer, il n'y a pas de cohérence d'une série de mesure à l'autre, ce qui semble indiquer que la source laser ou l'interféromètre n'ont pas suffisamment de stabilité dans le temps pour le types de mesure que nous voulons faire où, il faut se le rappeler, une mesure complète peut s'étendre sur une période de 2 à 3 semaines. Cet état de fait demeure même après avoir apporté les corrections pour la pression atmosphérique. Donc il nous est impossible de conclure quoi que ce soit à partir des mesures effectuées avec l'interféromètre Michelson quant à la présence d'un effet intrinsèque pour l'indice de réfraction du mélange binaire.

4.2 LA MESURE AVEC L'INTERFEROMETRE A RESEAUX DE DIFFRACTION

4.2.1 INTRODUCTION

Nous avons mesuré la variation de l'indice de réfraction du mélange liquide binaire nitroéthane-cyclohexane (NE-CH). Ce mélange possède une anomalie de la permittivité diélectrique de signe opposé à celle de la densité. Des mesures précises de la variation de l'indice de réfraction au point critique ont pour but de nous permettre de déterminer si l'anomalie intrinsèque d'indice de réfraction possède le même signe que l'anomalie de densité.

4.2.2 EFFET DU POINT CRITIQUE SUR L'INDICE DE REFRACTION

Pour une meilleure compréhension des phénomène au point critique, nous présentons plus bas les équations donnant la variation de l'indice de réfraction (δn) le long de l'isochore critique. Après cela, suit la méthode d'analyse des données en terme de ces équations. Nous présentons par la suite les résultats obtenus suite à ces analyses et comparons nos résultats avec les valeurs théoriques.

L'expression δn le long de l'isochore critique d'un mélange liquide binaire peut être écrite simplement sous la forme suivante [1] [2]

$$\delta n \approx N_2 t + N_3 t^{1-\alpha} \quad (4-1)$$

où α est l'exposant critique. Plus généralement, il faut ajouter une correction d'échelle, ce qui nous donne (voir l'équation (1-45)

$$\delta n = N_2 t + N_3 t^{1-\alpha} + N_4 t^{1-\alpha+\Delta} + N_5 t^{1-\alpha+2\Delta} + \dots \quad (4-2)$$

où l'exposant Δ a une valeur de 0.50 et est l'exposant pour la correction aux lois d'échelle [3].

Dans l'ensemble, les équations (4-1) et (4-2) seront les expressions théoriques avec lesquelles nous analyserons les données expérimentales.

4.2.3 METHODE D'ANALYSE DES DONNEES EXPERIMENTALES

L'ensemble des valeurs de Δn en fonction de la température est analysé selon les équations (4-1) et (4-2) au moyen des programmes "SQUARES" pour les moindres carrés linéaires et "MINUIT" pour les moindres carrés non linéaires [4] [5].

Dans ces programmes, le poids d'un point expérimental est défini par

$$w_i = \frac{1}{var(\delta n_i)} . \quad (4-3)$$

Puisque pour chaque point, on suppose une erreur égale, ils ont tous le même poids lors des analyses statistiques. D'après la loi de propagation des incertitudes, nous pouvons écrire la déviation standard du point expérimental comme étant

$$\sigma_i = \sigma(\delta n)_i + \left(\frac{\partial n}{\partial T}_i \right) \sigma(T)_i \quad (4-4)$$

$$\text{var}(\delta n)_i^2 = \sigma(\delta n)_i^2 + \left(\frac{\partial n}{\partial T}_i \right)^2 \sigma(T)_i^2 \quad (4-5)$$

Ici, nous devons tenir compte de deux sources d'incertitudes indépendantes; une est de la variation de l'indice de réfraction, l'autre est la température. La pente $(\partial n / \partial T)_i$ est donnée à partir des points expérimentaux.

Nous avons effectué plusieurs analyses des mêmes ensembles de points selon des modèles différents afin d'obtenir la meilleure analyse qui est caractérisée par le minimum de la fonction χ_v^2 donnée par:

$$\chi_v^2 = \frac{1}{N-p} \sum_{j=1, N} \frac{(\Delta n_{\text{expt}}^j - \Delta n_{\text{calc}}^j)^2}{\text{var}(\Delta n^j)} \quad (4-6)$$

Ici "N" est le nombre de points expérimentaux et "p" est le nombre de paramètres ajustables dans l'équation modèle.

4.2.4 ANALYSE DES DONNEES EXPERIMENTALES DE NE-CH ET DISCUSSION

Dans la mesure de la variation l'indice de réfraction par l'interféromètre à réseaux de diffraction, le compteur électronique lié au détecteur donne le nombre de franges K . Le changement de frange ΔK est relié au changement de l'indice de réfraction Δn par une formule simple:

$$\Delta K \lambda = d \Delta n = \Delta C \quad (4-7)$$

où ΔC est le changement du chemin optique, λ la longueur d'onde du laser et d l'épaisseur de notre échantillon. Par l'équation (4-1), on peut facilement trouver

$$\Delta K = K_2 t + K_3 t^{1-\alpha} \quad (4-8)$$

ou

$$K = K_1 + K_2 t + K_3 t^{1-\alpha} \quad (4-9)$$

Nous avons d'abord analysé les séries expérimentales au moyen du programme des moindres carrés linéaires. Les tableaux 4.1 à 4.9 présentent les résultats de l'ajustage des données de la série A à la série I. Dans ces tableaux, les premières colonnes donnent les températures, les deuxièmes les nombre de franges mesurés, les troisièmes, K_{fit} , lesquels correspondent à la valeur calculée à partir des paramètres déterminés par la méthode des

moindre carrés, les quatrièmes, les résidus $\Delta K = (K - K_{\text{fit}})/\delta K$ qui donnent la dispersion des mesures par rapport à la droite calculée. Ici δK est l'erreur estimée sur la mesure de K et donne la dispersion des mesures par rapport à la droite calculée. La valeur de δK pour le nombre de franges de la série A et de la série B est 0.1 tandis que celle des autres séries est 0.05.

Selon ces analyses, les valeurs de R carré sont toutes plus grandes que 0.9999. Cela signifie que les courbes de mesure sont pratiquement des lignes droites et, que par conséquent, K_3 est égal à 0 (i.e. $N_3 = 0$). La pente de ces courbes varie entre 4.2 et 4.3 pour la série A - la série G; pour la série H et la série I, la pente est environ 8.58 à cause du doublement de l'épaisseur de la cuvette d'échantillon. Connaissant dK/dT (i.e. la pente), on peut calculer la valeur de dn/dT . De l'équation (4-7), on a

$$dn/dT = (dK/dT) (\lambda/d)$$

$$dK/dT = -(8.58 \pm 0.01) / ^\circ\text{C}, \lambda = 632.8 \text{ nm}, d = 1 \text{ cm}.$$

Donc

$$dn/dT = - (0.000543 \pm 0.000001) / ^\circ\text{C}$$

Selon Thoen et al.[6], l'anomalie de la densité de NE-CH est

$$R_3 = -0.0294 \pm 0.0017 \text{ gr/cm}^3$$

On peut obtenir la valeur de $d\rho/dT$ en faisant une analyse par le programme des moindres carrés linéaires pour les points dans le graphique de la dépendance en température de la densité de Thoen et al. [6] qui sont éloignés du point critique et donnent ainsi la variation régulière de la densité avec la température. Ces points

sont montrés dans la tableau 4.0.

TABLEAU 4.0 Les points utilisés pour calculer $d\rho/dT$

Température (°C) ±0.01	29.60	28.55	27.70	25.90	24.00
Densité (gr/cm ³) ±0.00001	0.85788	0.85896	0.86000	0.86200	0.86400

On trouve donc

$$d\rho/dT = -(0.00110 \pm 0.00001) \text{ gr/cm}^3 \cdot ^\circ\text{C} .$$

De là,

$$d\rho/dn = (d\rho/dT) / (dn/dT) = 2.08 \pm 0.02 \text{ gr/cm}^3 .$$

Selon la discussion du chapitre I, il existe deux contributions pour l'anomalie de l'indice de réfraction

$$N_3 = N_{3E} + N_{3\rho} .$$

N_{3E} vient de l'effet intrinsèque proportionnel à dT_c/dE^2 tandis que $N_{3\rho}$ vient de l'effet dû à la densité proportionnel à dT_c/dP . Dans notre cas, puisque nous avons trouvé $N_3 = 0$, nous avons

$$\begin{aligned} N_{3E} &= -N_{3\rho} = -R_3 / (d\rho/dn) \\ &= 0.0142 \pm 0.0008 . \end{aligned}$$

Nous avons aussi traité toutes les séries de mesure avec le programme "MINUIT". Les résultats de ces analyses montrent qu'il

y a une tendance très faible à obtenir une anomalie pour certaines séries tandis que pour les autres séries il n'y a aucune présence d'anomalie. Le changement de température critique avec le temps et la petite évaporation d'échantillon dans certaines séries pourraient expliquer la très légère courbure que l'on observe dans les données recueillies. En ne permettant pas de mettre clairement en évidence une anomalie critique de n , le programme "MINUIT" confirme et justifie notre analyse faite par le programme "SQUARES".

La mesure de la constante diélectrique pour NE-CH a été faite par Thoen et al.[6]. Nous remarquons que l'effet proportionnel à dT_c/dE^2 dans la constante diélectrique n'est pas identique à celui dans l'indice de réfraction. Selon les résultats de Thoen et al., l'anomalie de la constante diélectrique est plus forte que celle de la densité et de signe contraire à celle-ci. Nous avons mesuré une anomalie nulle ou très petite pour l'indice de réfraction. Cependant nos résultats ne contredisent pas ceux de Thoen et al. Cette différence de grandeur peut s'expliquer par le fait que pour l'indice de réfraction, l'influence de la polarisabilité se situe au niveau moléculaire, ce qui rend l'amplitude de l'anomalie critique de l'indice de réfraction beaucoup plus faible que l'amplitude de l'anomalie critique de la constante diélectrique.

Il serait intéressant de mesurer en même temps la constante

diélectrique, l'indice de réfraction et la densité sur le même échantillon. Il serait alors possible de comparer plus précisément l'anomalie intrinsèque associée à l'indice de réfraction à celle de la constante diélectrique.

TABLEAU 4.1 Résultats de l'ajustage des données expérimentales de la série A au moyen du programme des moindres carrés linéaires.

T (°C) ±0.001	K ±0.1	K _{fit}	ΔK	
31.193	21.2	21.16	-0.40	Résultat de la Régression Linéaire
30.212	25.4	25.37	-0.35	
29.183	29.8	29.78	-0.25	Constante 154.8571
28.271	33.8	33.68	-1.16	
27.802	35.8	35.69	-1.05	Erreur estimée sur la const. 0.084786
27.340	37.7	37.67	-0.25	
26.850	39.8	39.77	-0.25	Corrélation 0.999938
26.565	40.9	41.00	0.96	
26.246	42.3	42.36	0.64	Nombre d'observations 31
25.957	43.6	43.60	0.02	
25.668	44.8	44.84	0.41	Degrés de l'indépendance 29
25.379	46.0	46.08	0.80	
25.095	47.1	47.30	1.97	Pente -4.28611
24.777	48.5	48.66	1.60	
24.486	49.9	49.91	0.07	Erreur estimée sur la pente 0.006243
24.197	51.0	51.15	1.46	
23.867	52.5	52.56	0.60	
23.577	53.8	53.80	0.03	
23.265	55.1	55.14	0.41	
23.165	55.6	55.57	-0.31	
23.058	56.0	56.03	0.28	
22.956	56.4	56.47	0.65	
22.886	56.8	56.77	-0.35	
22.811	57.1	57.09	-0.13	
22.748	57.4	57.36	-0.43	
22.688	57.7	57.61	-0.86	
22.638	57.8	57.83	0.28	
22.595	58.1	58.01	-0.88	
22.532	58.4	58.28	-1.18	
22.487	58.6	58.48	-1.25	
22.437	58.8	58.69	-1.10	

TABLEAU 4.2 Résultats de l'ajustage des données expérimentales de la série B au moyen du programme des moindres carrés linéaires.

T (°C) ±0.001	K ±0.1	K _{fit}	ΔK	
30.901	2.0	1.96	-0.40	Résultat de la Régression Linéaire
29.852	6.7	6.45	-2.53	
28.802	11.0	10.94	-0.62	Constante 134.1416
28.285	13.1	13.15	0.50	
27.812	15.1	15.17	0.73	Erreur estimée sur la const. 0.100981
27.307	17.3	17.33	0.33	
26.833	19.3	19.36	0.61	Corrélation 0.999906
26.546	20.5	20.59	0.88	
26.240	21.7	21.90	1.97	Nombre d'observations 29
25.976	22.9	23.03	1.27	
25.695	24.3	24.23	-0.71	Degrés de l'indépendance 27
25.348	25.6	25.71	1.13	
25.050	26.9	26.99	0.88	Pente -4.2776
24.745	28.4	28.29	-1.08	
24.475	29.5	29.45	-0.53	Erreur estimée sur la pente 0.00799
24.212	30.6	30.57	-0.28	
23.930	31.7	31.78	0.79	
23.662	32.9	32.93	0.25	
23.365	34.3	34.20	-1.04	
23.266	34.6	34.62	0.19	
23.152	35.1	35.11	0.07	
23.040	35.6	35.59	-0.14	
22.936	36.0	36.03	0.31	
22.832	36.5	36.48	-0.25	
22.738	36.8	36.88	0.78	
22.687	37.3	37.10	-2.04	
22.624	37.5	37.37	-1.35	
22.552	37.7	37.67	-0.27	
22.486	37.9	37.96	0.56	

TABLEAU 4.3 Résultats de l'ajustage des données expérimentales de la série C au moyen du programme des moindres carrés linéaires.

T ($^{\circ}$ C) ± 0.001	K ± 0.05	K_{fit}	ΔK		
30.113	0.96	0.90	-1.28	Résultat de la Régression Linéaire	
29.068	5.38	5.37	-0.25		
28.127	9.48	9.39	-1.72	Constante	129.1416
27.640	11.59	11.48	-2.24		
27.160	13.58	13.53	-0.96	Erreur estimée sur la const.	0.067841
26.667	15.69	15.64	-0.97		
26.213	17.51	17.58	1.48	Corrélation	0.999933
26.015	18.38	18.43	1.02		
25.817	19.22	19.28	1.17	Nombre d'observations	43
25.644	19.91	20.02	2.18		
25.416	20.89	20.99	2.09	Degrés de l'indépendance	41
25.237	21.75	21.76	0.21		
25.004	22.75	22.76	0.15	Pente	-4.27903
24.816	23.49	23.56	1.44		
24.614	24.35	24.43	1.52	Erreur estimée sur la pente	0.005468
24.386	25.32	25.40	1.64		
24.178	26.24	26.29	1.04		
23.958	27.21	27.23	0.46		
23.852	27.73	27.69	-0.86		
23.752	28.03	28.11	1.69		
23.666	28.48	28.48	0.05		
23.569	28.86	28.90	0.76		
23.478	29.24	29.29	0.94		
23.376	29.79	29.72	-1.33		
23.264	30.19	30.20	0.26		
23.214	30.34	30.42	1.54		
23.158	30.72	30.66	-1.27		
23.105	30.86	30.88	0.46		
23.050	31.03	31.12	1.77		
22.999	31.26	31.34	1.54		
22.948	31.50	31.56	1.10		
22.898	31.83	31.77	-1.22		
22.854	31.94	31.96	0.35		
22.795	32.21	32.21	-0.01		
22.752	32.41	32.39	-0.33		
22.698	32.72	32.62	-1.90		
22.683	32.81	32.69	-2.42		
22.662	32.89	32.78	-2.22		
22.645	32.92	32.85	-1.37		
22.625	33.01	32.94	-1.46		
22.598	33.07	33.05	-0.35		
22.580	33.21	33.13	-1.61		
22.562	33.26	33.21	-0.53		

TABLEAU 4.4 Résultats de l'ajustage des données expérimentales de la série D au moyen du programme des moindres carrés linéaires.

T (°C) ±0.001	K ±0.05	K _{fit}	ΔK	
30.008	1.75	1.65	-1.91	Résultat de la Régression Linéaire
28.945	6.27	6.24	-0.64	
28.016	10.19	10.25	1.13	Constante 131.0873
27.528	12.25	12.35	2.03	
27.054	14.38	14.40	0.32	Erreur estimée sur la const. 0.06412
26.545	16.53	16.59	1.23	
26.067	18.73	18.65	-1.54	Corrélation 0.999947
25.549	20.90	20.89	-0.25	
25.048	23.05	23.05	-0.03	Nombre d'observations 40
24.524	25.36	25.31	-1.03	
24.336	26.25	26.12	-2.61	Degrés de l'indépendance 38
24.158	26.91	26.89	-0.46	
23.917	27.84	27.93	1.73	Pente -4.31327
23.710	28.75	28.82	1.39	
23.624	29.13	29.19	1.21	Erreur estimée sur la pente 0.005116
23.524	29.60	29.62	0.44	
23.416	29.96	30.09	2.55	
23.320	30.56	30.50	-1.16	
23.211	30.81	30.97	3.24	
23.097	31.43	31.46	0.67	
23.028	31.75	31.76	0.22	
22.976	31.94	31.99	0.91	
22.912	32.25	32.26	0.23	
22.858	32.54	32.49	-0.91	
22.797	32.75	32.76	0.15	
22.733	33.07	33.03	-0.73	
22.673	33.33	33.29	-0.75	
22.622	33.62	33.51	-2.15	
22.575	33.77	33.72	-1.10	
22.519	33.96	33.96	-0.07	
22.490	34.14	34.08	-1.16	
22.469	34.22	34.17	-0.95	
22.447	34.31	34.27	-0.86	
22.426	34.37	34.36	-0.24	
22.409	34.42	34.43	0.22	
22.378	34.61	34.56	-0.90	
22.347	34.73	34.70	-0.63	
22.326	34.78	34.79	0.18	
22.297	34.86	34.91	1.08	
22.278	34.94	35.00	1.12	

TABLEAU 4.5 Résultats de l'ajustage des données expérimentales de la série E au moyen du programme des moindres carrés linéaires.

T ($^{\circ}$ C) ± 0.001	K ± 0.05	K _{fit}	ΔK	
30.224	0.43	0.43	0.01	Résultat de la Régression Linéaire
29.229	4.75	4.72	-0.69	
28.241	8.96	8.97	0.20	Constante 130.5862
27.769	10.98	11.00	0.45	
27.296	13.02	13.04	0.39	Erreur estimée sur la const. 0.023817
26.804	15.15	15.16	0.17	
26.299	17.31	17.33	0.46	Corrélation 0.999992
25.975	18.76	18.73	-0.63	
25.789	19.50	19.53	0.59	Nombre d'observations 58
25.604	20.32	20.33	0.12	
25.412	21.16	21.15	-0.14	Degrés de l'indépendance 56
25.219	21.98	21.98	0.08	
25.011	22.90	22.88	-0.41	Pente -4.30636
24.818	23.73	23.71	-0.38	
24.637	24.49	24.49	0.01	Erreur estimée sur la pente 0.001671
24.419	25.44	25.43	-0.22	
24.226	26.26	26.26	0.00	
24.011	27.18	27.19	0.12	
23.897	27.69	27.68	-0.26	
23.800	28.08	28.09	0.29	
23.693	28.58	28.56	-0.49	
23.596	28.98	28.97	-0.14	
23.506	29.37	29.36	-0.18	
23.413	29.81	29.76	-0.98	
23.305	30.21	30.23	0.33	
23.218	30.66	30.60	-1.18	
23.111	31.01	31.06	1.04	
23.074	31.21	31.22	0.22	
23.014	31.44	31.48	0.79	
22.975	31.66	31.65	-0.25	
22.920	31.87	31.88	0.29	
22.868	32.07	32.11	0.76	
22.821	32.31	32.31	0.01	
22.775	32.48	32.51	0.57	
22.725	32.79	32.72	-1.32	
22.673	32.96	32.95	-0.24	
22.656	33.03	33.02	-0.18	
22.630	33.11	33.13	0.46	
22.613	33.20	33.21	0.13	
22.594	33.28	33.29	0.16	
22.573	33.35	33.38	0.57	

TABLEAU 4.5 (LA SUITE).

T (°C) ±0.001	K ±0.05	K _{fit}	ΔK
22.553	33.46	33.46	0.09
22.530	33.56	33.56	0.08
22.508	33.69	33.66	-0.63
22.481	33.80	33.77	-0.50
22.465	33.86	33.84	-0.33
22.450	33.92	33.91	-0.23
22.435	33.98	33.97	-0.14
22.420	34.06	34.04	-0.45
22.407	34.09	34.09	0.07
22.392	34.15	34.16	0.16
22.379	34.19	34.21	0.48
22.371	34.21	34.25	0.77
22.356	34.29	34.31	0.46
22.342	34.38	34.37	-0.13
22.336	34.40	34.40	-0.02
22.317	34.50	34.48	-0.38
22.299	34.55	34.56	0.17

TABLEAU 4.6 Résultats de l'ajustage des données expérimentales de la série F au moyen du programme des moindres carrés linéaires.

T (°C) ±0.001	K ±0.05	K _{fit}	ΔK		
Résultat de la Régression Linéaire					
29.473	2.70	2.63	1.49		
28.945	4.91	4.90	0.15	Constante	129.7212
28.472	6.98	6.94	0.76		
28.039	8.85	8.81	0.81	Erreur estimée sur la const.	0.058165
27.570	10.83	10.83	-0.03		
27.119	12.78	12.78	0.07	Corrélation	0.999958
26.618	14.92	14.94	-0.34		
26.159	16.89	16.92	-0.53	Nombre d'observations	56
25.943	17.80	17.85	-0.96		
25.724	18.72	18.79	-1.44	Degrés de l'indépendance	54
25.556	19.43	19.52	-1.73		
25.350	20.31	20.40	-1.90	Pente	-4.31228
25.103	21.38	21.47	-1.80		
24.904	22.25	22.33	-1.57	Erreur estimée sur la pente	0.003812
24.717	23.13	23.13	-0.09		
24.514	24.05	24.01	0.80		
24.315	24.91	24.87	0.84		
24.122	25.72	25.70	0.39		
24.011	26.16	26.18	-0.38		
23.908	26.69	26.62	1.33		
23.807	27.09	27.06	0.62		
23.707	27.47	27.49	-0.40		
23.598	27.95	27.96	-0.20		
23.486	28.40	28.44	-0.86		
23.387	28.82	28.87	-1.00		
23.282	29.34	29.32	0.34		
23.185	29.70	29.74	-0.82		
23.119	30.09	30.03	1.29		
23.067	30.28	30.25	0.60		
22.995	30.52	30.56	-0.81		
22.927	30.89	30.85	0.73		
22.873	31.19	31.09	2.07		
22.824	31.38	31.30	1.64		
22.778	31.53	31.50	0.68		
22.725	31.77	31.72	0.91		
22.668	32.04	31.97	1.39		
22.649	32.10	32.05	0.95		
22.632	32.18	32.13	1.08		
22.611	32.23	32.22	0.27		
22.596	32.29	32.28	0.18		

TABLEAU 4.6 (LA SUITE).

T (°C) ±0.001	K ±0.05	K _{fit}	ΔK
22.574	32.34	32.38	-0.72
22.549	32.41	32.48	-1.47
22.533	32.48	32.55	-1.45
22.502	32.61	32.69	-1.53
22.483	32.70	32.77	-1.37
22.466	32.80	32.84	-0.83
22.448	32.88	32.92	-0.78
22.427	33.12	33.01	2.20
22.408	33.18	33.09	1.77
22.395	33.23	33.15	1.64
22.387	33.25	33.18	1.35
22.368	33.29	33.26	0.52
22.351	33.31	33.34	-0.55
22.327	33.38	33.44	-1.22
22.302	33.42	33.55	-2.58

TABLEAU 4.7 Résultats de l'ajustage des données expérimentales de la série G au moyen du programme des moindres carrés linéaires.

T (°C) ±0.001	K ±0.05	K _{fit}	ΔK	
29.241	0.49	0.52	-0.54	Résultat de la Régression Linéaire
28.720	2.90	2.76	2.85	
28.240	4.85	4.82	0.56	Constante 126.2791
27.789	6.80	6.76	0.76	
27.332	8.76	8.73	0.65	Erreur estimée sur la const. 0.052158
26.848	10.83	10.81	0.42	
26.366	12.92	12.88	0.76	Corrélation 0.999961
26.182	13.60	13.67	-1.47	
25.970	14.50	14.59	-1.70	Nombre d'observations 45
25.771	15.39	15.44	-1.02	
25.183	17.92	17.97	-1.00	Degrés de l'indépendance 43
24.954	18.93	18.95	-0.50	
24.765	19.74	19.77	-0.55	Pente -4.30088
24.558	20.57	20.66	-1.76	
24.354	21.48	21.54	-1.11	Erreur estimée sur la pente 0.004091
24.142	22.42	22.45	-0.54	
23.953	23.21	23.26	-1.00	
23.844	23.72	23.73	-0.18	
23.763	24.02	24.08	-1.14	
23.675	24.45	24.46	-0.11	
23.579	24.91	24.87	0.83	
23.490	25.24	25.25	-0.23	
23.388	25.70	25.69	0.20	
23.287	26.06	26.12	-1.29	
23.172	26.58	26.62	-0.78	
23.065	27.06	27.08	-0.38	
23.000	27.38	27.36	0.43	
22.947	27.60	27.59	0.27	
22.880	27.92	27.87	0.90	
22.832	28.08	28.08	-0.03	
22.780	28.40	28.30	1.90	
22.738	28.50	28.49	0.29	
22.682	28.80	28.73	1.47	
22.632	29.01	28.94	1.37	
22.578	29.19	29.17	0.33	
22.517	29.43	29.44	-0.12	
22.492	29.48	29.54	-1.27	
22.473	29.58	29.63	-0.91	
22.457	29.64	29.69	-1.08	
22.438	29.75	29.78	-0.52	
22.421	29.89	29.85	0.82	

TABLEAU 4.7 (LA SUITE).

T (°C) ±0.001	K ±0.05	K _{fit}	ΔK
22.411	29.94	29.89	0.96
22.389	30.06	29.99	1.47
22.374	30.10	30.05	0.98
22.365	30.14	30.09	1.00

TABLEAU 4.8 Résultats de l'ajustage des données expérimentales de la série H au moyen du programme des moindres carrés linéaires.

T ($^{\circ}$ C) ± 0.001	K ± 0.05	K_{fit}	ΔK	
29.799	-0.60	-0.80	-1.95	Résultats de la Régression Linéaire
29.140	5.05	4.86	-1.89	
28.646	9.19	9.10	-0.89	Constante 254.9743
28.172	13.22	13.17	-0.50	
27.681	17.49	17.38	-1.06	Erreur estimée sur la const. 0.122613
27.236	21.23	21.20	-0.27	
26.770	25.24	25.20	-0.37	Corrélation 0.999949
26.315	29.13	29.11	-0.22	
26.124	30.59	30.75	1.57	Nombre d'observations 51
25.902	32.50	32.65	1.52	
25.707	34.28	34.33	0.46	Degré de l'indépendance 49
25.492	36.06	36.17	1.12	
25.307	37.62	37.76	1.39	Pente -8.58317
25.114	39.25	39.42	1.66	
24.917	41.01	41.11	0.97	Erreur estimée sur la pente 0.008777
24.702	42.92	42.95	0.32	
24.508	44.51	44.62	1.07	
24.321	46.10	46.22	1.22	
24.100	48.03	48.12	0.89	
23.970	49.12	49.24	1.15	
23.859	50.09	50.19	0.98	
23.760	50.99	51.04	0.48	
23.658	51.85	51.91	0.63	
23.566	52.52	52.70	1.83	
23.464	53.42	53.58	1.58	
23.356	54.29	54.51	2.15	
23.241	55.35	55.49	1.42	
23.185	55.96	55.97	0.13	
23.107	56.49	56.64	1.52	
23.046	57.08	57.17	0.86	
23.000	57.47	57.56	0.91	
22.948	58.02	58.01	-0.12	
22.895	58.42	58.46	0.42	
22.844	58.95	58.90	-0.49	
22.776	59.47	59.48	0.13	
22.729	59.96	59.89	-0.72	
22.692	60.31	60.20	-1.05	
22.676	60.40	60.34	-0.57	
22.656	60.73	60.51	-2.16	
22.635	60.82	60.69	-1.25	

TABLEAU 4.8 (LA SUITE).

T (°C) ±0.001	K ±0.05	K _{fit}	ΔK
22.608	60.97	60.93	-0.44
22.598	61.06	61.01	-0.48
22.586	61.22	61.11	-1.05
22.569	61.32	61.26	-0.59
22.548	61.70	61.44	-2.59
22.528	61.81	61.61	-1.97
22.505	61.94	61.81	-1.30
22.485	62.06	61.98	-0.78
22.460	62.25	62.20	-0.53
22.447	62.47	62.31	-1.62
22.417	62.72	62.57	-1.54

TABLEAU 4.9 Résultats de l'ajustage des données expérimentales de la série I moyen du programme des moindres carrés linéaires.

T(°C) ±0.001	K ±0.05	K _{fit}	ΔK	
29.182	-0.51	-0.59	-0.82	Résultats de la Régression Linéaire
28.258	7.31	7.34	0.29	
27.321	15.31	15.38	0.73	Constante 249.923
26.854	19.28	19.39	1.12	
26.395	23.25	23.33	0.82	Erreur estimée sur la const. 0.097541
25.971	27.00	26.97	-0.27	
25.738	29.04	28.97	-0.67	Corrélation 0.999953
25.541	30.66	30.66	0.03	
25.315	32.61	32.60	-0.06	Nombre d'observations 48
25.129	34.19	34.20	0.10	
24.933	35.75	35.88	1.33	Degré de l'indépendance 46
24.737	37.49	37.57	0.75	
24.563	39.09	39.06	-0.30	Pente -8.5846
24.371	40.73	40.71	-0.22	
24.174	42.54	42.40	-1.41	Erreur estimée sur la pente 0.008647
23.958	44.38	44.25	-1.26	
23.843	45.40	45.24	-1.59	
23.756	46.07	45.99	-0.82	
23.665	46.83	46.77	-0.61	
23.586	47.59	47.45	-1.43	
23.481	48.28	48.35	0.68	
23.354	49.44	49.44	-0.01	
23.253	50.23	50.31	0.75	
23.215	50.61	50.63	0.21	
23.152	51.08	51.17	0.92	
23.101	51.59	51.61	0.20	
23.046	52.02	52.08	0.62	
22.998	52.54	52.49	-0.45	
22.935	53.02	53.04	0.15	
22.888	53.49	53.44	-0.51	
22.833	53.90	53.91	0.10	
22.784	54.27	54.33	0.61	
22.739	54.80	54.72	-0.82	
22.695	55.11	55.10	-0.14	
22.676	55.44	55.26	-1.81	
22.656	55.67	55.43	-2.39	
22.639	55.78	55.58	-2.03	
22.611	55.86	55.82	-0.43	
22.597	55.93	55.94	0.06	

TABLEAU 4.9 (SUITE).

T (°C) ±0.001	K ±0.05	K _{fit}	ΔK
22.571	56.09	56.16	0.70
22.547	56.26	56.37	1.06
22.528	56.44	56.53	0.89
22.511	56.58	56.68	0.95
22.490	56.79	56.86	0.65
22.460	56.91	57.11	2.02
22.445	57.08	57.24	1.61
22.428	57.38	57.39	0.07
22.412	57.46	57.52	0.64

4.3 CONCLUSION

Nous avons présenté des mesures et résultats décrivant le comportement de la variation de l'indice de réfraction du mélange binaire nitroéthane-cyclohexane (NE-CH) le long de l'isochore critique au voisinage de la température critique T_c .

Nos premières mesures ont été effectuées avec l'interféromètre du type Michelson. A cause de ce que nous croyons être des instabilités de la source laser, il nous a été très difficile d'obtenir des mesures fiables. Avec cet appareil, il a été tout à fait impossible de conclure quoi que ce soit quant à la présence d'une anomalie critique pour le mélange.

Nous avons cependant réussi des mesures de la variation de l'indice de réfraction pour NE-CH en utilisant l'interféromètre à réseaux de diffraction. A partir des analyses par les programmes des moindres carrés linéaires ou non linéaires, nous avons trouvé que l'anomalie de l'indice de réfraction était nulle.

Le fait que nous ne puissions voir d'anomalie pourrait indiquer que nos échantillons n'avaient pas la composition critique. Sur ce point, il est à noter nous avons dû rejeter plusieurs séries de mesures puisqu'un examen visuel de l'échantillon à la fin des mesures indiquait qu'il y avait eu fuite (le nitroéthane est très corrosif et est même absorbé par le téflon

tandis que le cyclohexane est très volatil). Il faut noter que les échantillons retenus pour analyse montraient des signes de criticalité: démixtion au milieu de l'échantillon, temps d'équilibre très long près du point critique.

Supposant donc que nos échantillons avaient bel et bien la composition critique, cette valeur nulle de l'anomalie, combinée avec les résultats de la mesure de densité de Thoen et al, nous a permis de confirmer qu'il y a un effet intrinsèque dans ce mélange. Nous l'avons aussi calculé et trouvé que

$$N_{3E} = 0.0142 \pm 0.0008 .$$

Cette contribution possède un signe opposé à celle due à la densité mais est de même valeur.

Nous avons aussi mesuré le changement de température critique en fonction de la pression, dT_c/dP , pour NE-CH et trouvé que

$$dT_c/dP = (1.47 \pm 0.03) \times 10^{-7} K/P_a$$

Une anomalie intrinsèque importante a déjà été mesurée pour le mélange triethylamine-eau [7]. D'un autre côté, nos mesures sur le mélange NE-CH, ne nous ont permis de ne trouver qu'un effet intrinsèque beaucoup moins important. Il serait intéressant de mesurer la variation de l'indice de réfraction en fonction de la température pour un autre système binaire contenant de l'eau afin de déterminer si l'eau, à cause de sa polarisabilité importante,

n'est pas responsable d'effets intrinsèques importants.

Le système binaire acide isobutyrique-eau a déjà été étudié du point de vue de la variation de la densité près de son point critique. Ce système est donc un candidat idéal à des mesures de l'indice de réfraction destinées à déterminer si la présence de l'eau dans un mélange critique donne lieu à des effets intrinsèques importants.

LISTE DES OUVRAGES CITES DANS LE CHAPITRE IV

- [1] J. V. Sengers, D. Badeaux, P. Mazur et S. C. Greer, *Physica* A104, 573 (1980).
- [2] S. C. Greer et M. R. Moldover, *Ann. Rev. Phys. Chem.* 32, 233 (1981).
- [3] J. C. Leguillou et J. Zinn-Justin, *Phys. Rev.* B21, 3976, (1980); *J. Phys. Lett.*, 46, L-137 (1985).
- [4] C. Daniel et F. S. Wood, " Fitting equations to data ", Wiley, New-York (1971).
- [5] P. R. Bevington, " Data reduction and error analysis for the physical sciences ", McGraw-Hill, New-York (1969).
- [6] J. Thoen, R. Kindt, W. Van Dael, M. Merabet et T. K. Bose, *Physica*, A156, 92, (1989).
- [7] C. Pépin, T. K. Bose et J. Thoen, *Phys. Rev. Lett.*, 60, 2507, (1988).