

UNIVERSITE DU QUEBEC

MEMOIRE
PRESENTE A
L'UNIVERSITE DU QUEBEC A TROIS-RIVIERES
COMME EXIGENCE PARTIELLE POUR L'OBTENTION
DE LA MAITRISE ES SCIENCES (PHYSIQUE)

PAR

KHALED BOUDJARANE

B.A.

B.Sp. SCIENCES (PHYSIQUE)

DETERMINATION DIRECTE DE LA CONTRIBUTION
D'INTERACTIONS MOLECULAIRES A L'INDICE DE
REFRACTION DU C_2H_4 ET DES MELANGES C_2H_4 -Ar

NOVEMBRE 1986

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.

Au nom de Dieu le Tout Puissant.

A mes parents pour leur amour et à mon épouse
pour sa patience et son encouragement tout le
long de ce travail.

REMERCIEMENTS

Je désire exprimer toute ma gratitude envers mon directeur, Docteur Tapan K. Bose, professeur au Département de physique de l'Université du Québec à Trois-Rivières, pour ses conseils et son dévouement qu'il a su m'apporter tout au long de ce travail de recherches.

Mes remerciements s'adressent aussi à mon co-directeur, Docteur Jean-Marie St-Arnaud, professeur au Département de physique de l'Université du Québec à Trois-Rivières, pour son aide et sa présence qui m'ont été si précieuses en matière expérimentale.

Je ne saurais oublier les professeurs du Département de physique pour la qualité de leur enseignement.

Je ne saurais non plus passer sous silence la collaboration de tous les membres du groupe de recherche sur les diélectriques.

Le personnel de l'atelier de mécanique de l'Université du Québec à Trois-Rivières mérite mes sincères remerciements pour la réalisation de certaines parties de notre montage.

Ma reconnaissance s'adresse enfin à Madame Louise Cloutier pour sa collaboration concernant la correction et la supervision de ce travail.

RESUME

Par la mesure de l'indice de réfraction des gaz en fonction de la pression, nous avons évalué avec précision le deuxième coefficient du viriel de l'indice de réfraction (B_R) ainsi que le deuxième coefficient de la pression (B_P) du C_2H_4 pur gazeux et de six mélanges C_2H_4 -Ar.

Nous avons utilisé une méthode directe d'expansion du gaz d'une cellule à l'autre développée pour la première fois par Buckingham et al et adaptée par Bose et St-Arnaud au domaine de l'indice de réfraction à haute pression. Ces mesures nous ont permis de déterminer une valeur de $B_R = 16,86 \pm 2,10 \text{ cm}^6/\text{mole}^2$ pour le C_2H_4 pur et une valeur de $B_{R12} = 5,21 \pm 0,76 \text{ cm}^6/\text{mole}^2$ pour le mélange C_2H_4 -Ar.

Nous avons étudié les interactions moléculaires pour un gaz multipolaire, C_2H_4 , ayant un moment quadrupolaire permanent important. Cette étude exige une mesure précise de B_R et B_ϵ , le second coefficient du viriel diélectrique. Ce dernier est composé justement de B_R et d'un autre terme, B_{OR} , dépendant du champ moléculaire de sorte que $B_\epsilon = B_R + B_{OR}$. Ainsi, nos mesures de B_R combinées avec celles de B_ϵ faites par Bose et al, nous ont permis de déduire la valeur de B_{OR} . Ce terme d'orientation nous donne directement la valeur du moment quadrupolaire du C_2H_4 . De plus, il est possible de comparer B_{OR} obtenu de l'absorption induite par collision dans l'infrarouge (B_{IR}) et l'infrarouge lointain (B_{FIR}).

Nous avons déduit, pour le C_2H_4 , une valeur du moment quadripolaire $Q = 3,36 \pm 0,16$ ues-cm² à partir du gaz pur et une valeur de $Q = 3,35 \pm 0,44$ ues-cm² à partir des mélanges gazeux. Ces valeurs s'accordent bien avec celles déduites par Dagg et al de l'absorption induite par collision (AIC).

TABLE DES MATIERES

	PAGE
REMERCIEMENT	iii
RESUME	iv
TABLE DES MATIERES	vi
LISTE DES FIGURES.	xi
LISTE DES TABLEAUX	xv
INTRODUCTION	1
CHAPITRE I : THEORIE.	7
1.1 Théorie générale sur les gaz réels.	7
1.2 Premier coefficient du viriel diélectrique A_{ϵ} . .	15
1.3 Premier coefficient du viriel de l'indice de réfraction A_R	16
1.4 Deuxième coefficient du viriel diélectrique B_{ϵ} . .	17
1.5 Deuxième coefficient du viriel de l'indice de réfraction B_R	20
1.5.1 Correction due aux effets de longue portée.	25
1.5.2 Correction due aux effets de courte portée.	26

1.6	Détermination du coefficient B_{OR}	27
1.6.1	Détermination de $B_{OR}(R)$	28
1.7	Corrections à apporter à B_{OR}	29
1.7.1	Calcul de $\Delta B_{OR}(\alpha\alpha)$	30
1.7.2	Calcul de $\Delta B_{OR}(k)$	31
1.7.3	Calcul de $\Delta B_{OR}(\alpha Q)$	31
1.7.4	Calcul de $\Delta B_{OR}(anis)$	32
1.8	Calcul du deuxième coefficient de la pression B_P	33
1.8.1	Calcul de $B_P(R)$	35
1.8.2	Calcul de $\Delta B_P(AS)$	36
1.8.2.1	Calcul de $\Delta B_P(Q,Q)$	36
1.8.2.2	Calcul de $\Delta B_P(Q,DI)$	37
1.8.2.3	Calcul de $\Delta B_P(k)$	37
1.8.2.4	Calcul de $\Delta B_P(anis)$	38
CHAPITRE II : PROCEDURE EXPERIMENTALE		39
2.1	Détermination de A_R et B_P	39
2.2	Détermination du coefficient B_{P12}	41
2.3	Détermination de B_R et C_R	42
2.3.2	Principe de la méthode de l'expansion	42
2.3.3	Méthode d'expansion optique	44
2.3.3.1	Notre adaptation	44
2.3.3.2	Approche théorique de notre méthode	47
2.3.3.3	Approche expérimentale de notre méthode	50

CHAPITRE III :	EQUIPEMENT EXPERIMENTAL	59
3.1	Description du montage.	59
3.2	Description des éléments du montage	61
3.2.1	Les cellules optiques	61
3.2.1.1	Conception et longueur des cellules.	61
3.2.1.2	Déformations mécaniques et thermiques.	65
3.2.2	Chambres à compensation	66
3.2.2.1	Construction.	66
3.2.2.2	Utilisation	67
3.2.3	Capteurs de pression.	69
3.2.4	Enceinte des cellules	70
3.2.5	Table de granit	72
3.2.6	Interféromètre-laser.	72
3.2.6.1	Description du laser.	72
3.2.6.2	Description de l'interféromètre	73
3.2.6.3	Fonctionnement de l'interféro- mètre-laser	77
3.2.7	Le détecteur précis de pression (D.P.P.).	80
3.2.7.1	Description	80
3.2.7.2	Calibration	81
3.3	Système de contrôle de la température	82
3.3.1	Contrôleurs de température.	85
3.3.1.1	Enceinte des cellules	85
3.3.1.2	Boîte contenant le Michelson. .	87
3.3.1.3	La pièce.	87

	ix
3.4 Compresseur hydraulique	89
3.5 Détecteur de fuite.	91
3.6 Précautions prises.	92
CHAPITRE IV : RESULTATS EXPERIMENTAUX	94
4.1 Pureté des gaz	94
4.2 Mesures du rapport de volumes des cellules	95
4.2.1 Première partie.	96
4.2.2 Deuxième partie.	97
4.3 Mesures de A_R , B_P et B_{P12}	98
4.4 Mesures de B_R et C_R	142
4.5 Calcul du coefficient B_{R12}	175
4.5.1 Résultats détaillés.	176
4.6 Polarisabilité électronique et atomique.	185
CHAPITRE V : DISCUSSION	187
5.1 Introduction	187
5.2 Comparaison entre B_4 et B_R	187
5.2.1 Le terme B_R	189
5.2.2 Le terme B_{OR}	191
5.2.2.1 Corrections sur B_{OR} pour la paire $C_2H_4-C_2H_4$	192
5.2.2.2 Calcul du moment quadrupolaire Q pour le C_2H_4 pur	198
5.2.2.3 Corrections sur B_{OR} pour la paire C_2H_4-Ar	200
5.2.2.4 Calcul du moment quadrupolaire Q pour le C_2H_4-Ar	200

Bibliographie	209
ANNEXE A : Calcul de $\delta(\mu_x + \mu_y)/\delta E_0$	213
ANNEXE B : Exemple de calcul pour déduire B_R	219
ANNEXE C : Calcul du moment quadrupolaire du C_2H_4	221
ANNEXE D : Texte du programme pour l'évaluation de la fonction $H_n(y)$	223
ANNEXE E : Texte du programme pour le calcul numérique . de $B_{OR}(NUM)$	225
ANNEXE F : Texte du programme pour le calcul de $D/(n-1)$ en fonction de $(n-1)$	229
ANNEXE G : Texte du programme pour le calcul du moment quadrupolaire Q	231
ANNEXE H : Texte du programme pour le calcul de $(L-L)$ en fonction de P/RT	233

LISTE DES FIGURES

FIGURE	PAGE
1.1	Coordonnées angulaires pour une paire de molécules en interaction ($C_2H_4-C_2H_4$). 28
2.1	Disposition des cellules pour la méthode de l'expansion proposée par Buckingham et al [31]. . 43
2.2	Disposition des cellules pour notre méthode dans la mesure directe de B_R 45
3.1	Notre montage pour la mesure des coefficients du viriel de l'indice de réfraction. 60
3.2	Coupe transversale et vue du bout d'une cellule . 62
3.3	Coupe transversale de la jauge pour la mesure de la longueur des cellules. 64
3.4	Coupe transversale d'une chambre à compensation . 68
3.5	Faisceau à double fréquence à la sortie du laser. 74
3.6	Principe de fonctionnement de l'interféromètre-laser 75
3.7	Interféromètre d.c.; zone de déclenchement du compteur. 78

3.8	Principe de fonctionnement du détecteur précis de pression (D.P.P.) dans le mode servo.	83
3.9	Calibration du (D.P.P.) par rapport au référentiel calibré de pression (R.C.P.).	84
3.10	Courbe de variation de la température dans le bain en fonction du temps durant 15 heures . . .	86
3.11	Courbe de variation de la température dans la boîte en fonction du temps durant 15 heures . . .	88
3.12	Courbe de variation de la température dans la pièce en fonction du temps durant 15 heures . . .	90
4.1	Partie du montage servant à l'évaluation du rapport des cellules	96
4.2	Courbe de B_T en fonction de $(1-X)$	106
4.3	Courbe de $[(n^2-1)/(n^2+2)]RT/P$ en fonction de P/RT pour le C_2H_4 pur.	113
4.4	Courbe de $[(n^2-1)/(n^2+2)]RT/P$ en fonction de P/RT pour le mélange C_2H_4-Ar avec $X = 0,1335$.	118
4.5	Courbe de $[(n^2-1)/(n^2+2)]RT/P$ en fonction de P/RT pour le mélange C_2H_4-Ar avec $X = 0,2174$.	123
4.6	Courbe de $[(n^2-1)/(n^2+2)]RT/P$ en fonction de P/RT pour le mélange C_2H_4-Ar avec $X = 0,2887$.	126

4.7	Courbe de $[(n^2-1)/(n^2+2)]RT/P$ en fonction de P/RT pour le mélange C_2H_4-Ar avec $X = 0,4688$.	131
4.8	Courbe de $[(n^2-1)/(n^2+2)]RT/P$ en fonction de P/RT pour le mélange C_2H_4-Ar avec $X = 0,6057$.	136
4.9	Courbe de $[(n^2-1)/(n^2+2)]RT/P$ en fonction de P/RT pour le mélange C_2H_4-Ar avec $X = 0,7440$.	141
4.10	Courbes de $D_A/(n_1-1)$ en fonction de (n_1-1) et de $D_B/(n_2-1)$ en fonction de (n_2-1)	148
4.11	Courbe de $[D_A/(n_1-1) + D_B/(n_2-1)]$ en fonction de $[(n_1-1)+(n_2-1)]$ pour le C_2H_4 pur.	150
4.12	Courbe de $[D_A/(n_1-1) + D_B/(n_2-1)]$ en fonction de $[(n_1-1)+(n_2-1)]$ pour le mélange C_2H_4-Ar avec $X = 0,1335$	154
4.13	Courbe de $[D_A/(n_1-1) + D_B/(n_2-1)]$ en fonction de $[(n_1-1)+(n_2-1)]$ pour le mélange C_2H_4-Ar avec $X = 0,2174$	158
4.14	Courbe de $[D_A/(n_1-1) + D_B/(n_2-1)]$ en fonction de $[(n_1-1)+(n_2-1)]$ pour le mélange C_2H_4-Ar avec $X = 0,2887$	162
4.15	Courbe de $[D_A/(n_1-1) + D_B/(n_2-1)]$ en fonction de $[(n_1-1)+(n_2-1)]$ pour le mélange C_2H_4-Ar avec $X = 0,4688$	166

4.16	Courbe de $[D_A/(n_1-1) + D_B/(n_2-1)]$ en fonction de $[(n_1-1)+(n_2-1)]$ pour le mélange C_2H_4 -Ar avec $X = 0,6057$	170
4.17	Courbe de $[D_A/(n_1-1) + D_B/(n_2-1)]$ en fonction de $[(n_1-1)+(n_2-1)]$ pour le mélange C_2H_4 -Ar avec $X = 0,7440$	174
4.18	Courbe de $[B_R - B_{R11}(1-X)^2]/X$ en fonction de X	181
4.19	Courbe de B_R en fonction de X	183
4.20	Courbe de C_R en fonction de X	184
5.1	Orientation des deux molécules en interaction pour les faibles énergies.	194
5.2	Comparaison de B_{OR} selon les trois méthodes	196
A.1	Distance intermoléculaire R_{12} dans l'approximation dipôle-dipôle induit.	214
A.2	Direction de E_0 par rapport aux trois angles θ , $\bar{\theta}$ et Ω	214

LISTE DES TABLEAUX ---

TABLEAU	PAGE
4.1 Le premier coefficient du viriel de l'indice de réfraction A_R pour différents mélanges C_2H_4-Ar à la température de 303 K	101
4.2 Le deuxième coefficient de la pression B_P pour les différents mélanges C_2H_4-Ar à la température de 303 K.	102
4.3 Les paramètres de viscosité du potentiel et les coefficients du viriel de la pression pour le C_2H_4 , l'argon et de mélange C_2H_4-Ar à une température de 303 K.	103
4.4 Les valeurs calculées des différents termes de correction dus à la partie asymétrique de B_{P11} et B_{P12} à $T = 303$ K.	104
4.5 Traitement par les moindres carrés de B_P en fonction de $(1-X)$	105
4.6 Mesure de A_R : nombre de franges observées (K) à une pression (P) pour le C_2H_4 pur gazeux à une température $T=303$ K.	107

4.7	Mesure de A_R : nombre de franges observées (K) à une pression (P) pour le C_2H_4 pur gazeux à une température $T=303$ K.	108
4.8	Mesure de A_R : nombre de franges observées (K) à une pression (P) pour le C_2H_4 pur gazeux à une température $T=303$ K.	109
4.9	Mesure de A_R : nombre de franges observées (K) à une pression (P) pour le C_2H_4 pur gazeux à une température $T=303$ K.	110
4.10	Traitement par les moindres carrés de L-L en fonction de P/RT pour le C_2H_4 pur.	112
4.11	Mesure de A_R : nombre de franges observées (K) à une pression (P) pour le mélange C_2H_4 -Ar à une température $T=303$ K	114
4.12	Mesure de A_R : nombre de franges observées (K) à une pression (P) pour le mélange C_2H_4 -Ar à une température $T=303$ K	115
4.13	Traitement par les moindres carrés de L-L en fonction de P/RT pour le mélange C_2H_4 -Ar à $X = 0,1335$	117
4.14	Mesure de A_R : nombre de franges observées (K) à une pression (P) pour le mélange C_2H_4 -Ar à une température $T=303$ K	119

4.15	Mesure de A_R : nombre de franges observées (K) à une pression (P) pour le mélange C_2H_4-Ar à une température $T=303$ K	120
4.16	Traitement par les moindres carrés de L-L en fonction de P/RT pour le mélange C_2H_4-Ar à $X = 0,2174$	122
4.17	Mesure de A_R : nombre de franges observées (K) à une pression (P) pour le mélange C_2H_4-Ar à une température $T=303$ K	124
4.18	Traitement par les moindres carrés de L-L en fonction de P/RT pour le mélange C_2H_4-Ar à $X = 0,2887$	125
4.19	Mesure de A_R : nombre de franges observées (K) à une pression (P) pour le mélange C_2H_4-Ar à une température $T=303$ K	127
4.20	Mesure de A_R : nombre de franges observées (K) à une pression (P) pour le mélange C_2H_4-Ar à une température $T=303$ K	128
4.21	Traitement par les moindres carrés de L-L en fonction de P/RT pour le mélange C_2H_4-Ar à $X = 0,4688$	130
4.22	Mesure de A_R : nombre de franges observées (K) à une pression (P) pour le mélange C_2H_4-Ar à une température $T=303$ K	132

4.23	Mesure de A_R : nombre de franges observées (K) à une pression (P) pour le mélange C_2H_4 -Ar à une température $T=303$ K	133
4.24	Traitement par les moindres carrés de L-L en fonction de P/RT pour le mélange C_2H_4 -Ar à $X = 0,6057$	135
4.25	Mesure de A_R : nombre de franges observées (K) à une pression (P) pour le mélange C_2H_4 -Ar à une température $T=303$ K	137
4.26	Mesure de A_R : nombre de franges observées (K) à une pression (P) pour le mélange C_2H_4 -Ar à une température $T=303$ K	138
4.27	Traitement par les moindres carrés de L-L en fonction de P/RT pour le mélange C_2H_4 -Ar à $X = 0,7440$	140
4.28	Les coefficients du viriel de l'indice de réfrac- tion pour les différents mélanges C_2H_4 -Ar à la température de 303 K	143
4.29	Nombre de franges observées durant la rentrée et l'expansion du C_2H_4 pur gazeux à $T=303$ K.	144
4.30	Valeurs de $D_A/(n_1-1)$ en fonction (n_1-1) et de et de $D_B/(n_2-1)$ en fonction de (n_2-1) pour le le C_2H_4 pur	145

4.31	Traitement par les moindres carrés de $D_A/(n_1-1)$ en fonction de (n_1-1) pour le C_2H_4 pur.	146
4.32	Traitement par les moindres carrés de $D_B/(n_2-1)$ en fonction de (n_2-1) pour le C_2H_4 pur.	149
4.33	Traitement par les moindres carrés de $[D_A/(n_1-1)$ $+ D_B/(n_2-1)]$ en fonction de $(n_1-1)+(n_2-1)$ pour C_2H_4 pur.	149
4.34	Nombre de franges observées durant la rentrée et l'expansion du mélange C_2H_4 -Ar gazeux à $T=303$ K pour $X_{C_2H_4} = 0,1335$	151
4.35	Valeurs de $D_A/(n_1-1)$ en fonction (n_1-1) et de $D_B/(n_2-1)$ en fonction de (n_2-1) pour le mélange C_2H_4 -Ar avec $X = 0,1335$	152
4.36	Traitement par les moindres carrés de $[D_A/(n_1-1)$ $+ D_B/(n_2-1)]$ en fonction de $(n_1-1)+(n_2-1)$ pour le mélange C_2H_4 -Ar avec $X = 0,1335$	153
4.37	Nombre de franges observées durant la rentrée et l'expansion du mélange C_2H_4 -Ar gazeux à $T=303$ K pour $X_{C_2H_4} = 0,2174$	155
4.38	Valeurs de $D_A/(n_1-1)$ en fonction (n_1-1) et de $D_B/(n_2-1)$ en fonction de (n_2-1) pour le mélange C_2H_4 -Ar avec $X = 0,2174$	156

4.39	Traitement par les moindres carrés de $[D_A/(n_1-1) + D_A/(n_1-1)]$ en fonction de $(n_1-1)+(n_2-1)$ pour le mélange C_2H_4-Ar avec $X = 0,2174$	157
4.40	Nombre de franges observées durant la rentrée et l'expansion du mélange C_2H_4-Ar gazeux à $T=303$ K pour $X_{C_2H_4} = 0,2887$	159
4.41	Valeurs de $D_A/(n_1-1)$ en fonction (n_1-1) et de $D_B/(n_2-1)$ en fonction de (n_2-1) pour le mélange C_2H_4-Ar avec $X = 0,2887$	160
4.42	Traitement par les moindres carrés de $[D_A/(n_1-1) + D_A/(n_1-1)]$ en fonction de $(n_1-1)+(n_2-1)$ pour le mélange C_2H_4-Ar avec $X = 0,2887$	161
4.43	Nombre de franges observées durant la rentrée et l'expansion du mélange C_2H_4-Ar gazeux à $T=303$ K pour $X_{C_2H_4} = 0,4688$	163
4.44	Valeurs de $D_A/(n_1-1)$ en fonction (n_1-1) et de $D_B/(n_2-1)$ en fonction de (n_2-1) pour le mélange C_2H_4-Ar avec $X = 0,4688$	164
4.45	Traitement par les moindres carrés de $[D_A/(n_1-1) + D_A/(n_1-1)]$ en fonction de $(n_1-1)+(n_2-1)$ pour le mélange C_2H_4-Ar avec $X = 0,4688$	165
4.46	Nombre de franges observées durant la rentrée et l'expansion du mélange C_2H_4-Ar gazeux à $T=303$ K pour $X_{C_2H_4} = 0,6057$	167

4.47	Valeurs de $D_A/(n_1-1)$ en fonction (n_1-1) et de $D_B/(n_2-1)$ en fonction de (n_2-1) pour le mélange C_2H_4 -Ar avec $X = 0,6057$	168
4.48	Traitement par les moindres carrés de $[D_A/(n_1-1) + D_B/(n_2-1)]$ en fonction de $(n_1-1)+(n_2-1)$ pour le mélange C_2H_4 -Ar avec $X = 0,6057$	169
4.49	Nombre de franges observées durant la rentrée et l'expansion du mélange C_2H_4 -Ar gazeux à $T=303$ K pour $X_{C_2H_4} = 0,7440$	171
4.50	Valeurs de $D_A/(n_1-1)$ en fonction (n_1-1) et de $D_B/(n_2-1)$ en fonction de (n_2-1) pour le mélange C_2H_4 -Ar avec $X = 0,7440$	172
4.51	Traitement par les moindres carrés de $[D_A/(n_1-1) + D_B/(n_2-1)]$ en fonction de $(n_1-1)+(n_2-1)$ pour le mélange C_2H_4 -Ar avec $X = 0,7440$	173
4.52	Valeurs de $[B_{\infty}-B_{\infty,1}(1-X)^2]/X$ pour les différents mélanges C_2H_4 -Ar gazeux à $T=303$ K	179
4.53	Traitement par les moindres carrés de $[B_{\infty}-B_{\infty,1}(1-X)^2]/X$ en fonction de X	180
4.54	Traitement par les moindres carrés de B_{∞} en fonction de X	182
4.55	Polarisabilité atomique et électronique du C_2H_4 .	186

5.1	Comparaison entre les valeurs théoriques (DDI) et expérimentales de B_R en utilisant le potentiel de Lennard-Jones (6-12).	190
5.2	Comparaison entre les valeurs de B_{OR} en fonction du moment Q calculées suivants trois méthodes.	197
5.3	Les différents termes de correction qu'il faut apporter à $B_{OR}(R)$ pour le calcul du moment Q à partir du C_2H_4 gazeux pur	201
5.4	Les différents termes de correction qu'il faut apporter à $B_{OR}(R)$ pour le calcul du moment Q à partir du mélange C_2H_4 -Ar gazeux.	202
5.5	Comparaison des diverses valeurs du moment quadru- polaire Q du C_2H_4 évaluées par différentes méthodes.	204

INTRODUCTION

Nous avons étudié les interactions moléculaires dans un gaz à partir de la mesure de l'indice de réfraction en fonction de la pression. Cette étude est reliée à la polarisation, laquelle est une propriété importante des atomes et des molécules.

Ce fut Lorentz [1] et Lorenz [2], en 1880, qui ont pour la première fois mis en équation une relation reliant la polarisabilité électronique α à la densité d et à l'indice de réfraction n du gaz. Cette relation représentant l'équation de Lorentz-Lorenz (L-L) qu'on appelle aussi réfraction molaire s'écrit comme suit:

$$L-L = \frac{n^2-1}{n^2+2} \frac{1}{d} = \frac{4\pi N\alpha_e}{3} \quad (I.1)$$

où N est le nombre d'Avogadro.

Cette relation s'accorde bien avec l'expérience aux faibles densités (lorsque la pression n'est pas importante) où les interactions moléculaires sont négligeables. Lorsque la densité augmente, il est nécessaire de modifier cette relation pour tenir compte des effets des interactions moléculaires. En conséquence, l'expression de Lorentz-Lorenz doit être développée en série de puissance de la densité molaire (d). On obtient:

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} \frac{1}{d} = A_R + B_R d + C_R d^2 + \dots \quad (I.2)$$

où A_R , le premier coefficient du viriel de l'indice de réfraction, représente l'effet du champ externe sur la molécule isolée, B_R le deuxième coefficient du viriel de l'indice de réfraction et représentant l'interaction entre deux molécules et enfin C_R , le troisième coefficient du viriel de l'indice de réfraction mesurant l'effet de l'interaction entre trois molécules. Dans le cas d'un mélange de plusieurs gaz, ces coefficients du viriel de l'indice de réfraction peuvent être exprimés à partir des coefficients du viriel des gaz utilisés en fonction des fractions molaires X de chacun des gaz comme suit:

$$A_R = \sum_{i=1}^S A_{Ri} X_i \quad (I.3)$$

$$B_R = \sum_{i=1}^S \sum_{j=1}^S B_{Rij} X_i X_j \quad (I.4)$$

$$C_R = \sum_{i=1}^S \sum_{j=1}^S \sum_{k=1}^S C_{Rijk} X_i X_j X_k \quad (I.5)$$

L'objectif principal de ce travail est de mesurer le deuxième coefficient du viriel de l'indice de réfraction, B_R . Par la suite, B_R combiné avec les mesures du deuxième coefficient du viriel diélectrique, B_ϵ , obtenues par d'autres expérimentateurs permettront de déduire la valeur du moment quadrupolaire du C_2H_4 . D'autre part, en comparant nos mesures

avec celles de l'absorption induite par collision[2'], nous pourrions vérifier s'il existe dans le cas du C_2H_4 une bande d'absorption non mesurée dans l'infrarouge.

De plus, la molécule d'éthylène possédant un moment quadrupolaire permanent, celui-ci provoque une interaction du type quadrupôle-quadrupôle qui est la plus importante mais aussi la plus complexe à étudier. Néanmoins, il existe un moyen assez simple de contourner cette difficulté. Il s'agit de mélanger un gaz non-polaire, comme l'argon par exemple, avec l'éthylène. Ainsi, on élimine toute présence d'interaction quadrupôle-quadrupôle puisque seule la molécule d'éthylène possède un moment quadrupolaire permanent.

Etant donné qu'on devra utiliser un mélange de deux gaz, on pourra exprimer plus simplement les équations représentant les différents coefficients du viriel. Il suffira de poser $n=2$ dans toutes ces expressions et représenter la fraction molaire de l'éthylène (X_2) par X , celle de l'argon (X_1) devient alors $(1-X)$. Si on applique ceci au premier coefficient du viriel de l'indice de réfraction A_R du mélange, on obtient:

$$A_R = \sum_{i=1}^2 A_{Ri} X_i = A_{R1}(1-X) + A_{R2}X \quad (I.6)$$

où A_{R1} est le premier coefficient du viriel de l'indice de réfraction de l'argon pur et A_{R2} celui de l'éthylène pur.

Quant au deuxième coefficient du viriel de l'indice de réfraction du mélange binaire, on obtient l'expression suivante:

$$B_R = \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 B_{Rij} X_i X_j$$

$$= B_{R11}(1-X)^2 + B_{R12}X(1-X) + B_{R22}X^2 \quad (I.7)$$

où B_{R11} représente le deuxième coefficient du viriel de l'indice de réfraction de l'argon pur, B_{R22} , celui de l'éthylène pur et enfin B_{R12} , le coefficient du viriel de l'indice de réfraction de l'interaction d'une molécule de C_2H_4 avec une molécule d'argon.

Autrefois, les valeurs de B_R et C_R étaient obtenues de manière absolue [2a] par la mesure de l'indice de réfraction (n) en fonction de la densité (d). Or, il est difficile de mesurer à haute pression la densité (d) et une incertitude de l'ordre de 1% sur celle-ci peut conduire à une incertitude de l'ordre de 100% sur B_R s'il est mesuré d'une façon absolue. C'est pourquoi nous avons appliqué une mesure différentielle pour la détermination directe de B_R et C_R .

Nous avons évalué le deuxième coefficient du viriel de la pression B_P pour le C_2H_4 et le mélange C_2H_4 -Ar. Celui-ci apparaît dans l'équation des gaz parfaits développée en série de puissance de la densité molaire (d):

$$\frac{P}{R-T} = d + B_P d^2 + \dots \quad (I.8)$$

Pour un mélange de s gaz, ces coefficients s'écrivent de la façon suivante:

$$B_P = \sum_{i=1}^S \sum_{j=1}^S X_i X_j B_{Pij} \quad (I.9)$$

Pour un mélange binaire, en considérant les interactions de type radial, le deuxième coefficient du viriel de la pression pourra s'écrire comme suit :

$$\begin{aligned} B_P &= \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 X_i X_j B_{Pij} \\ &= B_{P11}(1-X)^2 + 2B_{P12}X(1-X) + B_{P22}X^2 \end{aligned} \quad (I.10)$$

Les coefficients B_{P11} et B_{P22} sont respectivement ceux de l'argon pur et de l'éthylène pur. Par contre, B_{P12} représente celui de l'interaction d'une molécule d'argon avec une molécule de C_2H_4 . Les valeurs théoriques de ces coefficients sont calculées selon la méthode de Spurling et Masson [3] comme suit:

$$B_{Pij} = (2/3) \pi N R_0^3 y^{-2} \{ H_{12}(y) - (1/2)H_6(y) \} \quad (I.11)$$

où

$$y = 2 (\epsilon_0/k_B T)^{1/2}$$

$$R_0 = \frac{R_i + R_j}{2}$$

et

$$\epsilon_0 = (\epsilon_{0i} + \epsilon_{0j})^{1/2}$$

Les termes $H_{12}(y)$ et $H_6(y)$ provenant de l'expression générale définie par

$$H_n(y) = 12 R_0^{n-3} y^4 \int R^{-n+2} \exp(-U_{ij}/k_B T) dR \quad (I.12)$$

sont des fonctions qui ont déjà été évaluées et classifiées par Buckingham et Pople [3a] et dans lesquelles U_{ij} représente le potentiel de Lennard-Jones défini dans la section 1.5. Cependant, nous avons préféré calculer ces fonctions nous-mêmes en évaluant cette intégrale numériquement à l'aide de la méthode de Simpson [4] à une dimension (Le texte de ce programme est en annexe E).

Ce travail comprend cinq chapitres. Le chapitre I fait l'objet de la théorie classique et la théorie quantique concernant B_R . On trouve aussi une étude théorique approfondie du coefficient B_{OR} . Enfin, la dernière section est consacrée au deuxième coefficient de la pression B_P . Le chapitre II présente d'abord un rappel des méthodes courantes utilisées pour la mesure de B_R . Nous décrivons ensuite notre méthode d'expansion par la présentation de notre approche théorique et expérimentale afin d'évaluer directement B_R . Dans le chapitre III, nous décrivons les différents éléments de notre montage. Nos résultats expérimentaux font l'objet du chapitre IV. Enfin, le chapitre V est réservé à une discussion de nos résultats aussi bien du point de vue classique que quantique.

CHAPITRE I

THEORIE

Nous expliciterons d'abord le lien qui existe entre B_R et B_e , lequel est nécessaire pour l'évaluation du moment quadrupolaire de l'éthylène. On tiendra compte du fait que l'on est en présence d'un mélange de gaz différents, l'un atomique, l'argon, et l'autre multipolaire, l'éthylène. Tous deux sont des gaz non-polaires puisqu'aucun ne possède de moment dipolaire permanent.

1.1 THEORIE GENERALE SUR LES GAZ REELS

Pour un gaz, il est possible d'exprimer la constante diélectrique (ϵ) sous la forme d'une série de puissance de la densité molaire d . On obtient ainsi l'équation de Clausius [5] et Mossotti[6] que l'on dénote par C-M et qui s'écrit comme suit:

$$C-M = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{1}{d} = A_e + B_e d + C_e d^2 + \dots \quad (1.1)$$

où A_e , B_e et C_e sont respectivement les premier, deuxième et troisième coefficients du viriel diélectrique. A_e est associé à l'interaction d'une molécule isolée avec le champ externe

appliqué. Le deuxième coefficient B_e représente la contribution de l'interaction des moments induits dans chaque paire de molécules. Quant à C_e , il mesure l'interaction entre un triplet de molécules. Dans le cas de l'argon, un gaz atomique ne possédant pas de moment dipolaire permanent ni de moment multipolaire permanent, B_e représentera l'interaction du second ordre, entre paires de molécules, due aux moments induits par le champ externe.

Pour un gaz multipolaire, le deuxième coefficient du viriel diélectrique comprend deux termes[7]: B_R et B_{OR} . Ce dernier terme représente la contribution de l'interaction de paires de moments induits par le champ multipolaire. Dans notre cas, il s'agit du moment quadrupolaire permanent de l'éthylène. En effet, dans une paire de molécules, les moments multipolaires permanents de l'une peuvent induire des moments dipolaires induits dans l'autre et l'orientation de ces derniers dans la direction du champ externe produit des interactions représentées par le coefficient B_{OR} .

Si l'on opère à basse fréquence, on peut déterminer B_e par la mesure de la constante diélectrique (ϵ). Comme B_e est la somme de deux termes: $B_e = B_R + B_{OR}$, une mesure directe et précise de B_R serait indispensable pour la détermination de B_{OR} et l'obtention d'indications supplémentaires sur les interactions moléculaires. Si maintenant on opère à haute fréquence et plus particulièrement dans la bande du visible (400,0 nm-700,0 nm), on entre dans le domaine optique et on

abandonne la détermination des constantes diélectriques pour la mesure des indices de réfraction. Ainsi, si nous remplaçons ϵ par n^2 dans la formule de C-M nous obtenons son équivalent optique appelé la relation de Lorentz-Lorenz (L-L) et qui s'écrit:

$$L-L = \frac{n^2-1}{n^2+2} \frac{1}{d} = A_R + B_R d + C_R d^2 + \dots \quad (1.2)$$

où A_R, B_R et C_R ont déjà été définis. Ainsi, les mesures optiques et diélectriques combinées, du deuxième coefficient du viriel, nous permettent de déterminer le terme B_{OR} représentant l'effet d'interaction dû au champ moléculaire. Il est à noter que ce terme n'apporte aucune contribution dans la région du visible car la fréquence de rotation des molécules dans la direction du champ est faible comparativement à la fréquence de ce même champ. Donc, il n'y a pas de déplacement d'atomes ou de groupes atomiques dans la molécule. Ceci nous permet de déterminer avec précision le mode de liaison entre ces atomes ou groupes atomiques. Cependant, il est possible de mesurer directement B_{OR} à partir du spectre d'absorption des collisions induites dans l'infrarouge lointain. A l'aide des expressions de C-M et de L-L, en passant par les relations de Kramers-Kronig [8], il est possible d'obtenir une expression reliant la mesure dans l'infrarouge lointain, la constante diélectrique statique et l'indice de réfraction:

$$3(B_{\epsilon} - B_R) = 3B_{OR} = (2C/\pi) \int \frac{\alpha(\mu)}{\mu^2} d\mu \quad (1.3)$$

où $\alpha(\mu)$ est l'absorption, μ le nombre d'onde et C la vitesse de la lumière.

Le déplacement \underline{D} de Maxwell dans un diélectrique placé entre les armatures d'un condensateur est défini par:

$$\underline{D} = \underline{E} + 4\pi\underline{P} \quad (1.4)$$

or $\underline{D} = \epsilon\underline{E}$ combiné avec (1.4) nous donne la polarisation:

$$\underline{P} = \frac{(\epsilon-1)\underline{E}}{4\pi} \quad (1.5)$$

où \underline{E} représente le champ électrique moyen à l'intérieur du diélectrique et ϵ la constante diélectrique du milieu.

Dans le cas d'un champ externe \underline{E}_0 agissant sur une molécule de forme sphérique, ce champ macroscopique \underline{E} vaut :

$$\underline{E} = \frac{3}{(\epsilon+2)} \underline{E}_0 \quad (1.6)$$

Les équations (1.5) et (1.6) combinées nous donnent le vecteur de polarisation:

$$\underline{P} = \frac{3}{4\pi} \left(\frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} \right) \underline{E}_0 \quad (1.7)$$

Etant donné que le moment dipolaire macroscopique [9] $\underline{M}(\underline{E}_0)$ d'un diélectrique est défini par $\underline{M}(\underline{E}_0) = \underline{P} V_M$ où V_M est le volume molaire, si l'on multiplie l'expression (1.7) par V_M , on obtient:

$$\frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} V_M = \frac{4 \pi}{3} \lim_{E_0 \rightarrow 0} \left\langle \frac{\underline{M}(\underline{E}_0)}{E_0} \right\rangle \quad (1.8)$$

$$\frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} V_M = \frac{4 \pi}{3} \left[\frac{\delta \langle \underline{M}(\underline{E}_0) \rangle}{\delta E_0} \right]_{E_0=0} \quad (1.9)$$

où le signe $\langle \rangle$ indique la moyenne statistique.

Or, en mécanique statistique, la moyenne du moment dipolaire macroscopique est donnée par:

$$\langle \underline{M}(\underline{E}_0) \rangle = \frac{\int [\underline{M}(\tau, \underline{E}_0) \cdot \underline{e}] \exp\{-[U - \underline{M}(\tau, \underline{E}_0) \cdot \underline{E}_0]/k_B T\} d\tau}{\int \exp\{-[U - \underline{M}(\tau, \underline{E}_0) \cdot \underline{E}_0]/k_B T\} d\tau} \quad (1.10)$$

où $\underline{M}(\tau, \underline{E}_0)$ est le moment dipolaire instantané de l'échantillon dans les coordonnées moléculaires translationnelles et rotationnelles. Quant à 'U' il représente l'énergie potentielle due aux forces intermoléculaires et \underline{e} un vecteur unitaire dans la direction du champ externe \underline{E}_0 .

Si l'on calcule la dérivée partielle du moment macroscopique par rapport à \underline{E}_0 pour $\underline{E}_0=0$ on obtient:

$$\begin{aligned}
\left\langle \frac{\delta \underline{M}(\underline{E}_0)}{\delta E_0} \right\rangle &= \frac{\frac{\delta \underline{M}}{(\underline{M} - \underline{g})} \exp(-U/k_B T) d\tau}{\exp(-U/k_B T) d\tau} \\
&+ \frac{1}{k_B T} \frac{(\underline{M} - \underline{g})^2 \exp(-U/k_B T) d\tau}{\exp(-U/k_B T) d\tau} \\
&- \frac{1}{k_B T} \left[\frac{(\underline{M} - \underline{g}) \exp(-U/k_B T) d\tau}{\exp(-U/k_B T) d\tau} \right]^2 \quad (1.11)
\end{aligned}$$

ou encore:

$$\left\langle \frac{\delta \underline{M}(\underline{E}_0)}{\delta E_0} \right\rangle = \left\langle \frac{\delta \underline{M}}{\delta E_0} - \underline{g} \right\rangle + \frac{1}{k_B T} \langle (\underline{M} - \underline{g})^2 \rangle - \frac{1}{k_B T} \langle (\underline{M} - \underline{g}) \rangle^2 \quad (1.12)$$

Si l'on effectue la moyenne sur toutes les orientations, le vecteur unitaire \underline{g} étant pris dans la direction du champ \underline{E}_0 , on aura:

$$\underline{M} - \underline{g} = M \cos \theta \quad (1.13)$$

où θ est l'angle entre la direction du vecteur \underline{M} et le champ \underline{E}_0 .

L'équation (1.13) nous permet (voir annexe A) d'écrire:

$$\langle (\underline{M} - \underline{g}) \rangle^2 = \langle M \rangle^2 \langle \cos \theta \rangle^2 \quad (1.14)$$

et

$$\langle (\underline{M} - \underline{g})^2 \rangle = \langle M^2 \rangle \langle \cos^2 \theta \rangle \quad (1.15)$$

Or, la moyenne statistique de $\cos \theta$ est zéro et celle de $\cos^2 \theta$ est:

$$\langle \cos^2 \theta \rangle = \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi \cos^2 \theta \sin \theta \, d\theta \, d\tilde{\varphi}}{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi \sin \theta \, d\theta \, d\tilde{\varphi}} = 1/3 \quad (1.16)$$

En portant ces valeurs dans l'équation (1.12), on obtient:

$$\left\langle \frac{\delta M(\underline{E}_0)}{\delta E_0} \right\rangle = \left\langle \frac{\delta M}{\delta E_0} \cdot \underline{\underline{e}} \right\rangle + \frac{1}{3k_B T} \langle M^2 \rangle \quad (1.17)$$

Et ainsi, en remplaçant (1.17) dans l'équation (1.8), la fonction de C-M devient:

$$\frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} V_M = \frac{4\pi}{3} \left\{ \left\langle \frac{\delta M}{\delta E_0} \cdot \underline{\underline{e}} \right\rangle + \frac{1}{3k_B T} \langle M^2 \rangle \right\} \quad (1.18)$$

Le membre de droite de cette équation est composé de deux termes. Le premier représente l'effet du champ externe qui déforme en polarisant les molécules. Le deuxième terme tient compte de l'effet statistique des dipôles permanents et induits qui tendent à s'orienter dans la direction du champ externe recherchant la position de l'énergie minimale.

Dans les expressions qui vont suivre, l'on considérera deux ensembles de N molécules dans un volume molaire V_M sur lequel s'exerce l'effet d'un champ externe \underline{E}_0 , N étant le nombre d'Avogadro. Le premier ensemble est composé de molécules d'argon et l'on distinguera ces molécules par l'indice 'i'; par contre, le deuxième ensemble est constitué de molécules multipolaires d'éthylène et aura pour indice la lettre 'j'.

Si on représente le moment total \underline{M} comme la somme des moments individuels de chaque molécule, on obtient:

$$\underline{M} = \sum_{k=1}^N (\underline{\mu}_{IK} + \underline{\mu}_{JK}) \quad (1.19)$$

où $\underline{\mu}_{IK}$ représente les moments dipolaires des molécules d'argon induits par le champ externe et les moments multipolaires du C_2H_4 ; $\underline{\mu}_{JK}$ représente les moments dipolaires et induits des molécules de C_2H_4 . Si l'on suppose que les molécules d'une même espèce sont identiques, alors l'expression (1.19) deviendra:

$$\underline{M} = N (\underline{\mu}_I + \underline{\mu}_J) \quad (1.20)$$

et

$$M^2 = N (\underline{\mu}_I + \underline{\mu}_J) \cdot \left(\sum_{k=1}^N (\underline{\mu}_{IK} + \underline{\mu}_{JK}) \right) \quad (1.21)$$

les expressions (1.20) et (1.21) combinées avec (1.18) donnent:

$$\begin{aligned} \frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} V_M &= \frac{4 \pi N}{3} \left\langle \left(\frac{\delta(\underline{\mu}_I + \underline{\mu}_J)}{\delta E_0} \cdot \underline{E} \right) \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{3KT} \langle (\underline{\mu}_I + \underline{\mu}_J) \left[\sum_{k=1}^N (\underline{\mu}_{IK} + \underline{\mu}_{JK}) \right] \rangle \right\rangle \quad (1.22) \end{aligned}$$

Or, on a vu que la fonction de Clausius-Mossotti pouvait être exprimée en série de puissance de la densité molaire $d=1/V_M$:

$$\frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} V_M = A_\epsilon + \frac{B_\epsilon}{V_M} + \frac{C_\epsilon}{V_M^2} + \dots \quad (1.23)$$

où A_ϵ , B_ϵ et C_ϵ ont déjà été définis dans l'introduction.

1.2 PREMIER COEFFICIENT DU VIRIEL DIELECTRIQUE A_ϵ

Si on fait tendre le volume molaire V_M vers l'infini dans l'expression (1.23) et que l'on prenne la limite, on obtient:

$$A_\epsilon = \lim_{V_M \rightarrow \infty} \left(\frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} V_M - \frac{B_\epsilon}{V_M} - \frac{C_\epsilon}{V_M^2} + \dots \right)$$

$$A_\epsilon = \frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} V_M \quad (1.24)$$

et en traitant chaque molécule individuellement, on aura:

$$M^2 = N \left(\underline{\mu_{I1}} \cdot \sum_{K=1}^1 \underline{\mu_{IK}} + \underline{\mu_{J1}} \cdot \sum_{K=1}^1 \underline{\mu_{JK}} \right)$$

$$= N \left(\underline{\mu_{I1}} \cdot \underline{\mu_{I1}} + \underline{\mu_{J1}} \cdot \underline{\mu_{J1}} \right)$$

$$= N (\mu_I^2 + \mu_J^2) \quad (1.25)$$

ce qui donne en passant par l'équation (1.22):

$$A_\epsilon = \frac{4\pi N}{3} \left\{ \left\langle \frac{\delta(\underline{\mu_I} + \underline{\mu_J})}{\delta E_O} \cdot \underline{E} \right\rangle + \frac{1}{3k_B T} \langle \mu_I^2 + \mu_J^2 \rangle \right\} \quad (1.26)$$

Comme on est en présence d'un mélange binaire, il faudra tenir compte de deux molécules différentes à la fois. Ainsi, une séparation est nécessaire et l'équation (1.26) pourra se réécrire sous la forme de:

$$A_\epsilon = \frac{4\pi N}{3} \left\{ \left\langle \frac{\delta \underline{\mu_I}}{\delta E_O} \cdot \underline{E} \right\rangle + \frac{1}{3k_B T} \langle \mu_I^2 \rangle \right\}$$

$$+ \frac{4\pi N}{3} \left\{ \left\langle \frac{\delta \underline{\mu_J}}{\delta E_O} \cdot \underline{E} \right\rangle + \frac{1}{3k_B T} \langle \mu_J^2 \rangle \right\} \quad (1.27)$$

Cette équation représente l'interaction de deux molécules différentes, prises individuellement, avec le champ externe \underline{E}_0 . Donc, on pourra écrire:

$$A_{\epsilon} = A_{\epsilon I} + A_{\epsilon J} \quad (1.28)$$

Les deux sortes de molécules ne possédant pas de moment dipolaire permanent, c'est-à-dire $\underline{\mu}_{0I} = \underline{\mu}_{0J} = 0$, leurs moments dipolaires totaux seront:

$$\underline{\mu}_I = \alpha_I \underline{E}_0 \quad (1.29)$$

$$\underline{\mu}_J = \alpha_J \underline{E}_0$$

La résolution de l'équation (1.27) pour $E_0 = 0$, en utilisant les relations (1.29), nous donne:

$$A_{\epsilon I} = \frac{4\pi N}{3} \alpha_I \quad (1.30)$$

$$A_{\epsilon J} = \frac{4\pi N}{3} \alpha_J$$

où α_I et α_J représentent respectivement les polarisabilités totales moyennes de chacune des molécules.

1.3 PREMIER COEFFICIENT DU VIRIEL DE L'INDICE DE REFRACTION A_R

Si maintenant on part de l'équation de Lorentz-Lorenz au lieu de l'équation de Clausius-Mossotti, en faisant les mêmes

développements, on [10] obtient pour A_R des expressions similaires à A_{ϵ} :

$$A_{R1} = \frac{4\pi N}{3} \alpha_{e1} \quad (1.31)$$

$$A_{R2} = \frac{4\pi N}{3} \alpha_{e2}$$

où α_{e1} et α_{e2} sont les polarisabilités électroniques des deux sortes de molécules car l'indice de réfraction est mesuré à une fréquence du visible.

1.4 DEUXIEME COEFFICIENT DU VIRIEL DIELECTRIQUE B_{ϵ}

En procédant de la même manière que précédemment, c'est-à-dire en faisant tendre le volume V_M vers l'infini et en prenant la limite sur l'équation suivante,

$$\left[\left(\frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} \right) V_M - A_{\epsilon1} - A_{\epsilon2} \right] V_M = B_{\epsilon} + \frac{C_{\epsilon}}{V_M} + \dots \quad (1.32)$$

on détermine le deuxième coefficient du viriel diélectrique B_{ϵ}

$$\begin{aligned} B_{\epsilon} &= \lim_{V_M \rightarrow \infty} \left\{ V_M \left[\left(\frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} \right) V_M - A_{\epsilon1} - A_{\epsilon2} \right] \right\} \\ &= \lim_{V_M \rightarrow \infty} \frac{4\pi N V_M}{3} \left\{ \left[\left\langle \frac{\delta(\underline{\mu}_1 + \underline{\mu}_2)}{\delta E_0} \cdot \underline{E} \right\rangle - \alpha_1 - \alpha_2 \right] \right. \\ &\quad \left. + \frac{3k_B T}{3} \left[\left\langle (\underline{\mu}_{11} + \underline{\mu}_{21}) \sum_{\kappa=1}^N (\underline{\mu}_{1\kappa} + \underline{\mu}_{2\kappa}) \right\rangle \right] \right\} \quad (1.33) \end{aligned}$$

Si on considère un volume V_M assez grand, la probabilité qu'une molécule j soit au voisinage de la molécule de référence i dans un élément de volume $d\tau_j$ est:

$$(\Omega V_M)^{-1} \exp(-U_{ij}/k_B T) d\tau_j \quad (1.34)$$

où U_{ij} représente le potentiel intermoléculaire et Ω l'intégrale sur toutes les coordonnées angulaires de sorte que $\Omega V_M = \int d\tau_j$.

Etant donné que B_e mesure l'interaction entre deux molécules, on obtient:

$$\begin{aligned} \{ (\underline{\mu_{i1}} + \underline{\mu_{j1}}) \sum_{K=1}^1 (\underline{\mu_{iK}} + \underline{\mu_{jK}}) \} &= (\underline{\mu_{i1}} - \underline{\mu_{j1}})^2 \\ &= (\underline{\mu_i} - \underline{\mu_j})^2 \end{aligned} \quad (1.35)$$

Ainsi, la probabilité totale d'avoir une interaction entre la molécule i et une des $N-1$ molécules j est:

$$\begin{aligned} B_e &= \frac{4\pi N^2}{3\Omega} \int \{ [\langle \frac{\delta(\underline{\mu_i} + \underline{\mu_j})}{\delta E_0} \cdot \underline{\underline{E}} \rangle - \alpha_i - \alpha_j] \\ &\quad + \frac{1}{3k_B T} [(\underline{\mu_i} + \underline{\mu_j})^2] \} \exp(-U_{ij}/k_B T) d\tau_j \end{aligned} \quad (1.36)$$

Cette dernière expression est composée de deux parties:

i/ la première, appelée B_R , tient compte de

l'interaction qui existe entre les moments dipolaires induits par le champ externe \underline{E}_0 dans la paire de molécules.

ii/ la deuxième partie, appelée B_{OR} , existe seulement si une paire de molécules en interaction possède un moment dipolaire résultant en l'absence de tout champ externe. En effet, dans une paire de molécules, les moments multipolaires de l'une peuvent induire des moments dipolaires dans l'autre et l'orientation de ces derniers dans la direction du champ externe \underline{E}_0 provoque des interactions représentées par :

$$B_{OR} = \frac{4\pi N^2}{9\Omega k_B T} \int (\underline{\mu}_1 + \underline{\mu}_2)^2 \exp(-U_{12}/k_B T) d\tau_2 \quad (1.37)$$

Ainsi l'équation (1.36) pourra s'exprimer:

$$B_\epsilon = B_R + B_{OR} \quad (1.38)$$

L'équation (1.36) est valable pour des mélanges binaires. Pour que l'on puisse l'appliquer à un gaz pur, il faudra la multiplier par un facteur 1/2.

Il est à noter que pour les gaz atomiques, B_{OR} est nul puisque ceux-ci ne possèdent pas de moments multipolaires, c'est-à-dire que B_ϵ est similaire à B_R [11].

Pour ce qui est de C_ϵ et C_R , les troisièmes coefficients du viriel, on devra suivre le même cheminement si on veut les déterminer. Leurs expressions comprennent un moment dipolaire, la polarisabilité et un potentiel intermoléculaire d'un triplet de molécules.

1.5 DEUXIEME COEFFICIENT DU VIRIEL DE L'INDICE DE REFRACTION B_R

Reprenons le premier terme de l'équation (1.36):

$$B_R = \frac{4\pi N^2}{3\Omega} \int \left(\left\langle \frac{\delta(\underline{\mu}_i + \underline{\mu}_j)}{\delta E_0} \cdot \underline{E} \right\rangle - \alpha_i - \alpha_j \right) \exp(U_{ij}/k_B T) d\tau_{ij} \quad (1.39)$$

Le terme $\delta(\underline{\mu}_i + \underline{\mu}_j)/\delta E_0$ doit être calculé en utilisant le modèle du dipôle ponctuel par l'approximation du dipôle-dipôle induit (DDI). Pour cela, on tiendra compte du champ externe E_0 et du champ induit par ce dernier sur chacune des molécules i et j en interaction.

Les moments dipolaires totaux $\underline{\mu}_i$ et $\underline{\mu}_j$ des deux molécules formant la paire peuvent s'écrire:

$$\underline{\mu}_i = \alpha_i (\underline{E}_0 + \underline{F}_j) \quad (1.40)$$

$$\underline{\mu}_j = \alpha_j (\underline{E}_0 + \underline{F}_i)$$

où \underline{F}_j est le champ agissant au centre de la molécule j dû au moment dipolaire induit de la molécule i et \underline{F}_i le champ agissant au centre de la molécule i dû au moment dipolaire induit de la molécule j .

Si on se place dans un système d'axes cartésiens où le centre de chacune des molécules est sur l'axe Z et que l'on utilise le champ du dipôle ponctuel (voir annexe A), on peut calculer les différentes composantes de $\underline{\mu}_i$ et $\underline{\mu}_j$. On trouvera alors pour $\underline{\mu}_i$:

$$\mu_{Ix} = \alpha_I E_{Ox} / (1 + \alpha_J R_{IJ}^{-3})$$

$$\mu_{Iy} = \alpha_I E_{Oy} / (1 + \alpha_J R_{IJ}^{-3})$$

$$\mu_{Iz} = \alpha_I E_{Oz} / (1 - 2\alpha_J R_{IJ}^{-3}) \quad (1.41)$$

où E_{Ox} , E_{Oy} et E_{Oz} représentent les projections du champ externe \underline{E}_O sur les trois axes et R_{IJ} la distance intermoléculaire. Pour μ_J , on obtient des expressions analogues dans lesquelles α_I est remplacé par α_J .

En calculant les dérivées partielles de ces moments dipolaires par rapport à \underline{E}_O et en prenant la moyenne statistique (voir annexe A), on trouve:

$$\begin{aligned} \left\langle \frac{\delta(\mu_I + \mu_J)}{\delta E_O} \cdot \underline{\hat{e}} \right\rangle - \alpha_{OI} - \alpha_{OJ} &= (\alpha_I - \alpha_{OI}) + (\alpha_J - \alpha_{OJ}) \\ &+ 2\alpha_I \alpha_J^2 / (R_{IJ}^3 + \alpha_J) \cdot (R_{IJ}^3 - 2\alpha_J) \\ &+ 2\alpha_J \alpha_I^2 / (R_{IJ}^3 + \alpha_I) \cdot (R_{IJ}^3 - 2\alpha_I) \end{aligned} \quad (1.42)$$

Pour éviter la singularité $R_{IJ} = 2\alpha$, on choisira une grande distance R_{IJ} de façon à ce que α soit négligeable par rapport à R_{IJ}^3 et le dénominateur deviendra égal à R_{IJ}^3 . Cette particularité est due au modèle du dipôle ponctuel car, pour cette valeur de R_{IJ} , on est situé dans la région répulsive. Et, en choisissant cette approximation, on tiendra compte de la variation de la polarisabilité.

Les variations de α en fonction de R_{IJ} étant très peu connues, on peut poser que $\alpha(R_{IJ}) \approx \alpha_0$. L'expression (1.42) deviendra donc:

$$\left\langle \frac{\delta(\underline{\mu}_I + \underline{\mu}_J)}{\delta E_0} \cdot \underline{E} \right\rangle - \alpha_I - \alpha_J = 2\alpha_I \alpha_J (\alpha_I + \alpha_J) / R_{IJ}^6 \quad (1.43)$$

Portons ce résultat dans l'équation (1.39) en remplaçant dr par $4\pi R_{IJ}^2 dR_{IJ} d\Omega$:

$$B_R = \frac{1}{3} (4\pi N)^2 \alpha_I \alpha_J (\alpha_I + \alpha_J) \int R_{IJ}^{-6} \exp(-U_{IJ}/k_B T) R_{IJ}^2 dR_{IJ} \quad (1.44)$$

Cette équation permet d'utiliser divers potentiels réalistes pour une paire de molécules. Avec un potentiel d'interaction sphérique de Lennard-Jones 6-12 défini par:

$$U_{IJ} = U_0 = 4\epsilon_0 [(R_0/R_{IJ})^{12} - (R_0/R_{IJ})^6]$$

où ϵ_0 est la profondeur du puits de potentiel et R_0 le rayon moléculaire. Le terme en puissance de 12 indique la partie répulsive des forces et celui en puissance de 6 indique la partie attractive.

L'intégrale a déjà été calculée par Buckingham et Pople [4] en utilisant l'expression générale suivante:

$$\int R^{\gamma-n} \exp(-U_0/k_B T) R_{IJ}^{-6} dR_{IJ} = \frac{1}{2} R_0^{3-n} \gamma^{-4} H_n(\gamma) \quad (1.44a)$$

où $\gamma = 4(\epsilon_0/k_B T)^{1/2}$

$$\text{et} \quad H_n(y) = y^{(2-n)/2} \sum_{p=0}^{\infty} \frac{(-1)^p (n-1)!!}{2^p p!} y^p \quad (1.44b)$$

Ces fonctions $H_n(y)$ ont été évaluées et classifiées par Buckingham et Pople pour $n \leq 17$ à partir de la dernière expression (1.44b). Cependant, pour certains de nos calculs (voir section 1.8.2), nous avons besoin de fonctions $H_n(y)$ d'ordre plus élevé en n . En conséquence, nous avons préféré évaluer toutes ces fonctions $H_n(y)$ en faisant un calcul numérique de l'intégrale (1.44a) par la méthode de Simpson [programme en annexe E].

L'expression de $H_6(y)$ calculée est introduite dans (1.44) pour obtenir:

$$B_R = \frac{8\pi^2 N^2}{9K_0^3} \alpha_1 \alpha_2 (\alpha_1 + \alpha_2) y^{-4} H_6(y) \quad (1.45)$$

Cette équation est valable pour le mélange binaire (C_2H_4 -Ar) où α_1 représente la polarisabilité de l'argon et α_2 , celle du C_2H_4 . Pour obtenir l'équation de B_R d'un gaz pur (C_2H_4), il faudra multiplier cette dernière par 1/2 et poser $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha$ la polarisabilité moyenne du C_2H_4 c'est-à-dire:

$$B_R = \frac{8\pi^2 N^2}{9K_0^3} \alpha^3 y^{-4} H_6(y) \quad (1.46)$$

Cette expression, dans laquelle tous les paramètres sont positifs, est supposée conduire à une valeur positive de B_R .

pour n'importe quel gaz considéré. Or, Orcutt et Cole [12], Kirouac et Bose [13] et Vidal et Lallemand [14] obtiennent des valeurs expérimentales négatives pour des gaz atomiques légers comme l'hélium et le néon. Cela porte à croire que la théorie classique basée sur l'approximation DDI ne suffit pas à décrire d'une façon satisfaisante les interactions entre paires d'atomes.

Pour y remédier, certains auteurs ont développé des théories quantiques basées sur la variation de la polarisabilité moléculaire due aux effets des interactions de courte et de longue portée ainsi qu'à l'anisotropie de cette polarisabilité. En effet, en considérant la polarisabilité de la paire de molécules en interaction (α_{12}) l'expression pour B_R devient:

$$B_R = (4\pi N^2/3) \int [(1/2)\alpha_{12} - \alpha] \exp(-U_{12}/k_B T) 4\pi R^2 dR \quad (1.47)$$

dans laquelle

$$\alpha_{12} = \left[\frac{\delta(\underline{\mu}_1 + \underline{\mu}_2)}{\delta E_0} \right]_{E_0=0} \cdot \underline{E} = (\alpha_a + 2\alpha_b)/3$$

indique le tenseur de polarisabilité de la paire de molécules et où α_a et α_b représentent respectivement ses composantes parallèle et perpendiculaire à l'axe intermoléculaire.

$$B_R = (8\pi^2 N^2/3) \int [(1/3)(\alpha_a + \alpha_b) - 2\alpha] \exp(-U_{12}/k_B T) R^2 dR \quad (1.47a)$$

Si l'on considère que la variation de la polarisabilité est représentée par $\alpha(R)$ telle que,

$$\alpha(R) = (1/3)(\alpha_a + 2\alpha_b) - 2\alpha$$

l'expression pour B_R deviendra:

$$B_R = (8\pi^2 N^2 / 3) \int [\alpha(R) \exp(-U_{12}/k_B T) R^2 dR \quad (1.48)$$

1.5.1 CORRECTION DUE AUX EFFETS DE LONGUE PORTEE

Le calcul classique basé sur l'approximation DDI ne tient pas compte des interactions de courte et de longue portée sur la polarisabilité moléculaire. Pour corriger cette anomalie, Jansen et Masur [15] furent les premiers à effectuer des calculs quantiques de longue portée sur la polarisabilité des diatomes en appliquant l'approximation à partir du deuxième ordre de perturbation. Leur calcul conduisait, dans le cas de l'hélium et du néon, à une valeur positive de $\Delta\alpha$ avec un accroissement de la polarisabilité dans le cas de l'hélium du même ordre de grandeur que celui calculé par la théorie classique DDI.

Plus tard, Certain et Fortune [16,17], en utilisant la technique variationnelle, trouvent une valeur positive de $\Delta\alpha$, dans le cas de l'hélium. Ainsi, ces auteurs ont constaté que l'introduction de l'effet quantique de longue portée dans la théorie classique ne faisait qu'augmenter la polarisabilité moléculaire, rendant plus élevé l'écart entre les observations expérimentales et les calculs théoriques.

1.5.2 CORRECTION DUE AUX EFFETS DE COURTE PORTÉE

En tenant compte des effets des interactions de courte portée sur la polarisabilité, De Boer et al [18] ont constaté une diminution de cette dernière. Cependant, les premiers auteurs à avoir montré que $\alpha(R)$ et par le fait même B_R pouvaient être négatifs furent Dupré et McLaque [19] en travaillant sur l'hydrogène. Leurs calculs devenaient toutefois très imprécis à très courte distance internucléaire.

O'Brien et al [20] ont effectué des calculs selon la technique des perturbations de Hartree-Fock. Ils ont obtenu une valeur négative pour B_R dans le cas de l'hélium. O'Brien et al [20] ont montré qu'au-delà d'une distance critique ($R_c \approx 8$ unités atomiques pour l'He), l'accroissement de la polarisabilité $\alpha(r)$ devenait presque similaire à celui calculé par la théorie classique. Mais il reste que l'approximation du gaz d'électrons, utilisée par D.F. Heller et al [21], donne les meilleurs résultats pour les gaz rares légers (Ar, Ne, He). Ces calculs permettent d'obtenir le bon signe et un bon ordre de grandeur de B_R pour ces gaz mais ils n'ont pas été vérifiés pour les gaz atomiques plus lourds.

1.6 DETERMINATION DU COEFFICIENT B_{OR}

Reprenons maintenant la deuxième partie de l'équation (1.36), le B_{OR} :

$$B_{OR} = \frac{4\pi N^2}{9\Omega k_B T} \int [\underline{\mu}_I + \underline{\mu}_J]^2 \exp(-U_{IJ}/k_B T) d\tau_J \quad (1.49)$$

Cette partie de B_e est due aux moments dipolaires induits par les moments multipolaires. Dans le cas du mélange C_2H_4 -Ar, seule la molécule de C_2H_4 possède un moment quadrupolaire permanent et B_{OR} est représenté essentiellement par l'effet de son champ quadrupolaire sur la molécule d'Ar. Cette contribution à B_{OR} sera notée par $B_{OR}(R)$ dans laquelle le potentiel intermoléculaire est représenté par le potentiel sphérique de Lennard-Jones (6-12). Cependant, il en est tout autre pour le cas du C_2H_4 pur puisque les deux molécules en interaction possèdent chacune un moment quadrupolaire permanent. Ainsi, le potentiel d'interaction intermoléculaire total U_{IJ} contiendra l'énergie d'interaction quadrupôle-quadrupôle [10] donnée par:

$$U_{QQ} = \frac{3Q^2}{4R_{IJ}^5} (1 - 5\cos^2\theta_1 - 5\cos^2\theta_2 + 17\cos^2\theta_1\cos^2\theta_2 + 16\sin\theta_1\sin\theta_2\cos\theta_1\cos\theta_2\cos\bar{\vartheta} + 2\sin^2\theta_1\sin^2\theta_2\cos^2\bar{\vartheta}) \quad (1.50)$$

correspondant aux coordonnées angulaires de la figure (1.1) avec $\bar{\vartheta} = \vartheta_1 - \vartheta_2$.



FIGURE 1.1—Coordonnées angulaires pour une paire de molécules en interaction ($C_2H_4-C_2H_4$).

Le grand nombre de termes angulaires contenus dans cette dernière expression rend impossible la résolution analytique de l'intégrale directe du B_{QR} . Pour contourner cette difficulté, Buckingham et Pople [3a] ont proposé un développement en série de la partie de l'exponentiel formée de l'énergie quadrupôle-quadrupôle, c'est-à-dire en faisant l'approximation suivante:

$$\exp(-U_{QQ}) = 1 - U_{QQ}/k_B T + \dots \quad (1.51)$$

Or, Bose et Cole [22] ont trouvé que cette énergie d'interaction dans le cas du CO_2 , pour certaines orientations, est supérieure à $k_B T$, faisant ainsi converger la série très lentement et rendant l'approximation non valable.

1.6.1 DETERMINATION DE $B_{QR}(R)$

Le moment dipolaire induit dans la molécule i par le champ du moment quadrupolaire de la molécule j (C_2H_4) est:

$$\underline{\mu_i} = \alpha_i \underline{E_Q} \quad (1.52)$$

La molécule 1 (Ar) ne possédant pas de moment quadrupolaire, aucun moment ne sera induit dans la molécule j. D'où:

$$\underline{\mu_j} = 0 \quad (1.53)$$

Une fois les calculs faits à partir du potentiel associé au moment quadrupolaire [10], on déduit la valeur des moments dipolaires induits:

$$\underline{(\mu_i + \mu_j)^2} = \frac{9\alpha_i^2 Q^2}{4R_{ij}^6} (5\cos^4\theta - 2\cos^2\theta + 1) \quad (1.54)$$

Il suffit maintenant de remplacer cette dernière dans l'expression (1.41) et d'effectuer l'intégrale en employant le potentiel de Lennard-Jones (6-12) [4] comme potentiel sphérique. Le calcul de cette intégrale [10] donne:

$$B_{OR} = \frac{4(\pi N \alpha_i Q)^2}{9k_B T R_0^6} y^{-4} H_8(y) \quad (1.55)$$

Cette expression est valable tant pour un gaz pur que pour un mélange.

1.7 Corrections à apporter sur B_{OR}

La valeur de B_{OR} telle que calculée précédemment ne tient compte que de l'effet des dipôles induits par le moment quadrupolaire. Une analyse plus complète du modèle des

molécules à faible symétrie axiale [22] nous amène à apporter plusieurs termes de correction de moindre importance que $B_{OR}(R)$ mais non négligeable pour autant. Ces corrections sont valables aussi bien pour le mélange C_2H_4 -Ar que pour le C_2H_4 pur.

1.7.1 Calcul de la correction $\Delta B_{OR}(\alpha\alpha)$

Cette correction se base sur le fait que le moment induit dans la molécule i par le moment quadrupolaire de la molécule j (C_2H_4) réinduit à son tour un second moment induit dans la propre molécule i . Cet effet, calculé pour la première fois par Bose et Cole [22], est produit par un champ appelé champ de réaction. Si l'on tient compte de la double induction des moments dipolaires et que l'on prenne le potentiel de Lennard-Jones (6-12) comme potentiel intermoléculaire, l'intégrale [22] de l'expression (1.49) deviendra:

$$B_{OR}(\alpha\alpha) = (8/45) \frac{\pi^2 N^2 \alpha_i^2 \alpha_j Q^2}{\epsilon_0 \gamma^2 R_0^9} H_{11}(\gamma) \quad (1.56)$$

où α_i et α_j sont respectivement les polarisabilités totales de l'Ar et du C_2H_4 . Dans le cas du C_2H_4 pur, on a une expression similaire sauf que les deux polarisabilités α_i et α_j sont remplacées par une même polarisabilité α , celle du C_2H_4 .

1.7.2 Calcul de la correction $\Delta B_{OR}(k)$

La deuxième correction à apporter est associée à l'anisotropie de la polarisabilité. Cette correction, calculée par Jansen [23], donne:

$$B_{OR}(k) = (4/5) k^2 B_{OR}(R) \quad (1.57)$$

où k est défini par:

$$k = (\alpha_{//} - \alpha_{\perp}) / (\alpha_{//} + \alpha_{\perp})$$

et où $\alpha_{//}$ et α_{\perp} sont respectivement les polarisabilités parallèle et perpendiculaire à l'axe de symétrie de la molécule. Pour le C_2H_4 [3], $k = 0,158$.

1.7.3 Calcul de la correction $\Delta B_{OR}(\alpha Q)$

La troisième correction est représentée par l'effet du moment quadrupolaire d'une molécule qui induit un moment dipolaire sur l'autre molécule en interaction. On introduit l'énergie d'interaction quadrupôle-dipôle induite suivante:

$$U_{\alpha Q} = -(1/2) \alpha_i (E_{Q_i}^2 + E_{Q_j}^2)$$

dans le potentiel intermoléculaire. E_{Q_i} et E_{Q_j} sont respectivement les champs quadrupolaires de la molécule i et la molécule j . Dans le cas du mélange (C_2H_4 -Ar), α_i sera la polarisabilité de l'Ar et E_{Q_i} sera nul car la molécule i (Ar) n'a pas de moment quadrupolaire. Comme cette énergie

est suffisamment petite par rapport à $k_B T$, on pourra faire une bonne approximation en prenant le premier terme de l'expansion en série de $\exp(-U_{\alpha Q}/k_B T)$ dans le calcul de l'intégrale de B_{OR} . On obtient [22] finalement:

$$B_{OR}(\alpha Q) = (123/1260) \frac{\pi^2 N^2 \alpha_1^3 Q^4}{\epsilon_0^2 R_0^{13}} H_{14}(y) \quad (1.58)$$

1.7.4 Calcul de la correction $\Delta B_{OR}(\text{anis})$

La dernière correction consiste à tenir compte de l'anisotropie des forces d'attraction et de répulsion, due à la forme des molécules. Dans ce cas, l'énergie d'interaction peut être représentée [22] par:

$$U(\text{anis}) = 4\epsilon_0 D \left\{ (R_0/R_{1j})^{12} - (R_0/R_{1j})^6 \right\} (3\cos^2\theta_1 + 3\cos^2\theta_2 - 2)$$

où D est le facteur de forme sans dimension [4] et doit être situé entre -0,25 et 0,5 afin que le potentiel soit répulsif pour des valeurs de $R_{1j} \ll R_0$. Le développement en série de la fonction exponentielle dans l'équation (1.41) donne:

$$B_{OR}(\text{anis}) = (2/315) \cdot (\pi N \alpha_1)^2 \frac{DQ^2}{\epsilon_0 R_0^5} \{H_{14}(y) - (5/6)y^{-2}H_6(y)\} \quad (1.59)$$

où α_1 est la polarisabilité de l'Ar dans le cas du mélange et est celle du C_2H_4 dans le cas du gaz pur. Enfin, $D = +0,1$ [3] est celui du C_2H_4 dans les deux cas puisque la molécule d'Ar a un D nul.

1.8 CALCUL DU DEUXIEME COEFFICIENT DE LA PRESSION B_P

Le deuxième coefficient du viriel de la pression B_P est défini par l'équation des gaz parfaits développée en série de puissance de la densité molaire d

$$(P/RT) = d + B_P d^2 + \dots \quad (1.60)$$

où R est la constante universelle des gaz, P , la pression et T , la température absolue. Or, de la mécanique statistique, à partir de la fonction de partition d'un système grand canonique, on peut développer une expression [24] pour B_P :

$$B_P = (N/8\pi) \int \{ 1 - \exp(-U_{12}/k_B T) \} d\tau \quad (1.61)$$

où N est le nombre d'Avogadro et U_{12} le potentiel intermoléculaire fonction de la distance et des orientations relatives de la paire de molécules. Dans le cas des molécules à faible symétrie axiale, comme par exemple la molécule de C_2H_4 , le potentiel intermoléculaire U_{12} est composé d'une partie symétrique U_0 généralement représentée par le potentiel des forces centrales du type Lennard-Jones 6-12 et d'une partie asymétrique U_{AS} due à la non-sphéricité de la distribution des charges dans la paire de molécules. Cependant, la contribution principale de B_P vient de la partie symétrique à laquelle on ajoute différents termes de correction associés à la partie non-sphérique. Ces corrections

sont dues à l'énergie électrostatique des déplacements de charges dans la paire, à l'anisotropie de la polarisabilité et à l'anisotropie des forces de répulsion. L'énergie électrostatique peut, à son tour, être décomposée en énergie d'interaction quadrupôle-quadrupôle et en énergie d'interaction quadrupôle-dipôle induite. Compte tenu de ce que l'on vient de dire, l'expression pour B_F pourra se réécrire [3] de la façon suivante:

$$B_F = (N/8\pi) \int \{ 1 - \exp[-U_0/k_B T - U_{AS}/k_B T] \} d\tau \quad (1.62)$$

avec $d\tau = (N/8\pi) \sin\theta_1 d\theta_1 \sin\theta_2 d\theta_2 d\tilde{\theta}_1 d\tilde{\theta}_2 R_{12}^2 dR_{12}$

correspondant au système de coordonnées de la figure (1.1).

Le potentiel intermoléculaire de la partie non-sphérique U_{AS} peut s'écrire :

$$U_{AS} = U(Q,Q) + U(Q,DI) + U(k) + U(ANIS) \quad (1.63)$$

dans lequel $U(Q,Q)$, $U(Q,DI)$, $U(k)$ et $U(ANIS)$ représentent respectivement le potentiel quadrupôle-quadrupôle, le potentiel quadrupôle-dipôle induit, le potentiel dû à l'anisotropie de la polarisabilité et le potentiel dû à l'anisotropie des forces de répulsion.

Si maintenant on considère que chacun de ces potentiels formant U_{AS} est inférieur à $k_B T$, tel que proposé par Spurling et Masson [3] pour les molécules quadrupolaires, alors on pourra développer en série la fonction exponentielle de U_{AS} :

$$\begin{aligned}
\exp(-U_{12}/k_B T) &= \exp(-U_0/k_B T - U_{AS}/k_B T) \\
&= \exp(-U_0/k_B T) \cdot \exp(-U_{AS}/k_B T) \\
&= \exp(-U_0/k_B T) \cdot [1 - U_{AS}/k_B T + U_{AS}^2/2(k_B T)^2 + \dots] \\
&= \exp(-U_0/k_B T) - \exp(-U_0) [-U_{AS}/k_B T + \dots]
\end{aligned}
\tag{1.64}$$

Portant cette dernière expression dans l'équation (1.62), B_F pourra alors s'exprimer:

$$B_F = B_F(R) + \Delta B_F(AS) \tag{1.65}$$

1.8.1 CALCUL DE $B_F(R)$

Le calcul de $B_F(R)$, dû à la partie symétrique du potentiel intermoléculaire, est effectué en choisissant comme potentiel sphérique celui de Lennard-Jones 6-12 déjà défini. L'expression pour $B_F(R)$ devient alors

$$B_F(R) = (N/8\pi) \int \{ 1 - \exp(U_0/k_B T) \} d\tau \tag{1.66}$$

et si on exprime $d\tau$ dans les coordonnées angulaires de la figure (1.1), le calcul de cette intégrale donne

$$B_F(R) = C \gamma^{-2} [H_{12}(\gamma) - (1/2)H_6(\gamma)] \tag{1.67}$$

avec $C = (2/3) (\pi N R_0^3)$.

1.8.2 CALCUL DE ΔB_{P} (AS)

Ce terme est dû à la partie non-sphérique du potentiel intermoléculaire. Il est composé de plusieurs termes de correction non négligeables comme l'ont montré Spurling et Masson [3] pour des molécules quadrupolaires et par Hostika et Bose [25] pour des molécules hexadécapolaires comme la molécule de SF_6 . Toutes ces corrections ont été calculées par ces auteurs en supposant que chacun de ces potentiels est inférieur à $k_B T$. D'autres auteurs comme Copeland et Cole [26] ont plutôt effectué le calcul de l'intégrale de B_{P} (1.61) numériquement pour des molécules polaires.

1.8.2.1 CALCUL DE ΔB_{P} (Q,Q)

Cette première correction tient compte du potentiel quadrupôle-quadrupôle dû aux moments quadrupolaires permanents de la paire de molécules de C_2H_4 . Le potentiel utilisé a été développé par Buckingham et Pople [11] et est représenté par l'expression (1.50). Si l'on introduit ce potentiel dans l'expression (1.64) à la place de U_{AB} et que l'on calcule l'intégrale (1.62), on obtient.

$$\begin{aligned} \Delta B_{\text{P}}(\text{Q},\text{Q}) = & - C (7/320) (Q^4/\epsilon^2 R_0^{10}) [H_{10}(y) \\ & - (18/343) y^2 Q^2 \epsilon R_0^5 H_{15}(y) + \dots] \end{aligned} \quad (1.68)$$

où C est le même que celui défini dans l'équation (1.67).

Le moment quadrupolaire Q est défini par $Q = \sum e_i (Z_i^2 - X_i^2)$ avec e_i l'élément de charge et Z_i et X_i les coordonnées dans un système d'axes où Z est l'axe de symétrie et l'origine est le centre de masse.

1.8.2.2 CALCUL DE $\Delta B_F(Q, DI)$

La molécule 1, possédant un moment quadrupolaire permanent, induit un moment dipolaire dans la molécule 2 et l'interaction de la paire donne naissance à un potentiel intermoléculaire représenté par

$$U(Q, DI) = -(9/8) (Q^2 \alpha / R^8) (\sin^4 \theta_1 + \sin^4 \theta_2 + 4 \cos^4 \theta_1 + 4 \cos^4 \theta_2) \quad (1.69)$$

dans lequel les coordonnées sont celles de la figure (I.1). En procédant de la même manière que précédemment, on trouve:

$$\begin{aligned} \Delta B_F(Q, DI) = & - C (3/16) (\alpha Q^2 / \epsilon R_0^8 y^2) [H_8(y) \\ & - (6/35) k y^2 Q^2 \epsilon R_0^8 H_{13}(y) \\ & + \dots] \end{aligned} \quad (1.70)$$

où C est le même que dans la section 1.8.1

1.8.2.3 CALCUL DE $\Delta B_F(k)$

L'anisotropie de la polarisabilité fait l'objet d'un terme de correction dû à l'effet du potentiel:

$$U(k) = 4\epsilon(R_0/R)^6 [k - (3/2)k(1-k)(\cos^2\theta_1 + \cos^2\theta_2) - (3/2)(\sin\theta_1\sin\theta_2 - 2\cos\theta_1\cos\theta_2)^2] \quad (1.71)$$

qui donne:

$$\Delta B_P(k) = -C (1/20)k^2 [1 + (19/10)k^2] + \dots \quad (1.72)$$

où k a été défini dans la section 1.7.2.

1.8.2.4 CALCUL DE ΔB_P (ANIS)

La dernière correction tient compte de l'anisotropie des forces de répulsion et se traduit par la présence d'un potentiel dû à la forme des molécules. Ce dernier a été développé par Buckingham et Pople [27]:

$$U(\text{ANIS}) = 4D(R_0/R)^{12}(3\cos^2\theta_1 + 3\cos^2\theta_2 - 2) \quad (1.73)$$

et donnant:

$$\Delta B_P(\text{ANIS}) = -C (1/5) D^2 H_{24}(\gamma) + \dots \quad (1.74)$$

où $\gamma = 2(\epsilon/k_B T)^{1/2}$, α indique la polarisabilité moyenne de la paire de molécules et D le paramètre de forme sans dimension déjà défini dans la section 1.7.4.

CHAPITRE II

PROCEDURE EXPERIMENTALE

2.1 DETERMINATION DE A_R ET B_P

On a déjà vu dans le chapitre précédent qu'on pouvait développer l'expression de Lorentz-Lorenz (L-L) en fonction de la densité molaire $d = 1/V_M$

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} = A_R d + B_R d^2 + C_R d^3 + \dots \quad (2.1)$$

L'expression pour une mole de gaz parfait est:

$$PV = RT \quad (2.2)$$

qui conduit à une première approximation de la densité (d):

$$d = 1/V = P/RT \quad (2.3)$$

Si on fait un développement en série du viriel de (2.2), on obtient l'expression de compressibilité suivante:

$$\left(\frac{P}{RT}\right) = d + B_P d^2 + C_P d^3 + \dots \quad (2.4)$$

Si on exprime maintenant la densité en faisant une approximation du second ordre à l'aide de l'expression (2.4), on aura

$$d \approx (P/RT) - B_P (P/RT)^2 \quad (2.5)$$

Si on remet (2.5) dans l'expression, on pourra alors déduire en troisième approximation:

$$d \approx (P/RT) - B_P (P/RT)^2 + (2B_P^2 - C_P) (P/RT)^3 \quad (2.6)$$

que l'on pourra insérer dans l'équation (2.1) pour obtenir:

$$\begin{aligned} \frac{n^2-1}{n^2+2} \frac{RT}{P} = & A_R + (B_R - A_R B_P) (P/RT) \\ & + [C_R - 2B_P (B_R - A_R B_P) - A_R C_P] (P/RT)^2 \end{aligned} \quad (2.7)$$

Si on se limite aux faibles pressions, on peut négliger le troisième terme dans (2.7). Le graphique de $(n^2-1/n^2+2)(RT/P)$ en fonction de (P/RT) donne une droite dont l'ordonnée à l'origine est égale directement à A_R ; par contre, la pente (m) à l'origine nous donne le deuxième terme de cette équation soit:

$$m = B_R - A_R B_P \quad (2.8)$$

de laquelle on peut déduire le second coefficient du viriel de la pression (B_P), connaissant le deuxième coefficient du viriel de l'indice de réfraction (B_R) que l'on détermine à partir de la méthode de l'expansion expliquée dans la section (2.3):

$$B_P = \frac{(B_R - m)}{A_R} \quad (2.9)$$

2.2 DETERMINATION DU COEFFICIENT B_{P12}

Si on reprend l'équation du deuxième coefficient du viriel de la pression pour un mélange binaire développé dans l'introduction (I.11)

$$B_P = B_{P11}(1-X)^2 + 2B_{P12}X(1-X) + B_{P22}X^2 \quad (2.10)$$

où B_{P11} représente le deuxième coefficient du viriel de la pression de l'argon tandis que B_{P22} représente celui de l'éthylène (C_2H_4).

Cependant du point de vue expérimental, il est préférable d'utiliser une valeur de B_P mesurée ayant une incertitude relative plus petite afin d'augmenter la précision sur la valeur de B_{P12} . Dans le cas présent, B_{P22} s'avère idéal. Ainsi, un réarrangement de l'équation (2.10) de façon à isoler le terme B_{P22} nous donnera:

$$\begin{aligned} B_P &= B_{P22} + 2(B_{P12} - B_{P22})(1-X) \\ &+ (B_{P11} - 2B_{P12} + B_{P22})(1-X)^2 \end{aligned} \quad (2.11)$$

où le graphique de B_P en fonction de $(1-X)$ pour les différents mélanges nous donnera une courbe quadratique dont l'ordonnée à l'origine représente B_{P22} . La pente à l'origine nous permettra d'évaluer B_{P12} et le paramètre devant $(1-X)^2$ nous donnera une estimation de B_{P11} de l'argon sans avoir à l'utiliser. Quant à la valeur théorique de B_{P12} , elle est calculée suivant la méthode de Spurling et Masson [3] telle que décrite dans la section (1.8).

2.3 DETERMINATION DE B_R ET C_R

Aux faibles pressions, l'équation 2.7 peut s'écrire:

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} \frac{R.T}{P} = A_R + (B_R - A_R B_P) (P/RT) + \dots \quad (2.12)$$

Le graphique de $(n^2-1/n^2+2)(RT/P)$ en fonction de (P/RT) nous permet de déterminer A_R par l'intercepte à l'origine et $(B_R - A_R B_P)$ par la pente. Cependant, dans ce dernier terme, B_R est petit comparativement à $A_R B_P$ et une incertitude très petite sur $(B_R - A_R B_P)$ peut conduire à une incertitude très importante sur B_R si on voulait le déduire à partir de l'expression (2.12). D'où la nécessité de trouver une autre méthode plus précise pour la détermination de B_R .

2.3.2 PRINCIPE DE LA METHODE DE L'EXPANSION

Cole et ses collaborateurs [12,22,28,29] ont été les premiers à appliquer la méthode de l'expansion cyclique afin de mesurer la constante diélectrique. Pour la mesure directe de B_R , on a adopté la méthode d'expansion modifiée par Buckingham et al [30].

La méthode de Buckingham et al consiste à placer deux cellules identiques en parallèle [voir figure 2.1], une des deux étant remplie de gaz, à une densité (d), alors que l'autre est maintenue sous vide, et à mesurer la capacité totale C_1 . Par la suite, on ouvre la valve entre les deux cellules et on mesure la nouvelle capacité totale C_2 .

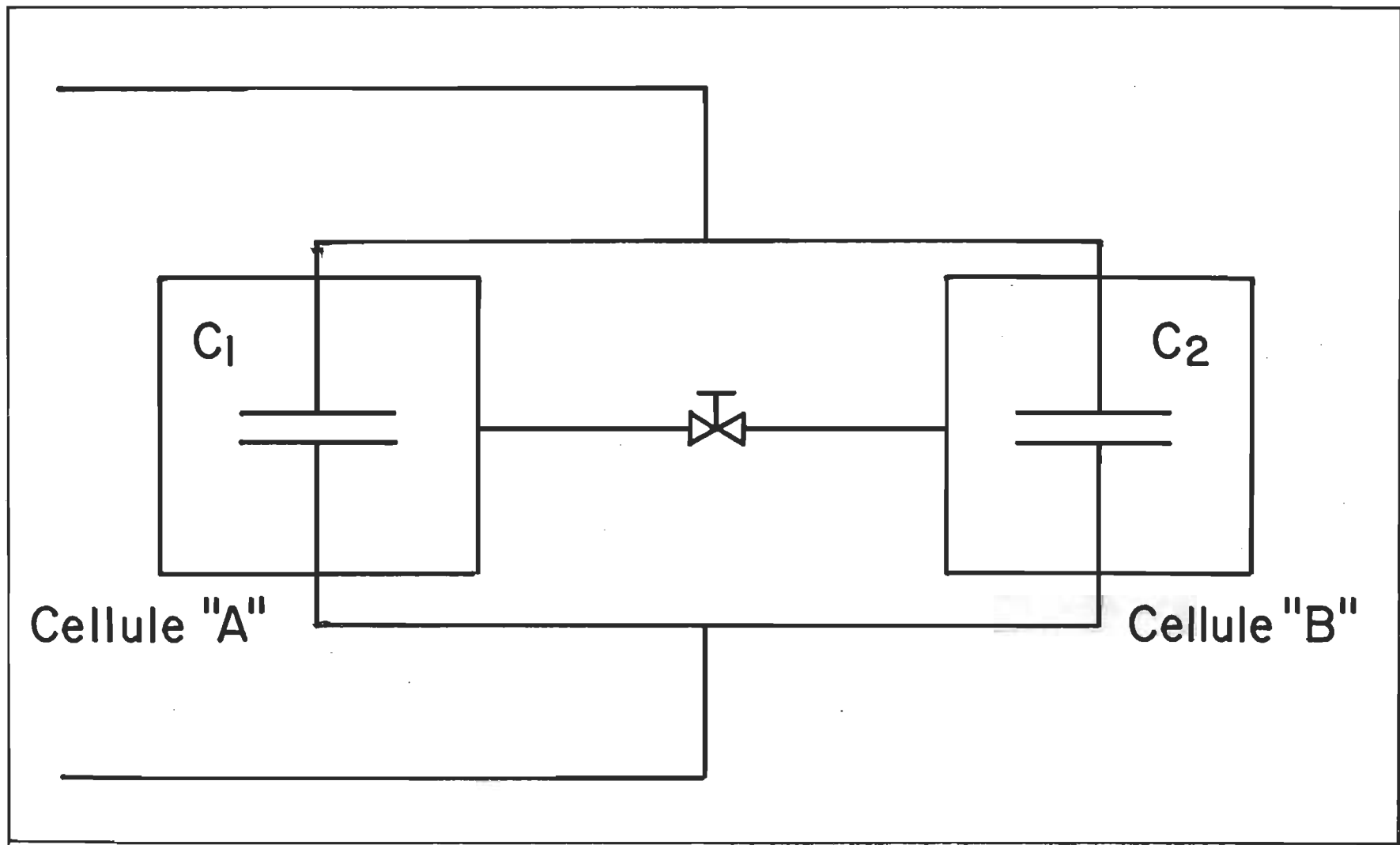


Figure 2.1: Disposition des cellules pour la méthode de l'expansion proposée par Buckingham et al .

Après cette expansion, la densité dans chaque cellule devient égale à $d/2$. La variation de capacité ($C_1 - C_2$) est due aux interactions moléculaires, aux écarts de volumes et de capacitances géométriques des cellules. Pour éliminer ces effets, Buckingham et al proposèrent de faire une deuxième expansion mais à partir de la cellule B. Ainsi, on mesure cette fois-ci la capacité C_3 correspondant au cas où la cellule B est remplie de gaz, à la même densité (d) que précédemment, pendant que l'autre cellule est sous vide. Après l'expansion, on a la capacité C_4 . La somme

$$(C_1 - C_2) + (C_3 - C_4) \quad (2.13)$$

annule complètement les écarts de volumes et de capacitances géométriques des cellules et représente la contribution directe des interactions moléculaires.

2.3.3 METHODE D'EXPANSION OPTIQUE

2.3.3.1 NOTRE ADAPTATION

Ce furent St-Arnaud et Bose [31] qui ont proposé, pour la première fois, de mesurer directement B_R en employant la méthode d'expansion. Ils furent suivis, par la suite, de Buckingham et Graham [32]. La méthode de ces derniers consistait à utiliser le bras d'un interféromètre à polarisation dans lequel ils placèrent en série deux cellules optiques quasi identiques.

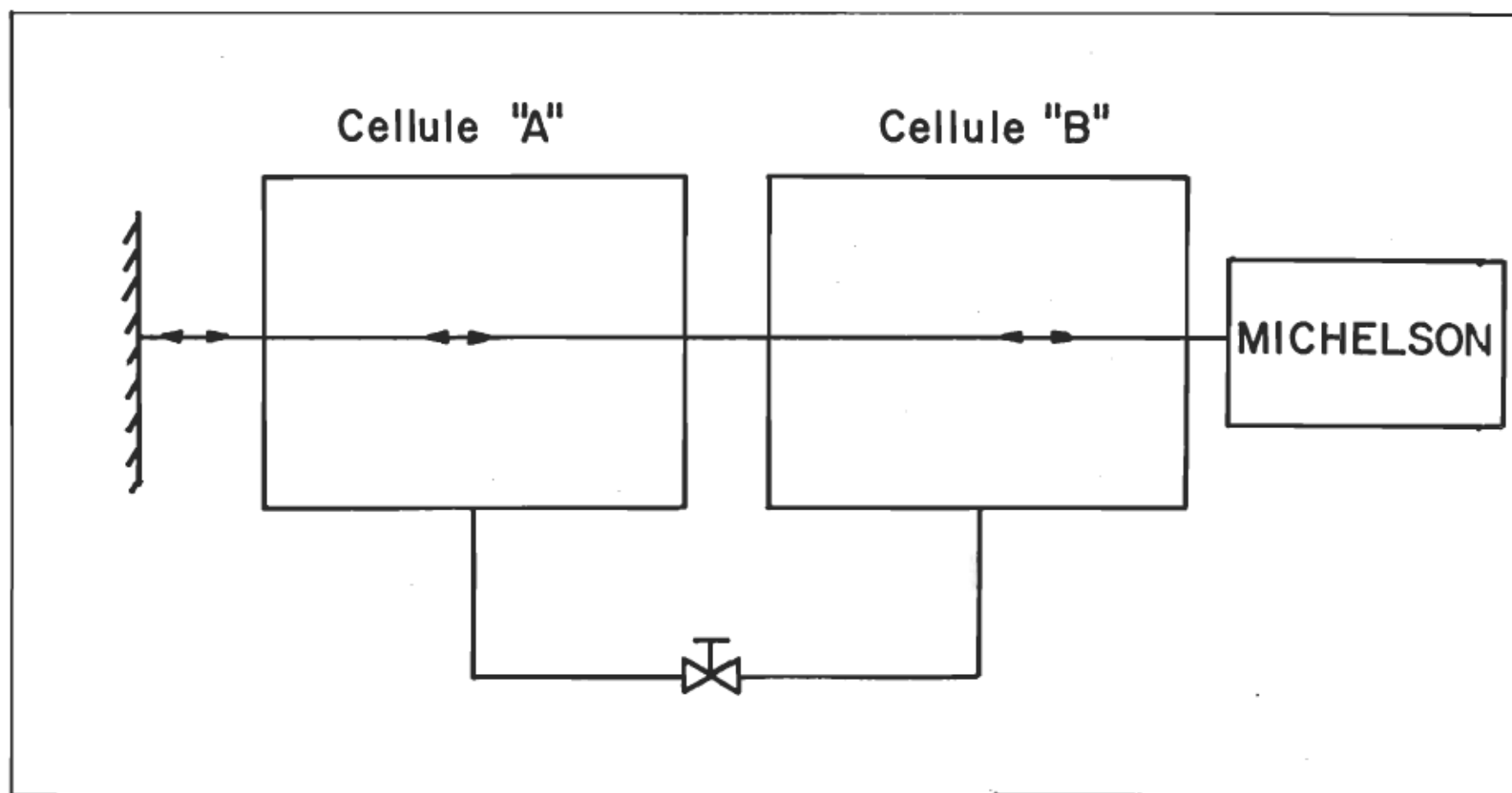


Figure 2.2: Disposition des cellules pour notre méthode dans la mesure directe de B_R .

Le procédé était le même que celui décrit par Buckingham et al sauf qu'au lieu de mesurer la capacité des cellules, Buckingham et Graham ont mesuré plutôt une différence de phase (δ). Finalement, ils ont obtenu par des différences de phase, la relation suivante :

$$(\delta_1 - \delta_2) + (\delta_3 - \delta_4) \quad (2.14)$$

dans laquelle les effets dus aux écarts de volumes et de longueurs ont été éliminés. Ils utilisèrent un interféromètre à polarisation alors que nous utilisons un interféromètre-laser de type Michelson.

L'approche expérimentale de Buckingham et Graham comporte deux restrictions :

i/ Leurs cellules étaient dotées de fenêtres dont les épaisseurs étaient assez faibles (2,5 mm), ce qui limitait la pression maximale (5 atmosphères) de leurs mesures, alors que nous, nous pouvons aller jusqu'à 3300 atmosphères.

ii/ Ils déduisaient la valeur de B_R à partir d'une série de mesures toutes réalisées à la même pression. Cela leur donnait une valeur moyenne alors que nous mesurons l'indice de réfraction à diverses pressions et nous déduisons B_R à partir d'un graphique. Ce procédé nous permet de séparer B_R des autres coefficients alors que Buckingham et Graham ne pouvaient le faire. De plus, il nous est possible de déterminer le troisième coefficient du viriel de l'indice de réfraction (C_R) et par le fait même d'augmenter la précision sur B_R . De plus, par notre méthode, nous n'assignons pas

toutes les interactions comme venant de B_R . Nos résultats expérimentaux sont représentés sous la forme d'un polynôme déduit à partir de la méthode des moindres carrés, nous permettant ainsi d'obtenir B_R par la pente à l'origine.

2.3.3.2 APPROCHE THEORIQUE DE NOTRE METHODE

L'équation modifiée de L-L est à la base de nos calculs théoriques et expérimentaux:

$$L-L = \frac{n^2-1}{n^2+2} \frac{1}{d} = A_R + B_R d + C_R d^2 \quad (2.15)$$

où les différents paramètres ont été définis dans l'introduction.

Si on développe $(n-1)/d$ en fonction de la densité, on obtient:

$$\left(\frac{n-1}{d}\right) = A_n + B_n d + C_n d^2 + \dots \quad (2.16)$$

où A_n , B_n et C_n se nomment respectivement le premier, le deuxième et le troisième coefficient du viriel de réfraction.

Dans le but d'associer les coefficients de réfraction à ceux de l'indice de réfraction, nous modifions cette dernière expression de la façon suivante:

$$n = 1 + (A_n d + B_n d^2 + C_n d^3 + \dots) \quad (2.17)$$

$$n^2 = [1 + (A_n d + B_n d^2 + C_n d^3) + \dots]^2 \quad (2.18)$$

$$\begin{aligned} n^2 - 1 &= 2[A_n d + B_n d^2 + C_n d^3] \\ &+ [A_n d + B_n d^2 + C_n d^3]^2 + \dots \end{aligned} \quad (2.19)$$

$$\begin{aligned} n^2 - 1 &= 2[A_n d + B_n d^2 + C_n d^3] \\ &+ A_n^2 d^2 + 2A_n B_n d^3 \\ &+ (2A_n C_n + B_n^2) d^4 \\ &+ 2B_n C_n d^5 + C_n^2 d^6 + \dots \end{aligned} \quad (2.20)$$

Et en négligeant les termes de puissance supérieure à d^3 , on obtient:

$$\begin{aligned} \left(\frac{n^2 - 1}{d} \right) &= 2A_n + (2B_n + A_n^2) d \\ &+ (2C_n + 2A_n B_n) d^2 + \dots \end{aligned} \quad (2.21)$$

De plus, l'équation (2.15) peut s'écrire:

$$1 - \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) = 1 - (A_n d + B_n d^2 + C_n d^3 + \dots) \quad (2.22)$$

$$\left(\frac{3}{n^2 + 2} \right) = 1 - (A_n d + B_n d^2 + C_n d^3 + \dots) \quad (2.23)$$

et l'inversion de cette dernière donne:

$$\left(\frac{n^2 + 2}{3} \right) = \frac{1}{1 - (A_n d + B_n d^2 + C_n d^3 + \dots)} \quad (2.24)$$

où le terme $(A_R d + B_R d^2 + C_R d^3 + \dots)$ est petit comparativement à l'unité. Ainsi, on peut faire l'approximation suivante:

$$\begin{aligned} \left(\frac{n^2+2}{3} \right) &\approx 1 + (A_R d + B_R d^2 + C_R d^3 + \dots) \\ &+ (A_R d + B_R d^2 + C_R d^3 + \dots)^2 \\ &+ (A_R d + B_R d^2 + C_R d^3 + \dots)^3 + \dots \end{aligned} \quad (2.25)$$

Cette dernière expression réarrangée, on obtient, en négligeant les termes supérieurs à d^3 :

$$\begin{aligned} (n^2-1) \left(\frac{1}{d} \right) &= 3A_R + 3(B_R + A_R^2)d \\ &+ 3(C_R + 2A_R B_R + A_R^3)d^2 + \dots \end{aligned} \quad (2.26)$$

Si nous comparons les équations (2.21) et (2.26) terme à terme, on obtient:

$$2 A_n = 3 A_R \quad (2.27)$$

$$2B_n + A_n^2 = 3B_R + 3A_R^2 \quad (2.28)$$

$$2C_n + 2A_n B_n = 3C_R + 6A_R B_R + 3A_R^3 \quad (2.29)$$

desquelles on peut déduire les relations suivantes:

$$A_R = (2/3) A_n \quad (2.30)$$

$$B_R = (2/3) B_n - (1/9) A_n^2 \quad (2.31)$$

$$C_R = (2/3) C_n - (2/9) A_n B_n - (4/27) A_n^3 \quad (2.32)$$

Etant donné que notre travail consiste surtout à déterminer B_R avec précision, c'est l'expression (2.31) qui doit le plus retenir notre attention. Il nous faudra donc connaître A_n et B_n , c'est-à-dire le premier et le deuxième coefficient du viriel de réfraction. On verra, dans la partie qui suit, le processus expérimental pour la détermination de ces coefficients.

2.3.3.3 APPROCHE EXPERIMENTALE DE NOTRE METHODE

La partie la plus importante de notre montage est constituée de deux cellules A et B (voir la figure 2.2) quasi identiques dont les longueurs sont respectivement L_A et L_B et les volumes sont respectivement V_A et V_B . Pour fins de calcul, nous supposons ces longueurs et ces volumes définis comme suit:

$$L_A = L(1 + \sigma) \quad (2.33)$$

$$L_B = L(1 - \sigma) \quad (2.34)$$

$$\text{avec} \quad (L_A + L_B)/2 = L \quad (2.35)$$

où σ est considéré petit comparativement à l'unité.

De la même manière, nous définissons les volumes des cellules A et B comme:

$$V_A = V(1 + \delta) \quad (2.36)$$

$$V_B = V(1 - \delta) \quad (2.37)$$

avec $(V_A + V_B)/2 = V$ (2.38)

où δ est considéré petit comparativement à l'unité.

2.3.3.3.1 EXPANSION DU GAZ DE LA CELLULE A VERS LA CELLULE B

La cellule A est initialement remplie de gaz à pression correspondant à une densité (d_1) et un indice de réfraction (n_1) pendant que l'autre cellule est maintenue sous vide. Nous pouvons écrire à l'équilibre thermodynamique:

$$n_1 - 1 = A_n d_1 + B_n d_1^2 + C_n d_1^3 + \dots \quad (2.39)$$

Si nous faisons maintenant l'expansion du gaz de la cellule A vers la cellule B, la densité dans chacune des deux cellules devient $d_1/2$ correspondant à un nouvel indice de réfraction n_{12} du gaz contenu dans les deux cellules, lequel pourra s'exprimer:

$$n_{12} - 1 = A_n (d_1/2) + B_n (d_1/2)^2 + C_n (d_1/2)^3 \quad (2.40)$$

Or, la densité d représente le nombre de molécules par unité de volume. D'où

$$d_1 = (N/V_A) = N/[V(1+\delta)] \approx [N(1-\delta+\dots)]/V \quad (2.41)$$

$$\begin{aligned} d_1^2 &= (N/V_A)^2 = N^2/[V(1+\delta)]^2 \\ &\approx (N/V)^2 (1-2\delta+\dots) \end{aligned} \quad (2.42)$$

où l'on a négligé les termes supérieurs à δ .

D'autre part, dans un Michelson conventionnel, l'indice de réfraction n est donné par :

$$n - 1 = K \lambda / 2L \quad (2.43)$$

où K est le nombre de franges comptées, en multiples de λ , pour un passage aller-retour du faisceau dans une cellule de longueur L . Dans notre cas, l'interféromètre-laser compte plutôt les franges en multiple de $\lambda/4$ pour un passage aller-retour et λ est la longueur d'onde, dans le vide, du laser He-Ne ($\lambda = 632,899 \text{ nm}$). Ainsi, pour notre système interférentiel, l'équation (2.43) s'écrira :

$$n - 1 = K \lambda / 4L \quad (2.44)$$

Ainsi, l'indice de réfraction (n_1) du gaz contenu dans la cellule A pourra s'écrire, d'après les relations (2.33), (2.41) et (2.44) :

$$\begin{aligned} (n_1 - 1) &= K_1 \lambda / 4L (1 + \sigma) \\ &= A_n (N/V) (1 - \delta) + B_n (N/V)^2 (1 - 2\delta) \\ &\quad + C_n (N/V)^3 (1 - 3\delta) + \dots \end{aligned} \quad (2.45)$$

$$\begin{aligned} (n_1 - 1) (1 + \sigma) &= K_1 \lambda / 4L \\ &= A_n (N/V) (1 - \delta) (1 + \sigma) \\ &\quad + B_n (N/V)^2 (1 - 2\delta) (1 + \sigma) \\ &\quad + C_n (N/V)^3 (1 - 3\delta) (1 + \sigma) + \dots \end{aligned} \quad (2.46)$$

Après le passage du gaz de la cellule A vers la cellule B, l'indice de réfraction deviendra:

$$\begin{aligned}
 (n_{12} - 1) &= K_{12} \lambda^4 (L_A + L_B) \\
 &= A_n d_{12} + B_n d_{12}^2 + C_n d_{12}^3 + \dots \\
 &= (1/2) (K_{12} \lambda^4 L) = A_n (N/2V) + B_n (N/2V)^2 \\
 &\quad + C_n (N/2V)^3 + \dots
 \end{aligned} \tag{2.47}$$

Puisque nous sommes intéressés par la variation de l'indice de réfraction lors du passage du gaz d'une cellule à l'autre, posons

$$D_A = (n_1 - 1)(1 + \sigma) - 2(n_{12} - 1) \tag{2.48}$$

Si nous introduisons les équations (2.46) et (2.47) dans cette dernière on obtient:

$$\begin{aligned}
 D_A &= A_n (N/V) (\sigma - \delta) + (B_n/2) (N/V)^2 [1 + 2(\sigma - 2\delta)] \\
 &\quad + (C_n/4) (N/V)^3 [3 + 4(\sigma - 3\delta)] + \dots
 \end{aligned} \tag{2.49}$$

Or, on a déjà vu que $(N/V) \approx (1 + \delta)d_1$. Donc, on obtient:

$$\begin{aligned}
 D_A &= A_n (\sigma - \delta) (1 + \delta) d_1 \\
 &\quad + (B_n/2) (1 + \delta)^2 [1 + 2(\sigma - 2\delta)] d_1^2 \\
 &\quad + (C_n/4) (1 + \delta)^3 [3 + 4(\sigma - 3\delta)] d_1^3 + \dots
 \end{aligned} \tag{2.50}$$

Si nous développons cette dernière équation en

négligeant les termes d'ordre supérieur à δ , on obtient:

$$D_n = A_n(\sigma - \delta)d_1 + (B_n/2)[1+2(\sigma - \delta)]d_1^2 + (C_n/4)[3+(4\sigma - 3\delta)]d_1^3 + \dots \quad (2.51)$$

L'équation (2.39) peut être réécrite de la façon suivante:

$$(n_1 - 1)/A_n = d_1 + (B_n/A_n)d_1^2 + (C_n/A_n)d_1^3 \quad (2.52)$$

de laquelle on peut tirer d_1 pour obtenir:

$$d_1 = (n_1 - 1)/A_n - (B_n/A_n)d_1^2 - (C_n/A_n)d_1^3 \quad (2.53)$$

Si maintenant on néglige, dans l'équation (2.52), les termes d'ordre supérieur à d , l'équation (2.53) transformée, suite à deux approximations nous permet d'obtenir:

$$d_1 \approx (n_1 - 1)/A_n - (B_n/A_n)[(n_1 - 1)/A_n]^2 + \dots \quad (2.54)$$

Et la combinaison de cette dernière avec l'équation (2.51) nous donnera:

$$\begin{aligned} D_n = & A_n(\sigma - \delta) \{ (n_1 - 1)/A_n - (B_n/A_n)[(n_1 - 1)/A_n]^2 \} \\ & + (B_n/2)[1+2(\sigma - \delta)] \{ (n_1 - 1)/A_n - (B_n/A_n)[(n_1 - 1)/A_n]^2 \}^2 \\ & + (C_n/4)[3+(4\sigma - 3\delta)] \{ (n_1 - 1)/A_n - (B_n/A_n)[(n_1 - 1)/A_n]^2 \}^3 \end{aligned} \quad (2.55)$$

Si on néglige les termes d'ordre supérieur à $(n_1-1)^3$, on obtient:

$$\begin{aligned}
 D_A = & (n_1-1)(\sigma-\delta) - [2(\sigma-\delta)B_n/2A_n^2](n_1-1)^2 \\
 & + (B_n/2A_n^2)(n_1-1)^2 + [2(\sigma-\delta)B_n/2A_n^2](n_1-1)^2 \\
 & - (B_n^2/A_n^4)(n_1-1)^3 - (2B_n^2/A_n^4)(\sigma-\delta)(n_1-1)^3 \\
 & + (3C_n/4A_n^3)(n_1-1)^3 + (C_n/4A_n^3)(4\sigma-3\delta)(n_1-1)^3 \\
 & + \dots
 \end{aligned} \tag{2.56}$$

D'où l'on obtient finalement:

$$\begin{aligned}
 D_A/(n_1-1) = & (\sigma-\delta) + (B_n/2A_n^2)(n_1-1) \\
 & + \{(C_n/4A_n^3)[3+(4\sigma-3\delta)] \\
 & - (B_n^2/A_n^4)[1+2(\sigma-\delta)]\}(n_1-1)^2 \\
 & + \dots
 \end{aligned} \tag{2.57}$$

En procédant de la même manière avec les équations pour l'entrée du gaz dans la cellule B ainsi qu'avec celles pour le passage du gaz de la cellule B vers la cellule A, où l'indice de réfraction d'entrée sera remplacé par n_2 et celui du passage par n_{21} dans toutes les relations qui précèdent, on obtiendra une équation similaire à (2.57) dans laquelle l'intercepte à l'origine sera égale en module mais opposé en signe à celui de cette dernière:

$$\begin{aligned}
D_B/(n_2-1) &= (\delta-\sigma) + (B_n/2A_n^2)(n_2-1) \\
&+ \{(C_n/4A_n^3)[3+(3\delta-4\sigma)] \\
&- (B_n^2/A_n^4)[1+2(\delta-\sigma)]\}(n_2-1)^2 \\
&+ \dots
\end{aligned} \tag{2.58}$$

Si nous faisons la sommation, membre à membre, des équations (2.57) et (2.58), on éliminera tous les effets dus aux écarts de volume et de longueur des cellules puisque les passages du gaz se font dans des sens opposés. On obtient alors:

$$\begin{aligned}
D_A/(n_1-1) + D_B/(n_2-1) &= (B_n/2A_n^2) [(n_1-1)+(n_2-1)] \\
&+ \{(C_n/4A_n^3)[3+(4\sigma-3\delta)] \\
&- (B_n^2/A_n^4)[1+2(\sigma-\delta)]\} (n_1-1)^2 \\
&+ \{(C_n/4A_n^3)[3+(3\delta-4\sigma)] \\
&- (B_n^2/A_n^4)[1+2(\delta-\sigma)]\} (n_2-1)^2 \\
&+ \dots
\end{aligned} \tag{2.59}$$

Etant donné qu'en pratique on choisit la même pression, c'est-à-dire la même densité, pour mesurer l'indice de réfraction avant chacune des deux expansions, on pourra supposer $n_1 \approx n_2$ ou alors $n_1-1 \approx n_2-1$. Ainsi, cette dernière équation deviendra:

$$\begin{aligned}
D_A/(n_1-1) + D_B/(n_2-1) &= (B_n/2A_n^2) [(n_1-1)+(n_2-1)] \\
&+ [(3C_n/4A_n^3)-(B_n^2/A_n^4)] \\
&\cdot [(n_1-1)^2 + (n_2-1)^2] \\
&+ \dots
\end{aligned} \tag{2.60}$$

Puisque l'on a supposé que $n_1-1 \approx n_2-1$, alors on peut écrire:

$$\begin{aligned}
2(n_1-1)(n_2-1) &= (n_1-1)(n_2-1) + (n_1-1)(n_2-1) \\
&\approx (n_1-1)(n_1-1) + (n_2-1)(n_2-1) \\
&\approx (n_1-1)^2 + (n_1-1)^2
\end{aligned} \tag{2.61}$$

or

$$[(n_1-1)+(n_2-1)]^2 = (n_1-1)^2 + (n_2-1)^2 + 2(n_1-1)(n_2-1) \tag{2.62}$$

L'approximation (2.61) combinée avec (2.62), nous permet d'écrire:

$$[(n_1-1)+(n_2-1)]^2 \approx 2 [(n_1-1)^2 + (n_2-1)^2] \tag{2.63}$$

Ainsi, l'équation (2.60) à l'aide de l'expression (2.63) deviendra:

$$\begin{aligned}
D_A/(n_1-1) + D_B/(n_2-1) &= (B_n/2A_n^2) [(n_1-1)+(n_2-1)] \\
&+ \frac{1}{2} [(3C_n/4A_n^3)-(B_n^2/A_n^4)] \\
&\cdot [(n_1-1) + (n_2-1)]^2 + \dots
\end{aligned} \tag{2.64}$$

Finalement, on obtient une équation représentant un polynôme dans lequel il n'existe plus de termes en σ et δ . On

constate donc que nous avons éliminé tous les effets dus aux variations de volume et de longueur des cellules. Le premier coefficient (pente à l'origine) de cette équation nous permet de déterminer le coefficient B_R en utilisant les relations

$$B_R = (2/3)B_n - (1/9)A_n^2$$

et

(2.65)

$$A_R = (2/3) A_n$$

où A_n est déduit directement de la mesure de A_R à basse pression suivant la méthode décrite au début de ce chapitre dans la section 2.1.

Par contre, la dérivée seconde nous permettra de déterminer le coefficient C_R en utilisant la relation

$$C_R = (2/3)C_n - (2/9)A_nB_n - (4/27)A_n^3 \quad (2.66)$$

CHAPITRE III

EQUIPEMENT EXPERIMENTAL

3.1 DESCRIPTION DU MONTAGE

Notre montage est composé de deux parties: les cellules optiques à haute pression et l'interféromètre-laser. La figure (3.1) nous décrit globalement le montage.

Les deux cellules optiques identiques A et B, sont disposées en série de telle façon que les quatres fenêtres en saphir (C) sont sur un même axe optique. Ces cellules sont reliées à deux chambres à compensation (D) qui elles-mêmes sont reliées entre elles. Elles ont été placées pour faciliter l'expansion du gaz d'une cellule à l'autre. Et l'ensemble des cellules et chambres est immergé dans une enceinte (E) à température contrôlée. Le laser émet un faisceau lumineux qui traverse ces quatres fenêtres avant de se réfléchir sur un réflecteur (F) à prisme trilatéral (cube corner) et revenir sur le même axe mais en sens opposé. Une deuxième enceinte (G) à température contrôlée, contenant l'interféromètre de Michelson, est placée entre le laser et les cellules. Le laser est lié à une table (H) mobile avec plusieurs degrés de liberté pour

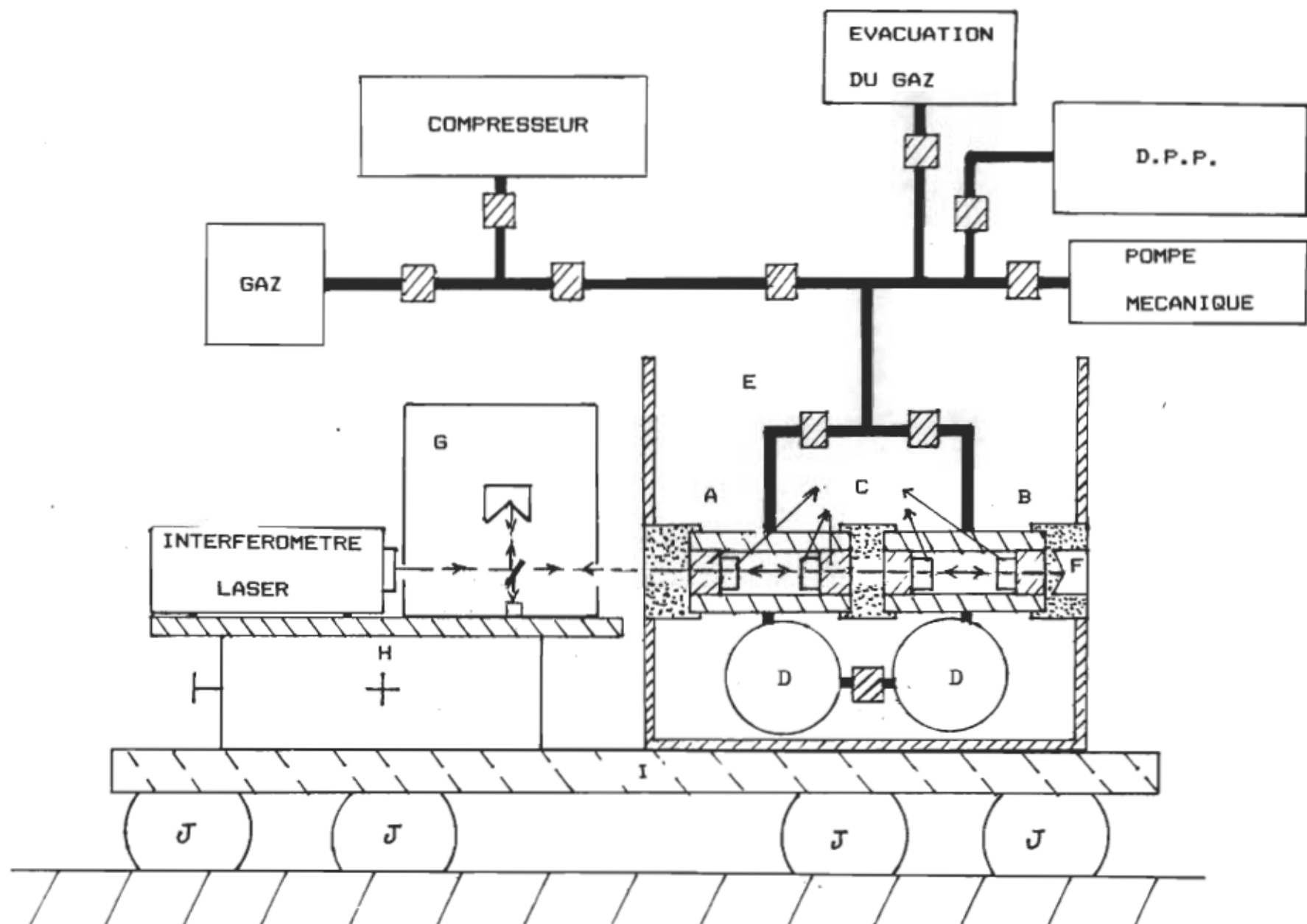


FIGURE 3.1 : Notre montage pour la mesure des coefficients
du viriel de l'indice de réfraction.

faciliter l'alignement du faisceau. Tous les éléments du montage que l'on vient de citer sont fixés sur une table de granit (I) afin d'éviter tout déplacement d'une pièce du montage par rapport à une autre. Enfin, la table de granit repose elle-même sur quatre chambres à air (J) pour réduire au minimum les vibrations. Des joints disposés entre les cellules ainsi qu'entre les cellules et les parois de l'enceinte (D) permettent au faisceau lumineux de ne pas être en contact avec le liquide contenu dans cette enceinte et assurent une parfaite étanchéité. Une pompe mécanique est utilisée pour faire le vide dans le montage et un compresseur hydraulique nous permet d'atteindre des pressions supérieures à celle du cylindre de gaz. Finalement, un détecteur précis de pression (D.P.P.), déjà calibré, nous permet de déterminer le coefficient A_R en mesurant avec précision la pression inférieure $2,068 \cdot 10^{-3}$ kPa. Ce même appareil peut être utilisé pour vérifier la qualité du vide dans le montage.

3.2 DESCRIPTION DES ELEMENTS DU MONTAGE

3.2.1 LES CELLULES OPTIQUES

3.2.1.1 CONCEPTION ET LONGUEUR DES CELLULES

Ces cellules, dont les dimensions sont indiquées sur la figure (3.2), ont été construites par American Instruments Company (Aminco) avec un acier inoxydable de type 17-4 PH.

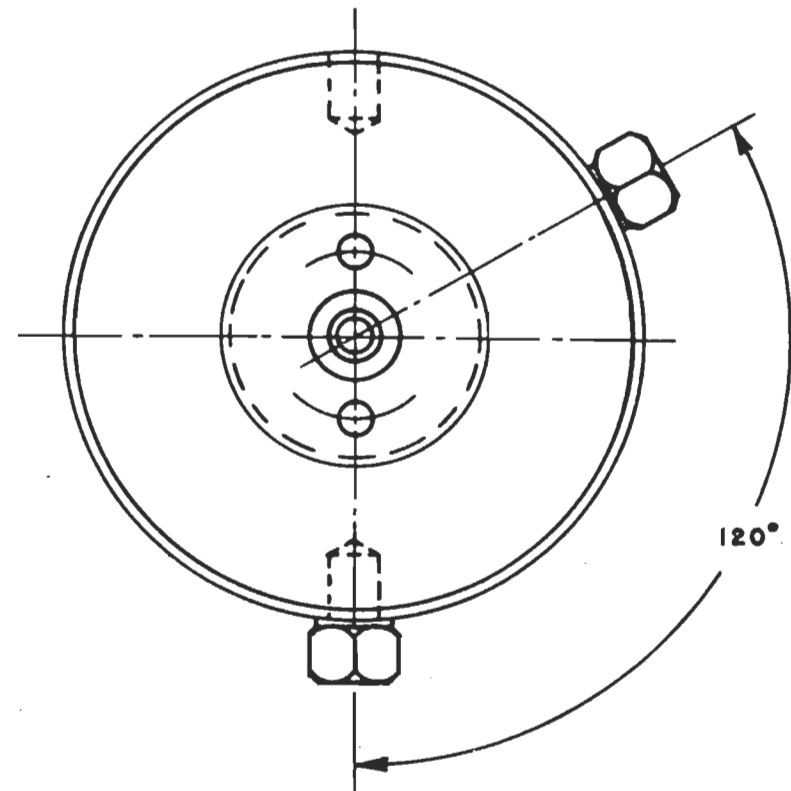
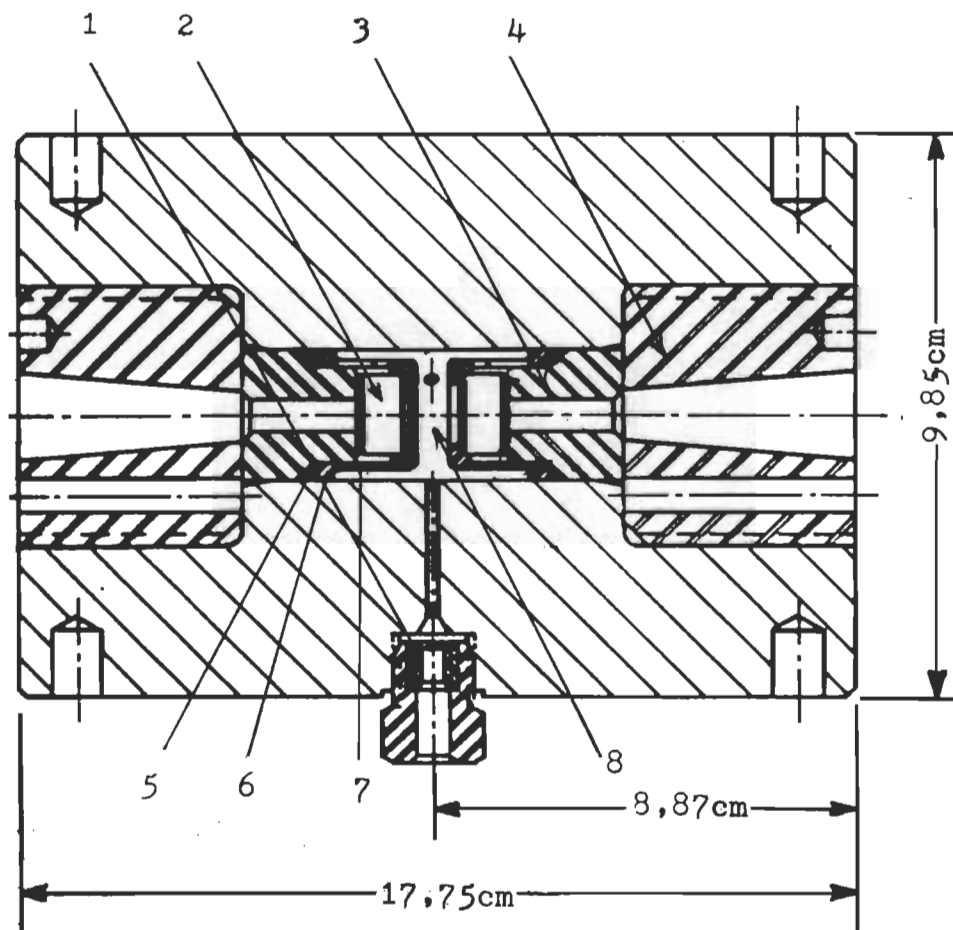


FIGURE 3.2 : Coupe transversale et vue du bout d'une cellule.

De part et d'autre de chaque cellule un boulon (1) maintient fermement la ligne d'entrée et de sortie du gaz. Les quatre fenêtres (2) identiques ont été fabriquées en saphir (Al_2O_3) et chacune est collée à un support (3) sur lequel vient s'appuyer un boulon (4) filté exactement au diamètre interne de la cellule permettant ainsi aux fenêtres de rester fixes sous l'effet de la pression. Un joint en 'viton' (5), placé entre la bague d'acier (6) et un protège fenêtre interne d'acier (7), assure l'étanchéité des cellules aussi bien sous vide qu'à haute pression. Un espaceur en acier (8) a été placé à l'intérieur de chaque cellule pour réduire leur volume interne et éviter que les fenêtres ne bougent sous l'effet du vide. L'extrémité de chaque cellule est percée au centre pour permettre au faisceau incident et réfléchi de passer. Les deux cellules ont été fabriquées pour une pression maximale de $3,447 \cdot 10^5$ kPa.

Nous avons mesuré la longueur de chaque cellule à la température de la pièce et à la pression atmosphérique grâce à une jauge en acier inoxydable constituée de deux pièces, A et B, dont l'une entre dans l'autre telle que présentée par la coupe transversale de la figure (3.3).

Pour réaliser la mesure de la longueur de chaque cellule, nous commençons par démonter un des deux boulons filtés en gardant la cellule fixée horizontalement. Nous insérons la jauge dans la cellule en prenant la précaution d'introduire d'abord la partie A. La partie B dépasse

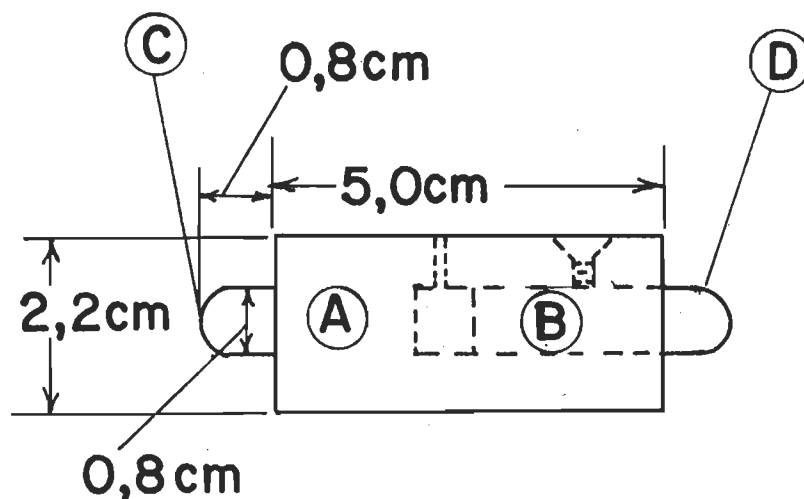


FIGURE 3.3 : Coupe transversale de la jauge pour la mesure de longueur des cellules.

légèrement la longueur de la cellule. Nous reboulonnons le bouchon tout doucement sans trop bouger la cellule. Au bout d'une quinzaine de minutes, le temps que toutes les pièces soient à la même température, nous retirons le même bouchon et nous sortons la jauge avec précaution. A l'aide d'un micromètre gradué au 0,0002 cm, nous mesurons la distance entre les deux bouts C et D. Nous répétons cette opération une dizaine de fois pour chaque cellule et nous prenons la moyenne. Ainsi, nous avons obtenu pour les cellules A et B les longueurs moyennes suivantes:

$$L_A = 6,0300 \pm 0,0005 \text{ cm.}$$

et

$$L_B = 6,0494 \pm 0,0008 \text{ cm.}$$

à la température de référence de $21,1 \pm 0,1$ °C. Ces mesures sont en accord, dans les limites d'incertitude, avec celles faites par Aminco.

3.2.1.2 DEFORMATIONS MECANIKES ET THERMIQUES

La théorie classique des plaques minces [33] peut être appliquée à condition que le rapport épaisseur/diamètre soit inférieur ou égal à 0,1. Or, dans notre cas, les fenêtres ont une épaisseur de $0,9620 \pm 0,0005$ cm et un diamètre de $1,5340 \pm 0,0005$ cm donnant un rapport de 0,6, supérieur à la limite requise. Donc, il est bien évident que nous ne pouvons pas appliquer la théorie classique. Une autre théorie, celle de Roark [33a] suppose plutôt un rapport maximum de 0,25. Néanmoins, il reste que la meilleure façon d'estimer cette déformation serait un procédé expérimental. Cependant, étant donné que notre pression maximale de travail était inférieure à $2,068 \cdot 10^4$ kPa et qu'à cette pression la déformation mécanique théorique est plus petite que l'incertitude admise sur la longueur des cellules, celle-ci n'aura pas d'influence sur les calculs.

La déformation thermique concerne essentiellement la dilatation thermique de la cellule et des fenêtres. Ces dilatations modifient le chemin optique parcouru par le faisceau lumineux émis par le laser. Comme les mesures des dimensions des cellules et des fenêtres ont été faites à la température de la pièce, soit $21,1 \pm 0,1$ °C, nous utiliserons cette dernière comme température de référence. Durant toutes

nos mesures le montage a été maintenu à la température de $29,85 \pm 0,01$ °C. Le coefficient de dilatation de l'acier inoxydable 17-4-PH est de $1,66 \cdot 10^{-5}$ cm/cm-°C, et celui du saphir de $6,66 \cdot 10^{-6}$ cm/cm-°C et nous utilisons pour le calcul de l'élongation totale D_T de chaque cellule la formule suivante

$$D_T = D_C - 2D_F \quad (3.1)$$

dans laquelle D_C et D_F représentent respectivement la dilatation de la cellule et la dilatation de la fenêtre. Ceci fait, on obtient pour la cellule A une élongation totale de $7,288 \cdot 10^{-4}$ cm et pour la cellule B une élongation totale de $7,315 \cdot 10^{-4}$ cm. Ainsi, les longueurs des deux cellules, à la température du montage, deviennent:

$$L_A = 6,0307 \pm 0,0005 \text{ cm.}$$

et

$$L_B = 6,0501 \pm 0,0008 \text{ cm.}$$

3.2.2 CHAMBRES A COMPENSATION

3.2.2.1 CONSTRUCTION

Chaque chambre à compensation est un cylindre en acier inoxydable (série 316) de 33,0 cm de hauteur et 15,9 cm de diamètre externe avec une paroi de 4,1 cm d'épaisseur le long du cylindre et de 5,1 cm d'épaisseur à la base. Le long du

corps de la chambre on retrouve un orifice situé à mi-hauteur, indiqué par 'sortie' sur la figure (3.4), permettant le passage du gaz de cette chambre, vers l'autre avec laquelle elle est placée en série. La partie supérieure de chaque chambre est encavée d'une rigole de 1,1 cm de profondeur dans laquelle on place un joint en 'viton' afin de fermer hermétiquement la chambre avec un couvercle muni de douze boulons disposés symétriquement comme le montre la figure (3.4). Un orifice, situé au centre du couvercle, sert à l'entrée et à l'évacuation du gaz. Cet orifice est relié à celui que l'on retrouve sur le corps de chaque cellule par un tuyau fermement fixé de façon à être étanche à haute pression. Ces chambres ont été construites pour supporter une pression maximum de $1,379 \cdot 10^4$ kPa. Les deux chambres de compensation sont identiques. Nous avons inséré dans chaque chambre une masse cylindrique ayant les dimensions internes de la chambre afin de réduire de moitié le volume interne de cette dernière. Nous avons en même temps assuré une plus grande stabilité du faisceau laser, rendant ainsi l'entrée et l'expansion du gaz plus rapides.

3.2.2.2 UTILISATION

Ces deux chambres ont été construites pour être ajoutées au montage dans le but de faciliter le passage du gaz d'une cellule à l'autre, surtout à haute pression. Chaque chambre est reliée à une cellule optique de façon à ce que le gaz sous pression

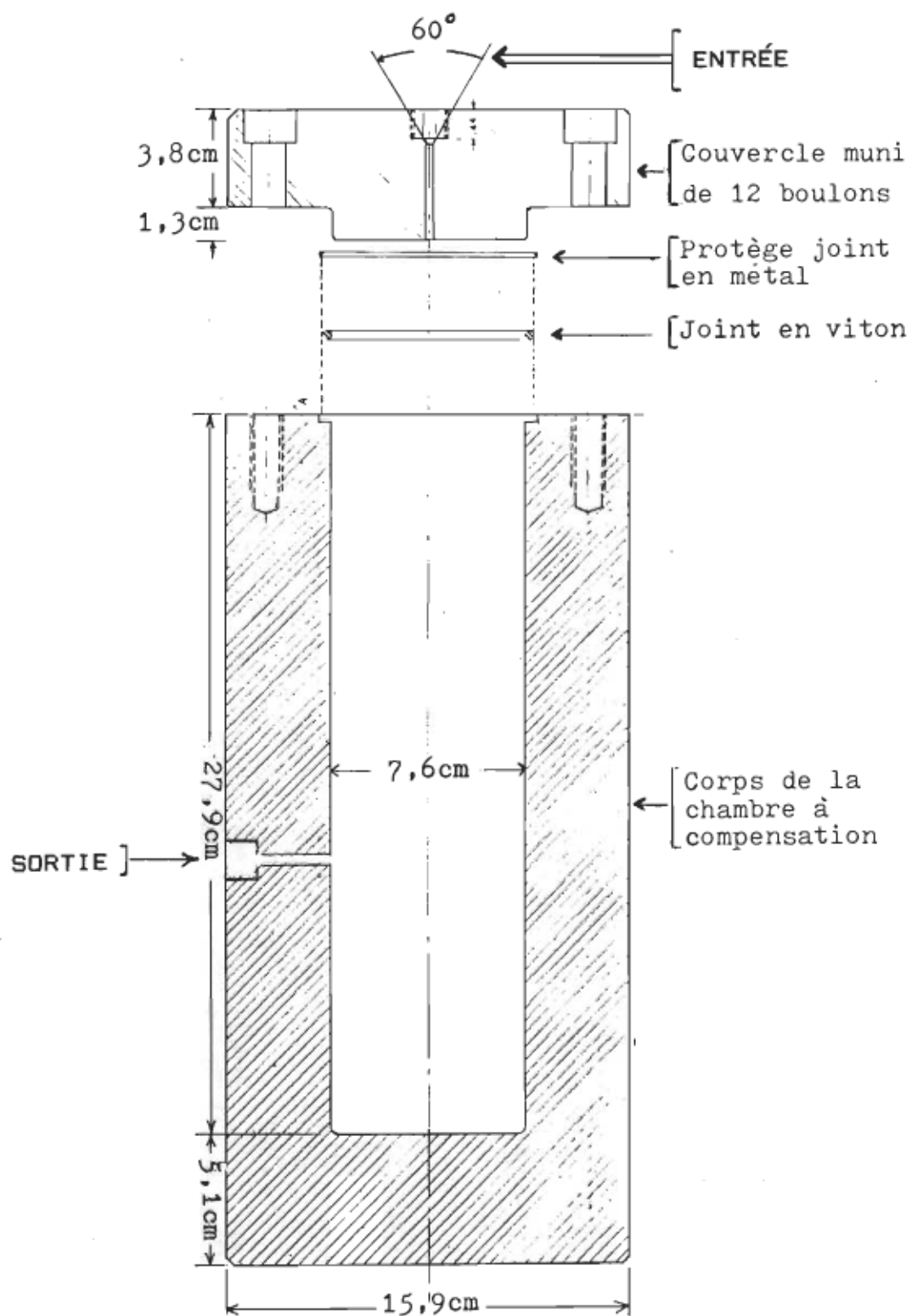


Figure 3.4 : Coupe transversale d'une chambre à compensation.

rentre ou sorte par la chambre avant d'arriver ou de s'évacuer de la cellule. Ce procédé diminue la perturbation du faisceau dans les cellules optiques et permet ainsi d'augmenter la vitesse d'entrée ou de sortie du gaz. De plus, le volume des chambres est beaucoup plus grand que celui des cellules optiques (≈ 50 fois) pour permettre une répartition uniforme du gaz dans les cellules au moment de son entrée. Ces deux chambres sont reliées entre elles par un ensemble de deux valves unidirectionnelles de SNO-TRIK pouvant supporter des pressions de 3000 atmosphères. Chaque valve permet un meilleur contrôle du passage du gaz dans une direction préférentielle. Ainsi, l'une servira pour le passage du gaz de la cellule A vers la cellule B et l'autre pour le sens inverse. Avant chaque passage, une partie du système, constituée par une cellule et une chambre, sera remplie de gaz à une certaine pression pendant que l'autre partie symétrique est maintenue sous vide. Lorsque l'expansion commence, le gaz passe dans un gros volume, celui de la chambre, avant de rentrer dans la cellule. Pour les mêmes raisons qu'on vient de citer, le faisceau n'est pas très perturbé et le passage peut se faire en veillant toujours à ne pas trop ouvrir la valve de passage et à la refermer si l'on constate que le compte change trop vite. Ainsi, on peut conserver une bonne stabilité du faisceau.

3.2.3 CAPTEURS DE PRESSION

Chaque cellule est munie d'un capteur de pression (modèle AB) de la compagnie Data Instruments. Ce système est

composé d'un capteur de pression AB, d'une source de tension stable dc et d'un voltmètre.

Il est excité par la source de tension stable préalablement réglée à 5 volts. Toute variation de la pression (densité) dans les cellules est transformée en un signal électrique se manifestant par une variation du nombre de millivolts sur le voltmètre. Le capteur de pression a été calibré pour correspondre à la sortie (sur le voltmètre) à une échelle maximale de $100 \pm 1\%$ mV avec exactement une excitation de 5 volts. Le capteur de pression nous a servi, dans notre cas, à faciliter surtout l'expansion du gaz d'une cellule à l'autre. De plus, il nous donne une idée de la qualité du vide dans notre système et peut même servir à confirmer la présence d'une fuite.

3.2.4 ENCEINTE DES CELLULES

L'enceinte des cellules est un bain de forme parallélipipédique de 53,2 cm de longueur, de 49,4 cm de largeur et de 60,7 cm de profondeur. Sa partie supérieure est ouverte dans le but de permettre le passage de l'agitateur, de l'élément chauffant, des sondes du contrôleur de température et du thermomètre, des tubes d'entrée et de sortie du gaz. Le bain possède, de chaque côté, deux orifices symétriques de 8,0 cm de diamètre dans le but de laisser passer le faisceau du laser et de permettre aussi aux cellules, par l'intermédiaire

des joints, de rester solidaire à l'enceinte. Les cellules sont disposées sur un support en forme de V fixé à la base interne de l'enceinte et alignées avec précision de façon à ce que les cellules soient exactement au même niveau, permettant ainsi d'avoir un alignement optimum des fenêtres sur un même axe. Ce support est formé de quatre plaques parallèles et équidistantes entre elles disposées le long des cellules dont la forme supérieure s'adapte à la forme externe des cellules. Le bain, le support des cellules et la table mobile sur laquelle est placé le laser furent fabriqués à l'atelier mécanique de l'Université du Québec à Trois-Rivières.

Pour permettre au faisceau de passer au travers des cellules sans entrer en contact avec le liquide contenu dans le bain, trois joints étanches ont été construits dont l'un se situe entre la première cellule et le couvercle vissé dans l'orifice de l'enceinte du côté du laser alors que le deuxième est placé entre les deux cellules. Enfin, le troisième est disposé entre la deuxième cellule et l'orifice de l'enceinte du côté du réflecteur. Ce dernier est vissé directement au centre du dernier joint. Des rondelles en 'buna-N' se situant entre ces différentes pièces assurent l'étanchéité requise. L'enceinte est fixée à la table de granit.

3.2.5 TABLE DE GRANIT

La table de granit a une forme rectangulaire de 122,0 cm et 61,0 cm avec une épaisseur de 5,0 cm et reposant sur quatre chambres à air. Elle sert de support fixe à l'enceinte et au support de l'interféromètre-laser pour éviter toute mobilité entre ces pièces. La présence des chambres à air a pour objectif d'atténuer au maximum les vibrations qui peuvent influencer le système interférentiel et, par le fait même, le compte des franges.

3.2.6 INTERFEROMETRE-LASER

Nous avons utilisé pour la mesure de l'indice de réfraction du gaz un système interféromètre-laser modèle 5501A de Hewlett-Packard qui se compose essentiellement de deux parties principales: un laser et un interféromètre de Michelson.

3.2.6.1 DESCRIPTION DU LASER

Ce laser (HP-5501A) est constitué d'une cavité contenant un mélange hélium-néon de telle sorte qu'il puisse émettre une lumière cohérente dans le visible. Pour réduire au minimum l'influence de la turbulence atmosphérique sur le faisceau, il y a combinaison de deux signaux optiques de fréquences légèrement différentes (1.8MHz). Une séparation,

par effet Zeeman, de la ligne spectrale principale permet d'obtenir deux fréquences f_1 et f_2 de polarisations circulaires opposées. Ainsi, c'est un signal composé des deux fréquences f_1 et f_2 de polarisations circulaires inverses qui se présente à l'entrée de l'interféromètre (voir figure 3.5).

3.2.6.2 DESCRIPTION DE L'INTERFEROMETRE

Nous avons utilisé un interféromètre du type Michelson. La différence de chemin optique est produite soit par le déplacement d'un des miroirs, soit par la variation de la densité du milieu dans un des bras du Michelson. Si l'on connaît la longueur d'onde principale (λ) et le nombre de franges (K), alors on pourra déterminer le déplacement du miroir, soit $\Delta = 2K\lambda$, ou alors la variation de l'indice de réfraction (n) du milieu, c'est-à-dire:

$$n - 1 = (K \lambda / 2L) \quad (3.2)$$

Une photodétectrice (HP-10714A) a été placée à la sortie du Michelson pour transformer le signal lumineux en signal électronique. Finalement, un compteur électronique (HP-5505A) enregistre le nombre de franges qui défilent et donne un affichage numérique. En pratique, l'interféromètre classique doit subir trois améliorations afin qu'il soit utilisé efficacement. La première modification porte sur les miroirs qu'il faudra remplacer par des réflecteurs à prisme trilatéral (Cube corner). Ces derniers produisent un faisceau réfléchi qui

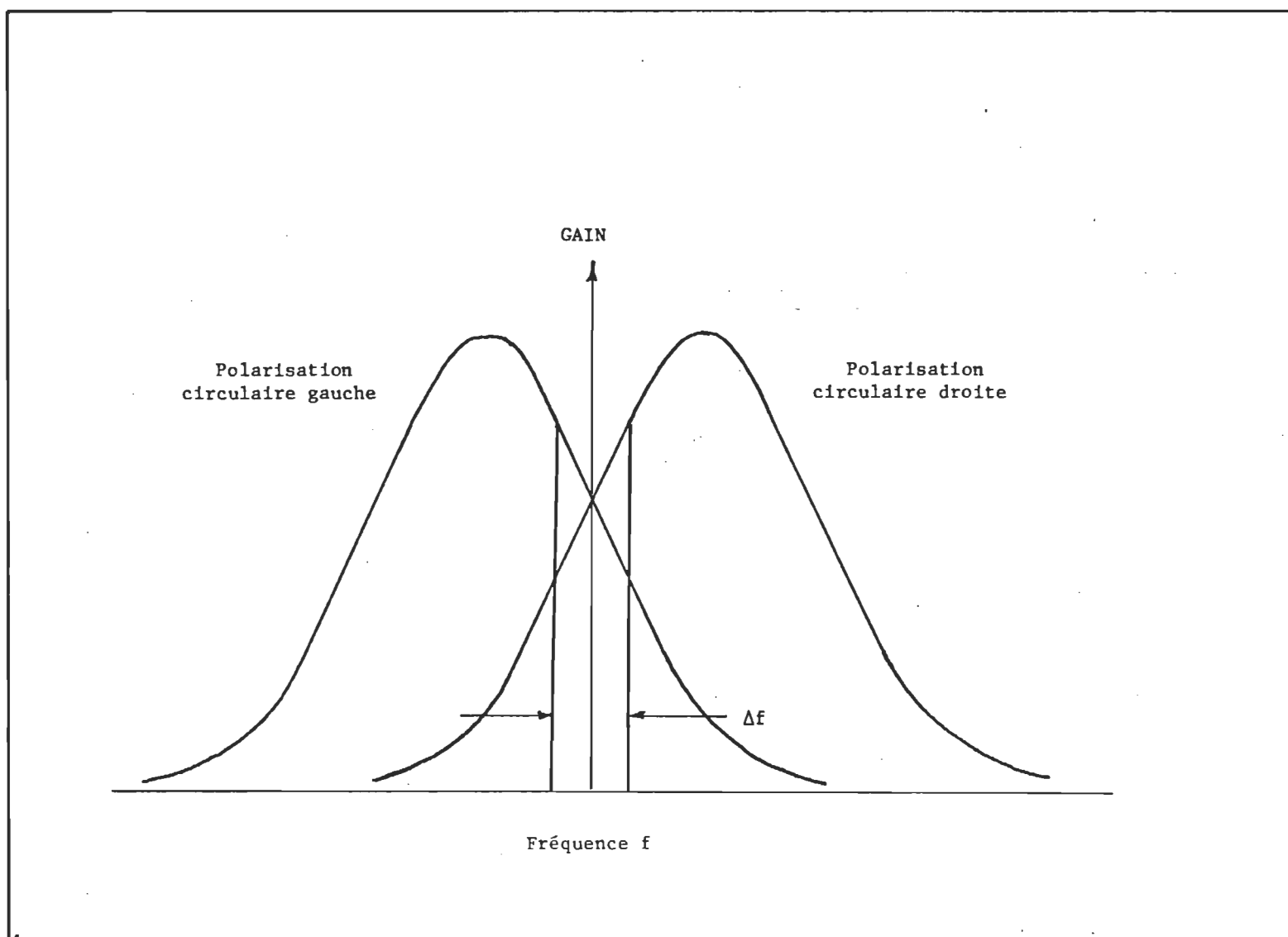


FIGURE 3.5 : Faisceau à double fréquence à la sortie du laser.

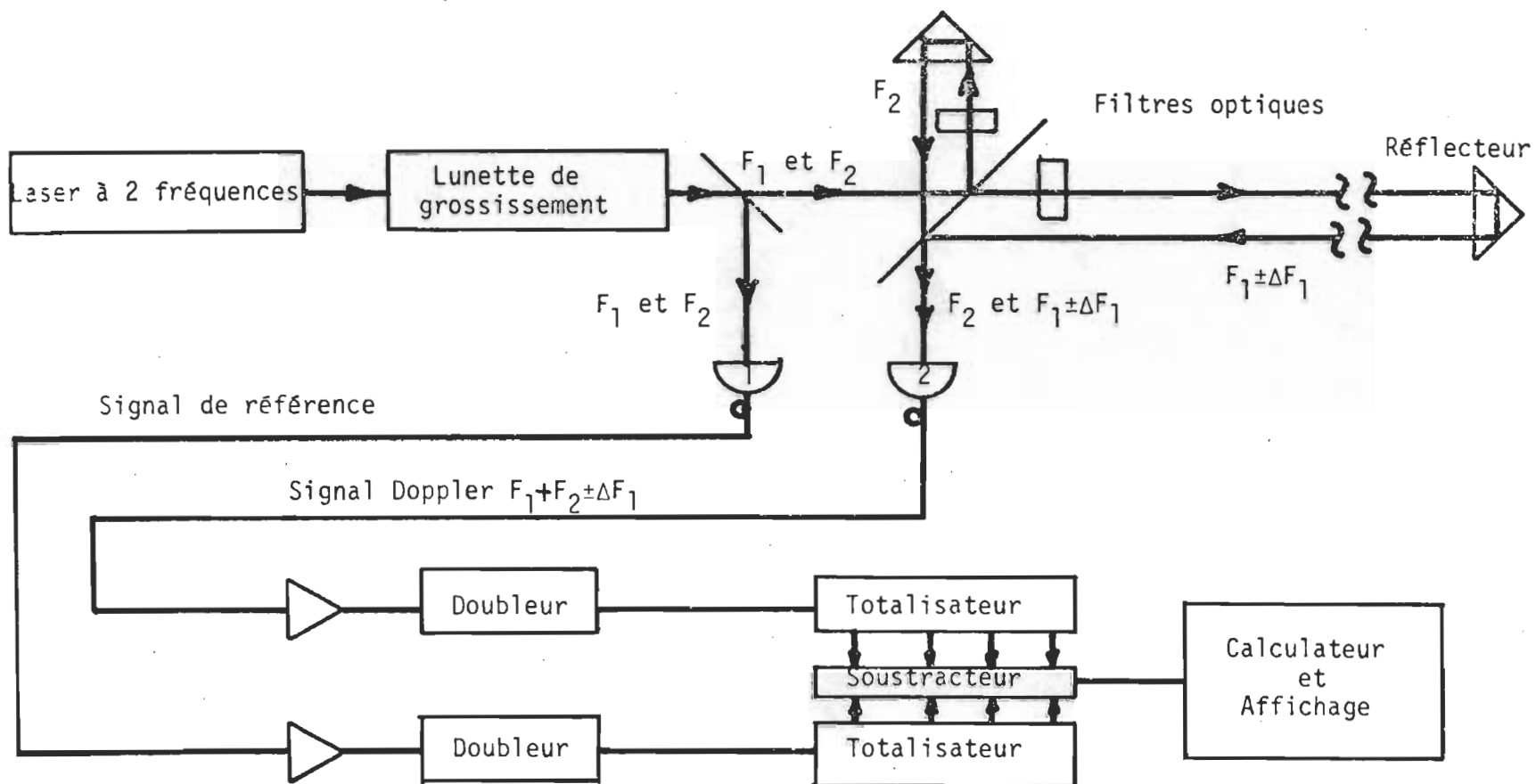


Figure 3.6 : Principe de fonctionnement de l'interféromètre-laser.

reste toujours parallèle au faisceau incident quelque soit l'angle du réflecteur par rapport à ce faisceau. Si l'on doit mesurer de grands déplacements, il faudra connaître avec une grande précision la longueur d'onde de la source. De plus, il est préférable de faire les mesures avec une seule longueur d'onde. Ces deux particularités ne peuvent être remplies qu'à l'aide de la lumière émise par un laser. La deuxième modification doit faire en sorte que notre système électronique puisse suivre le sens du mouvement des franges. Cela est très important dans notre cas car la vitesse d'entrée et de sortie du gaz provoque une légère variation de la température dans les cellules due à l'effet Joule-Thomson. L'interféromètre conventionnel décompose le faisceau incident en deux parties dont l'une est en retard de phase de 90° par rapport à l'autre. Après recombinaison, chaque photocellule captera un signal variant sinusoïdalement si le miroir se déplace. Après amplification dc, ces signaux déclenchent un compteur suivant le sens positif ou négatif du défilement des franges. Si un interféromètre est couplé avec un laser suivant la méthode qu'on vient de décrire, alors le signal de sortie de la photocellule sera celui qui est illustré sur la figure (3.7).

On remarque que les variations d'intensité se centrent autour des niveaux de déclenchement du compteur. Cependant, si l'intensité de la source ou celui des faisceaux varie alors on risque d'avoir des signaux qui sont en dehors de la zone de déclenchement tel que l'illustre la figure (3.7). Ainsi, on

perdra de l'information. Ceci peut se produire par le vieillissement de la source ou par la turbulence de l'air. Or, l'interféromètre-laser utilisé élimine complètement ce problème en fonctionnant suivant le principe de l'hétérodyne qui est la troisième amélioration retenue.

En mode hétérodyne, la source est un laser à double fréquence. L'avantage dans un tel système est que l'information sur la distance est véhiculée par un train d'ondes ac plutôt que par un train d'ondes dc. En effet, les amplificateurs ac, contrairement aux amplificateurs dc, ne sont pas sensibles aux variations des niveaux dc de leur entrée. Le signal ac est engendré par le mélange de deux signaux optiques de fréquences légèrement différentes (1,8MHz) et de polarisations circulaires inverses.

3.2.6.3 FONCTIONNEMENT DE L'INTERFEROMETRE-LASER

Le laser hélium-néon émet dans le mode TEM₀₀ un faisceau de lumière cohérente dans le visible (632,899 nm) composé de deux fréquences optiques légèrement différentes, f_1 et f_2 , de polarisations circulaires opposées (Voir la figure 3.6). Après élargissement et collimation, une partie du faisceau est déviée vers une photodéectrice pour servir de référence. L'autre partie du faisceau, composée toujours des deux fréquences, pénètre ensuite dans le Michelson. Sur la séparatrice interne, le faisceau est dirigé vers le prisme

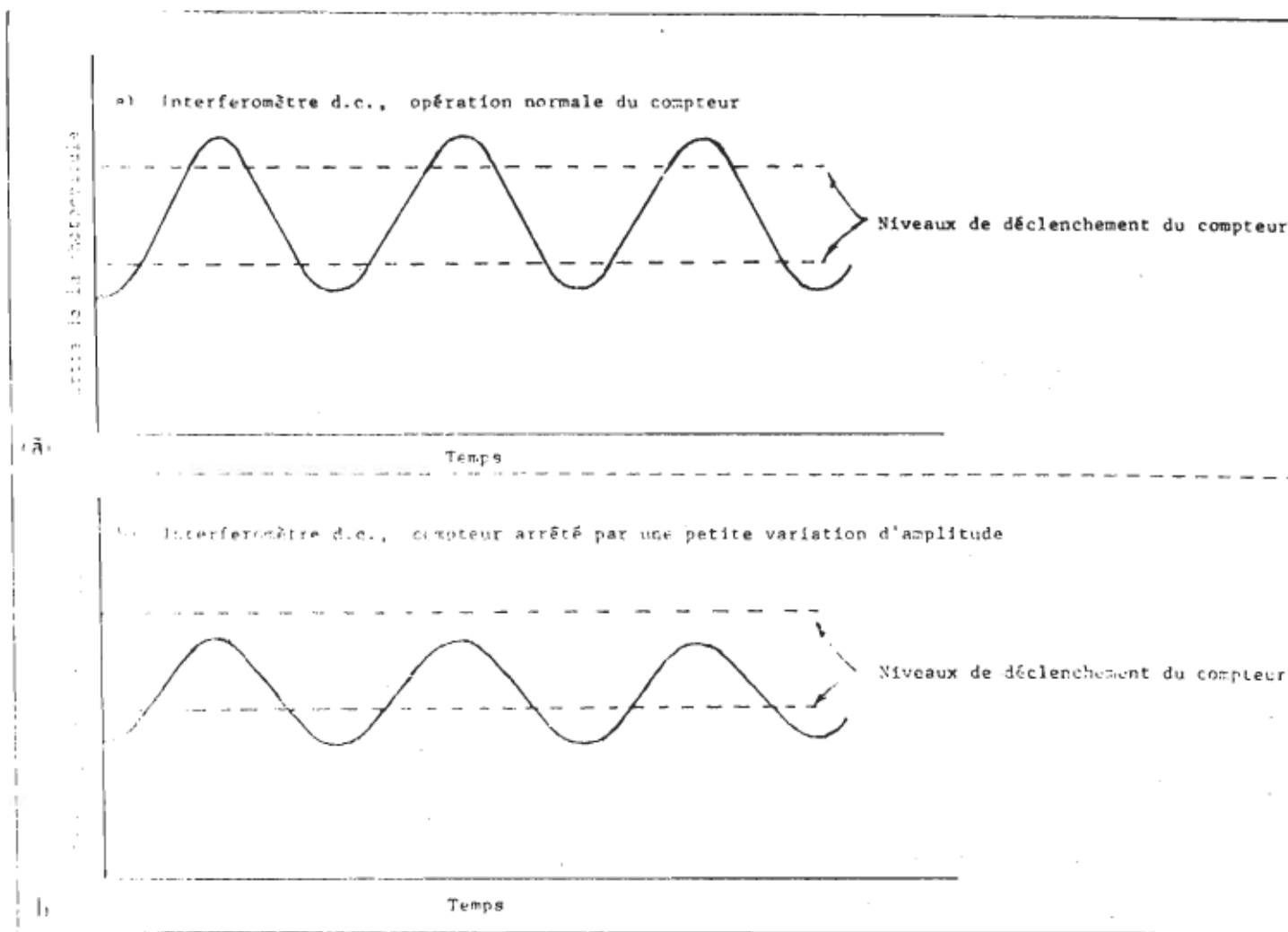


Figure 3.7 : Interféromètre d.c ; zone de déclenchement du compteur.

trilatéral interne dans le bras fixe du Michelson. Un filtre polarisant garde la fréquence f_2 dans le bras; par contre, le signal transmis par la séparatrice est filtré à son tour pour ne garder que la fréquence f_1 . Ce dernier se dirige vers l'autre bras du Michelson muni d'un autre prisme trilatéral. Après réflexion sur les deux prismes, les faisceaux de retour se recombinent sur la séparatrice interne du Michelson qui dirige ces signaux superposés $(f_2 + f_1 \pm \Delta f_1)$ vers la photodéectrice de mesure. Le mélange de ces signaux donne naissance à un patron de franges capté par la photodéectrice de mesure. L'information transmise par la photodéectrice de mesure est comparée avec le signal qui a été capté par la photodéectrice de référence. Les signaux de chaque photodéectrice sont doublés et comptés dans un compteur réversible pour être dirigés ensuite dans un soustracteur. Si tout est stable le compte reste nul. Par contre, si le réflecteur est déplacé dans un sens ou dans l'autre, une augmentation ou une diminution de la différence de fréquence de battement donnera naissance à un compte net positif ou négatif associé à la variation du chemin optique. La variation de la densité du milieu produira le même effet. Finalement, le compte résultant est transmis à un calculateur qui transforme le signal en affichant un compte numérique que l'on peut garder grâce à un enregistreur numérique (HP-5055A). Ce système a une résolution de 10^{-8} m et une précision de 5 parties par 10^7 . L'interféromètre-laser avec les cellules sous vide se stabilise au bout d'environ 4 heures après la mise en opération.

3.2.7 LE DETECTEUR PRECIS DE PRESSION (D.P.P.)

3.2.7.1 DESCRIPTION

Le détecteur précis de pression (D.P.P.) que nous avons utilisé est le modèle 145-01 de Texas Instruments. Il est composé essentiellement d'un tube en quartz enroulé en spirale et situé sur l'axe central d'une capsule Bourdon formée d'une enceinte dans laquelle on peut faire le vide ou maintenir une certaine pression de référence. Ce tube doit avoir une grande élasticité pour donner une grande précision de lecture. Or, le quartz avec lequel est fabriqué ce tube est justement un matériel ayant une grande élasticité pour l'intervalle de pression de la capsule ($0 - 1,38 \cdot 10^3$ kPa). L'extrémité fermée de ce tube est surmontée d'un miroir plan éclairé par un rayon lumineux; par contre, l'extrémité ouverte sert à l'introduction du gaz. Tout changement de pression à l'intérieur du tube hélicoïdal entraîne une rotation de celui-ci communiquant ainsi son mouvement au miroir. Le faisceau réfléchi est alors dévié proportionnellement à la différence de pression sur une série de cellules photoélectriques. Ces dernières, à leur tour, donnent un signal qui, après amplification, déclenchent un mécanisme permettant la lecture directe de la pression sur un compteur numérique. Le tube est maintenu à une température constante de $45,5 \pm 0,5$ °C à l'intérieur de la capsule Bourdon. Le D.P.P. utilisé a une

précision de $\pm 0,07$ Pa sur un intervalle de pression allant de 0 à $1,38 \cdot 10^3$ kPa. La figure (3.8) illustre cet appareil.

3.2.7.2 CALIBRATION

La mesure de A_R et B_F nécessite la connaissance de la pression avec une grande précision. Pour cela, il est indispensable de calibrer le D.P.P. après chaque période d'environ six mois d'utilisation. Pour se faire, on monte en série avec le D.P.P. le référentiel de pression calibré, modèle PPS-500 de Compudyne Corporation. Nous avons utilisé de l'argon pour la calibration à une température de $21,1 \pm 0,1$ °C et nous avons comme référentiel la pression atmosphérique. Cette calibration se fait par comparaison d'une masse dont la valeur est connue avec précision et qui est appliquée sur une surface connue avec la pression commune au D.P.P. et à la chambre du référentiel de pression. Les masses connues sont des disques gradués avec une précision de 0,005%. Elles sont disposées sur un piston emboîté dans un cylindre avec un jeu de $5 \cdot 10^{-3}$ cm seulement. Une chambre de pression, située en dessous du piston, accueille le gaz dont la pression soulève le piston tant que l'équilibre n'est pas atteint avec les masses appliquées. Une petite fuite de gaz entre le cylindre et le piston sert de lubrification pour que le piston puisse glisser à l'intérieur du cylindre dans un mouvement bidirectionnel. Ce dernier est entraîné alternativement dans

des sens opposés par une table tournante que l'on met en marche une fois l'équilibre du système atteint. Lorsque l'ensemble s'approche de l'équilibre, il se produit un mouvement oscillatoire entre la limite supérieure (un butoir de sécurité) et la limite inférieure (la table tournante). Dès que le piston se stabilise, on compare la pression lue sur le D.P.P. et la valeur exacte correspondant aux masses employées. La figure (3.9) montre une description de cet instrument.

3.3 SYSTEME DE CONTROLE DE LA TEMPERATURE

L'indice de réfraction d'un gaz peut être influencé, selon l'ordre d'importance, par trois facteurs: la température, la pression et l'humidité du milieu.

Dans notre cas, le faisceau lumineux du laser est exposé à l'air de la pièce sur une distance ne dépassant pas 30 cm. Cependant, les variations d'humidité dans la pièce ne sont pas assez importantes pour influencer nos mesures. De plus, nous avons noté la pression atmosphérique dans la pièce à chaque mesure et nous avons apporté les corrections requises sur l'interféromètre-laser qui est muni d'un compensateur pour les variations de pression dans la pièce par rapport à une atmosphère. Une fois cette compensation entrée manuellement, le système apporte automatiquement les corrections sur le compte des franges. Tout le système, y compris la pièce est muni de

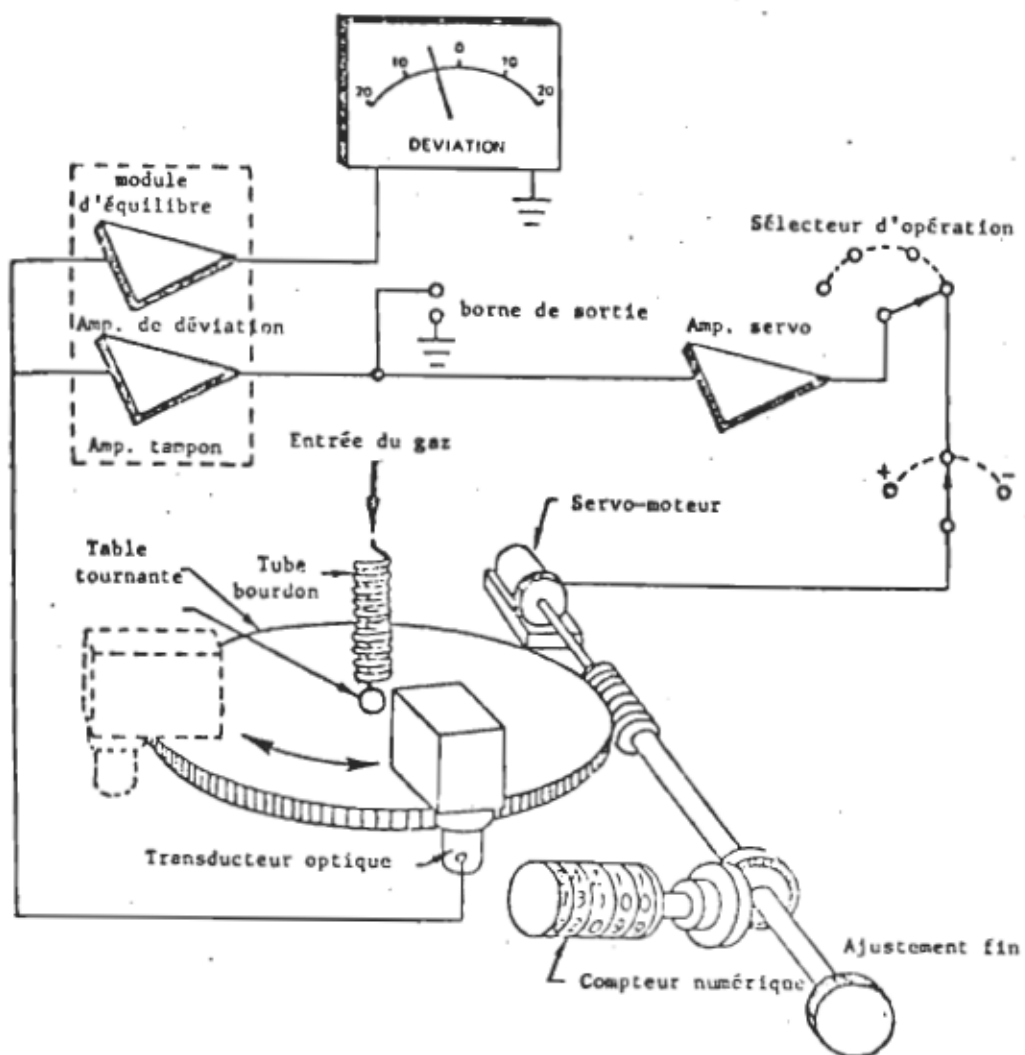


FIGURE 3.B : Principe de fonctionnement du détecteur précis de pression (D.P.P.) en mode servo.

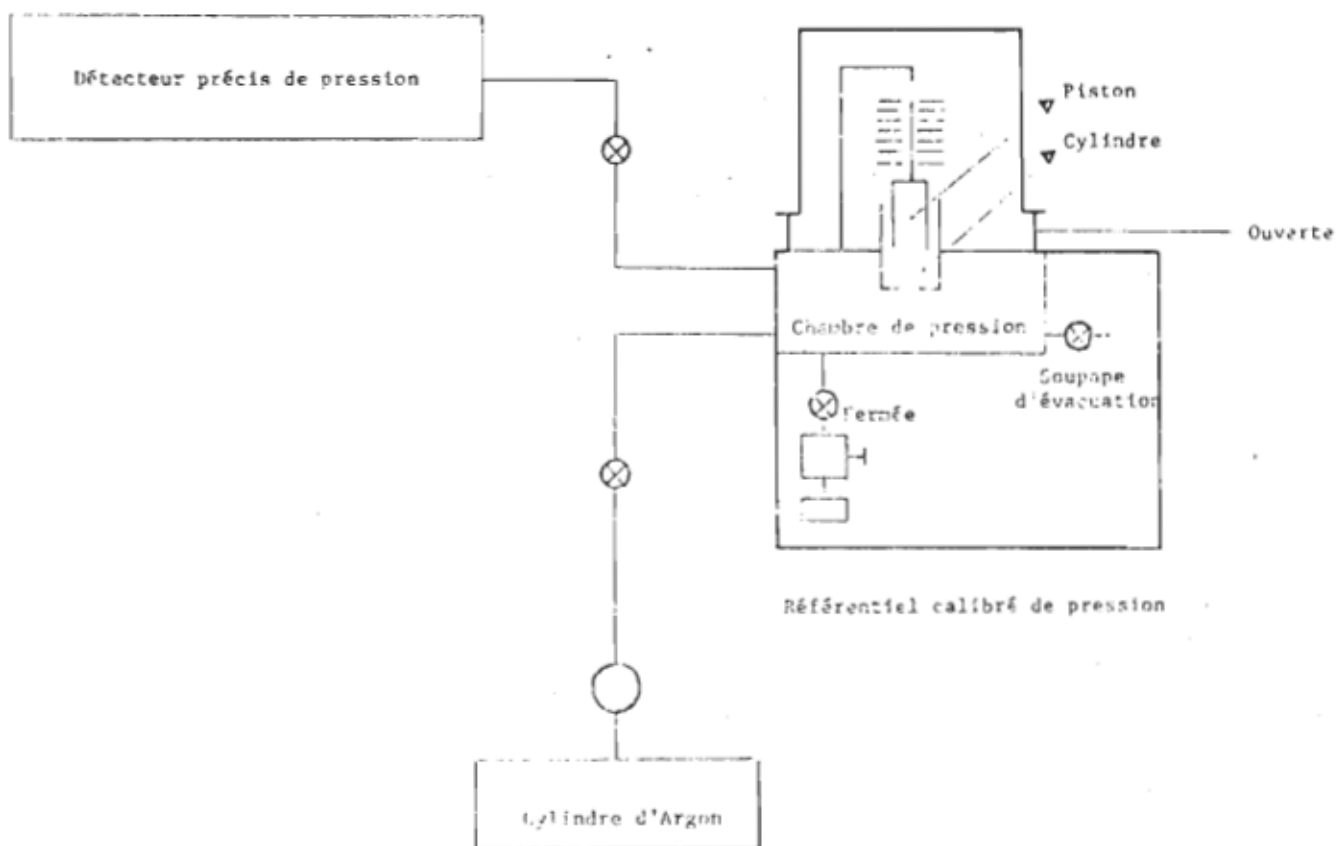


FIGURE 3.9 : Calibration du (D.P.P.) par rapport au référentiel calibré de pression (R.C.P.).

contrôleurs de température. Sur les 30 cm que traverse le faisceau dans la pièce, environ 20 cm sont à l'intérieur d'une boîte isolée contenant le Michelson et contrôlée à une température de $28,1 \pm 0,5$ °C. Le restant de cette distance est isolé de la pièce qui est maintenue à une température de $21,1 \pm 0,1$ °C.

3.3.1 CONTROLEURS DE TEMPERATURE

3.3.1.1 ENCEINTE DES CELLULES

L'enceinte est remplie de polyéthylène glycol dans lequel est plongé un élément chauffant de 750 watts relié à un contrôleur proportionnel de température et muni d'une sonde à résistance de platine. Nous avons choisi comme liquide le polyéthylène glycol car son taux d'évaporation est faible comparativement à l'eau et il peut être chauffé jusqu'à 100 °C sans risque d'évaporation. Durant toutes nos expériences, ce liquide a été maintenu à la température de $29,85 \pm 0,01$ °C. La figure (3.10) illustre la variation de la température dans le bain pour une période de 15 heures. Ces variations de température mesurées avec un thermomètre au quartz n'influencent pas nos mesures car elles sont inférieures à la précision de nos mesures.

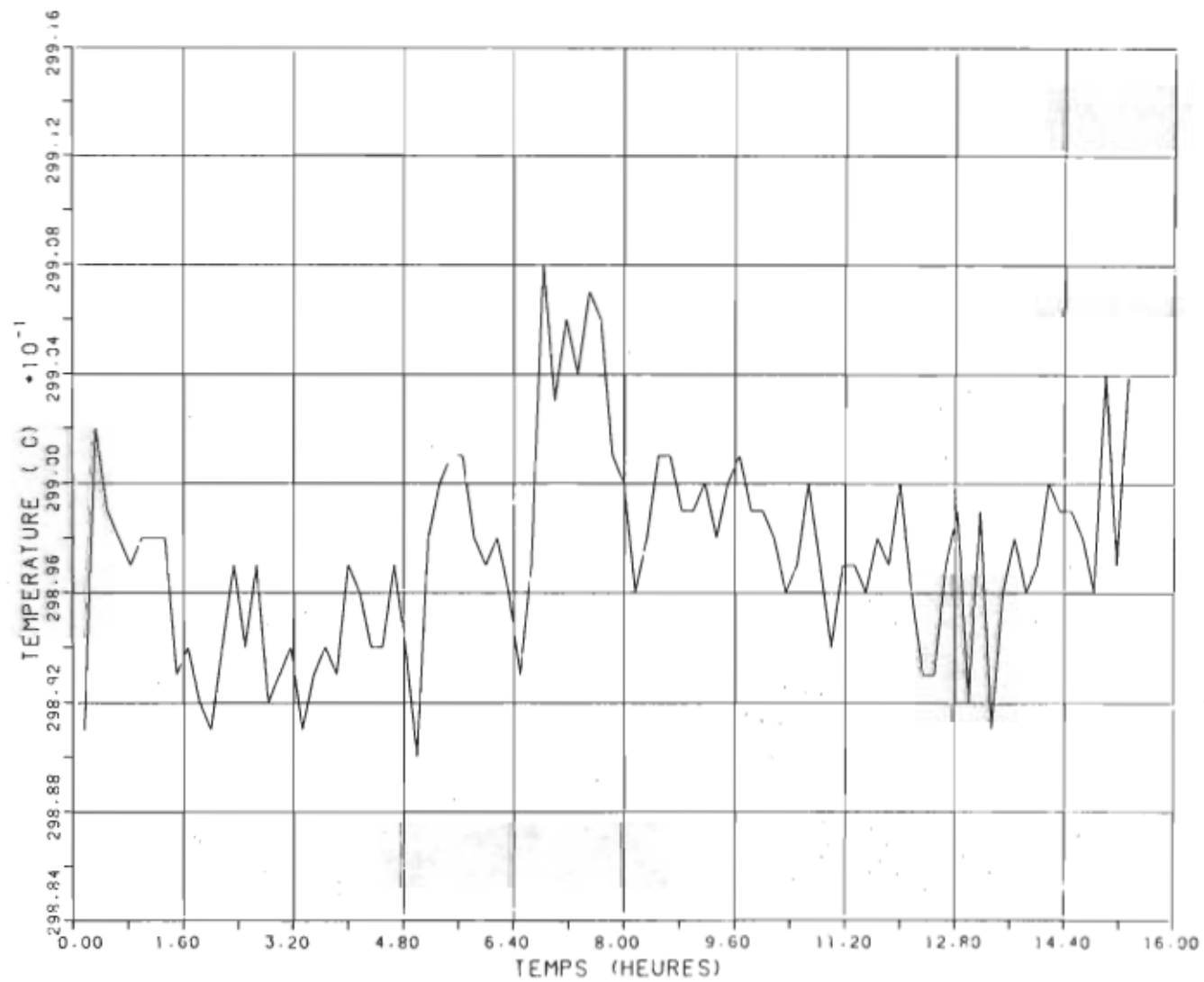


FIGURE 3.10 : Courbe de variation de la température dans le bain en fonction du temps durant 15 heures.

3.3.1.2 BOITE CONTENANT LE MICHELSON

Cette boîte en plastique, isolée de l'intérieur par du papier aluminium, contient le Michelson et la photodéectrice de mesure. La température à l'intérieur est contrôlée au moyen d'un autre contrôleur proportionnel de température muni d'une sonde de platine disposée de part et d'autre du faisceau et de trois ampoules de 25 watts placées à l'intérieur de la boîte. Ce système maintient la température à $28,1 \pm 0,5$ °C durant plus de 15 heures. Nous avons contrôlé la température du faisceau à l'extérieur du bain aussi dans le but d'éliminer les gradients de température qui peuvent avoir lieu le long du faisceau circulant dans l'air libre. La figure (3.11) nous donne une idée de la température en fonction du temps dans la boîte entre le bain et le laser.

3.3.1.3 LA PIECE

Comme mentionné auparavant, il reste une certaine distance optique inférieure à 10 cm et exposée à l'air de la pièce. Une partie de ce chemin optique est située entre le laser et la boîte; par contre, l'autre partie est située entre cette dernière et l'enceinte des cellules. Nous avons isolé cette partie du faisceau de la pièce par des morceaux d'éponge afin qu'il soit le moins possible influencé par les écarts de température et d'humidité de la pièce. Cependant, pour augmenter la précision sur le compte des franges et par le fait même éliminer les risques, nous avons préféré contrôler

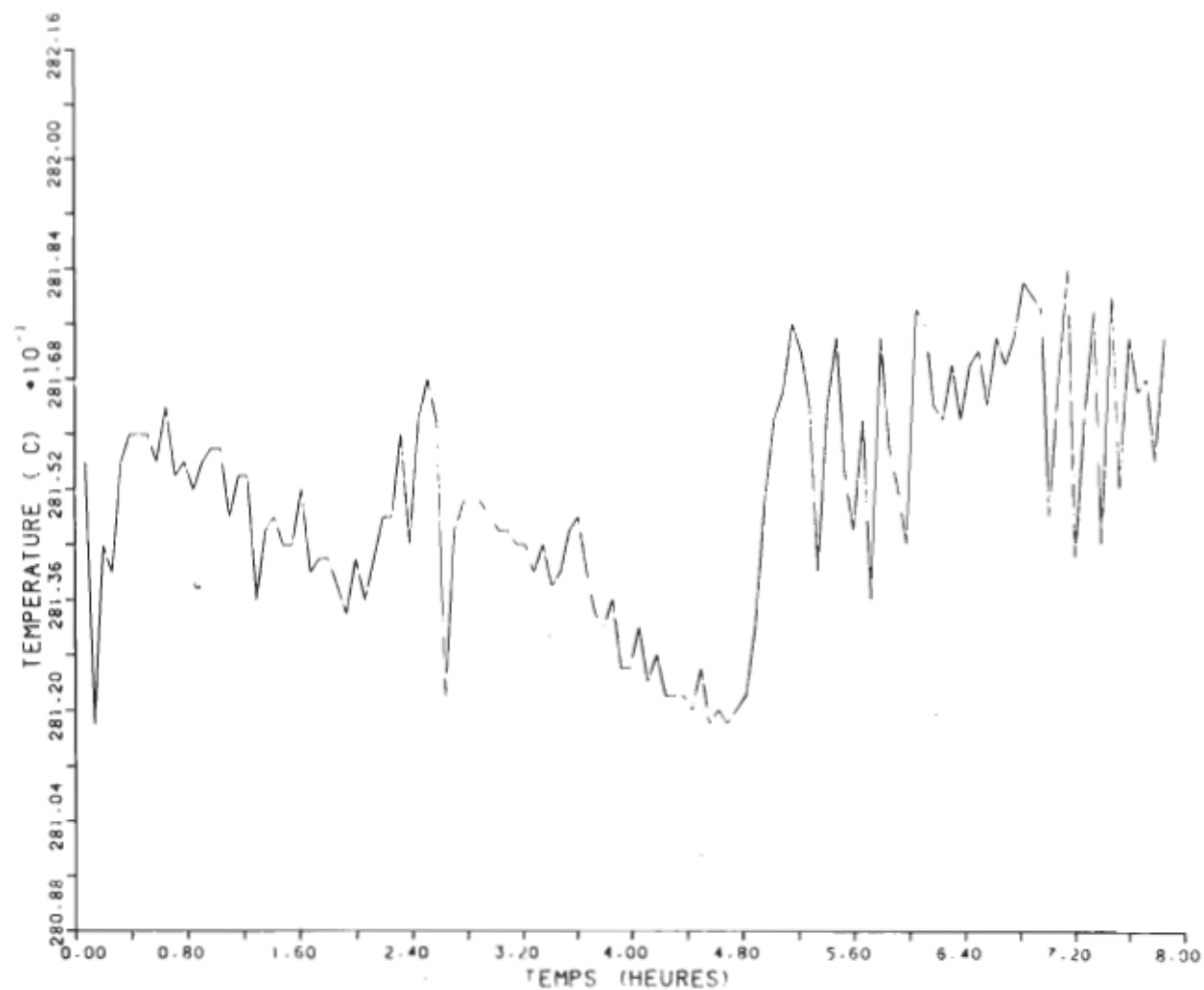


FIGURE 3.11 : Courbe de variation de la température dans la boîte en fonction du temps durant 15 heures.

la température dans la pièce à l'aide d'un contrôleur 'marche-arrêt' de température branché directement sur le climatiseur et auquel est reliée une sonde à résistance de platine placée dans la pièce au voisinage du montage. La pièce a été maintenue, pour réaliser nos expériences, à une température de $21,1 \pm 0,1$ °C. Nous pouvons voir sur la figure (3.12) un graphique de la température de la pièce en fonction du temps.

La prise des mesures de température en fonction du temps a été faite avec l'utilisation d'un thermomètre (HP-2801A) et d'un enregistreur numérique (HP-5055A). Ce thermomètre est muni de deux sondes à cristal de quartz ayant une résolution de 0,001 °C sur l'échelle utilisée et une précision de $\pm 0,02$ °C sur toute lecture absolue. Cet appareil a été calibré avant son utilisation au Conseil national de la recherche à Ottawa. Quant aux autres mesures de température, nous avons utilisé un thermomètre à triple sondes à résistance de platine. Ce thermomètre (Cole Palmer 8502-20) possède une résolution de 0,01 °C et une précision de $\pm 0,05$ °C.

3.4 COMPRESSEUR HYDRAULIQUE

Ce compresseur de la compagnie High Pressure Equipment fonctionne à l'air et nous permet d'augmenter la pression dans les cellules jusqu'à des pressions de 600 atmosphères très

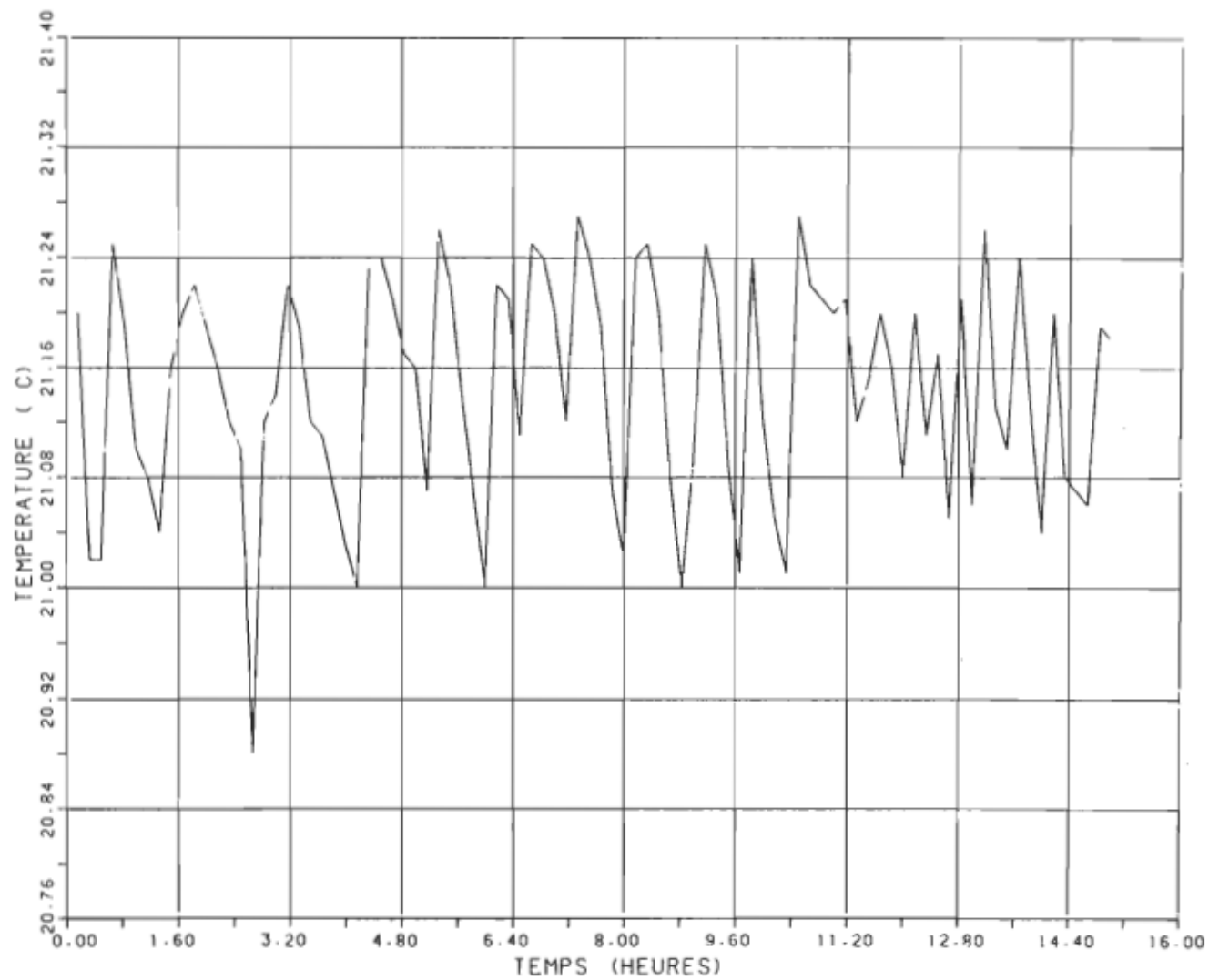


FIGURE 3.12 : Courbe de variation de la température dans la pièce en fonction du temps durant 15 heures.

rapidement. Il est composé d'un piston de compression qui fonctionne à l'inverse d'une pompe. L'huile du réservoir est comprimée par le piston lequel entraîne le diaphragme. Le gaz qui doit être comprimé est emprisonné dans les valves de vérification et est déchargé à travers elles sous un plateau dans un mouvement d'aller-retour de haut en bas. Le piston est continuellement lubrifié d'huile. Toute perte de cette dernière est entraînée sous le diaphragme par la succion créée sur le retour du piston. Ainsi, l'excès d'huile peut retourner dans le réservoir. Ce mécanisme hydraulique assure que la pression de décharge du compresseur ne peut excéder une limite de préréglage. Le régulateur de la limitation de la pression a été ajusté par la compagnie.

3.5 DETECTEUR DE FUITE

Le détecteur de fuite est un appareil nous permettant de vérifier l'étanchéité du système. Il est muni d'un spectromètre de masse sensible à l'hélium et constitué d'une source d'ions, d'un écran collecteur d'ions, d'un préamplificateur et d'une jauge de pression. Le tout est entouré d'un champ magnétique. Le spectromètre est relié à un système électronique pour donner le taux de fuite et un système de pompage maintenant une pression inférieure à 0,2 micron décèle toute présence d'hélium à l'intérieur du spectromètre. Avec cet appareil, deux méthodes peuvent être

utilisées. La première consiste à faire le vide dans le système à vérifier et à asperger d'hélium les parties susceptibles de causer des fuites. Ainsi, la moindre trace d'hélium qui s'infiltré dans le montage est immédiatement détectée par le spectromètre de masse. L'autre méthode consiste à remplir le montage d'hélium jusqu'à la pression que l'on veut tester. Ensuite, on adapte une fuite standard au système de pompage du détecteur et on aspire les parties suspectes de notre montage à l'aide de la fuite standard.

Toutes les pièces ont été vérifiées avant et une fois placées sur le montage. Le taux de fuite était partout inférieur à la limite de résolution du détecteur qui est de $1,0 \cdot 10^{-9}$ cc/sec. De plus, l'interféromètre-laser nous permet de déceler rapidement toute présence de fuite dans les cellules optiques.

3.6 PRECAUTIONS PRISES

Toutes les pièces du montage en contact avec le gaz et la pompe ont été nettoyées tout d'abord avec de l'acétone puis après avec de l'éther de pétrole pour enlever toute trace d'huile. Finalement, nous avons chauffé les pièces sous vide continu à une température d'environ 120°C pendant au moins une quinzaine d'heures pour éliminer la vapeur d'eau. A chaque fois que l'on avait à démonter ces pièces pour les réparer, nous les avons renettoyées en suivant le même procédé. Enfin,

pour écarter la possibilité d'avoir des vapeurs d'huile provenant de la pompe lors du pompage nous avons fabriqué un piège constitué d'un morceau de tuyau courbé en U et dans lequel on a introduit de la laine minérale. Ce piège qui relie la pompe au montage est plongé dans l'azote liquide à chaque fois que l'on fait le pompage dans le montage. Ainsi, sous l'effet de la très basse température de l'azote, toute présence de vapeur d'huile sera retenue par la laine minérale.

CHAPITRE IV

RESULTATS EXPERIMENTAUX

4.1 PURETE DES GAZ

Pour nos mesures, nous avons employé deux gaz: l'éthylène (C_2H_4) et l'argon (Ar). L'argon, de degré 'prépurifié', est garanti avec une pureté minimale de 99,98% par la compagnie Matheson. Quant au C_2H_4 , il est garanti avec une pureté minimale de 99,5%. Une analyse type par spectroscopie de masse faite par le manufacturier donne pour chaque gaz les impuretés suivantes:

C_2H_4

Air	<	60	ppm
C_2H_6	<	5	ppm
C_3H_8	<	10	ppm
H_2	<	50	ppm
CO	<	10	ppm
CH_4	<	9	ppm
C_2H_2	<	2	ppm
C_3H_4	<	10	ppm
CO_2	<	5	ppm
H_2O	<	5	ppm

Argon

N_2	<	2	ppm
O_2	<	0,2	ppm
H_2	<	1	ppm
CO_2	<	1	ppm
CH_4	<	0,5	ppm

Pour chaque mélange, nous avons mélangé les deux gaz dans un petit cylindre. Avant de l'introduire dans les cellules, nous avons attendu quelques jours afin que le mélange soit complètement homogène.

Ce processus de diffusion peut être assez long dans certains cas. Périodiquement, on mesurait le premier coefficient du viriel de l'indice de réfraction. Dès que celui-ci était le même pour deux mesures consécutives, prises à quelques jours d'intervalle, le mélange était prêt pour les mesures de B_{R} .

4.2 MESURE DU RAPPORT DE VOLUMES DES CELLULES

Pour la mesure du rapport de volumes, nous avons utilisé la technique de l'expansion du gaz d'une cellule à l'autre. Nous avons choisi l'argon à cause de son faible coefficient du viriel de la pression (B_{P}). La pression maximale employée était inférieure à $1,38 \cdot 10^{-3}$ kPa. Pour cela, nous nous basons sur l'équation de compressibilité.

$$(PV/nRT) = 1 + nB_{\text{P}}/V + n^2C_{\text{P}}/V^2 + \dots \quad (4.1)$$

Or, si nous utilisons un gaz comme l'argon ayant un B_{P} relativement petit et que nous travaillons à basse pression, on pourra négliger les deux derniers termes de l'expression (4.1) tout en gardant une bonne précision. Ainsi, on obtient:

$$PV = nRT \quad (4.2)$$

En partant de cette expression, on peut calculer le rapport des volumes par une expérience s'effectuant en deux étapes en utilisant le montage schématisé dans la figure (4.1).

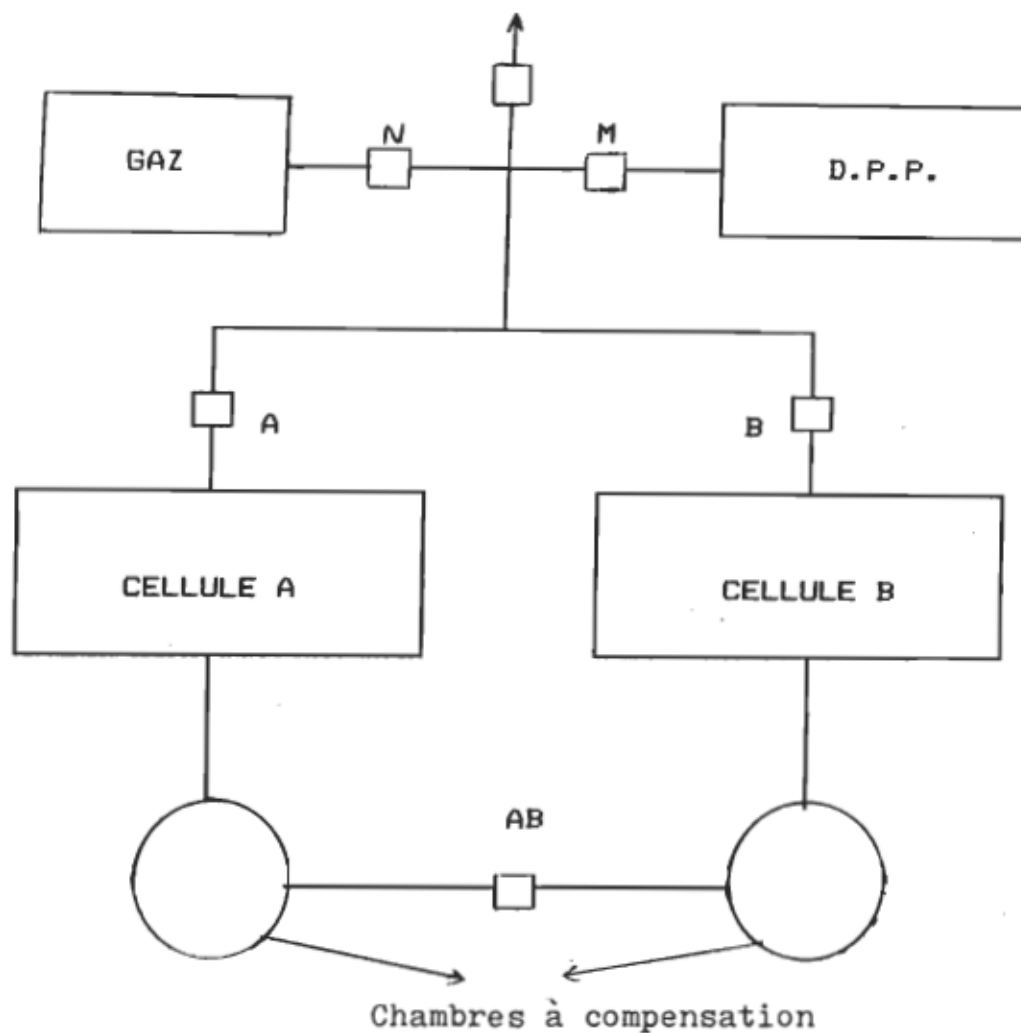


Figure (4.1) Partie du montage servant à la détermination du rapport des cellules.

4.2.1 PREMIERE PARTIE

Une fois que le vide est fait dans tout le montage, on remplit la cellule A, la chambre à compensation A, les lignes de gaz et le détecteur précis de pression (D.P.P.) à une pression initiale P_A inférieure à la limite citée précédemment. Lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint, on ferme la valve A et on mesure la pression. L'équation nous permet alors d'écrire:

$$P_A V_A = n_A RT \quad (4.3)$$

On ouvre la valve AB et on effectue l'expansion du gaz de la cellule A vers la cellule B. En attendant l'équilibre dans les deux cellules, on évacue le gaz et on fait le vide dans les lignes et le D.P.P. en ouvrant la valve M. On mesure à nouveau la pression répartie dans les deux cellules, les lignes de gaz et le D.P.P. comme étant:

$$P_{AB}(V_A + V_B + v) = n_A RT \quad (4.4)$$

où v indique le volume occupé par les lignes de gaz et le D.P.P. Les équations (4.3) et (4.4) combinées donnent:

$$P_A V_A = P_{AB}(V_A + V_B + v) \quad (4.5)$$

4.2.2 DEUXIEME PARTIE

Si on reprend le même procédé en partant, cette fois-ci, de la cellule B, on obtient les équations symétriques suivantes:

$$P_B V_B = n_B RT \quad (4.6)$$

$$P_{BA}(V_A + V_B + v) = n_B RT \quad (4.7)$$

dont la combinaison donne:

$$P_B V_B = P_{BA}(V_A + V_B + v) \quad (4.8)$$

Finalement, si on divise l'équation (4.4) par l'équation (4.8), on obtient:

$$(P_B/P_A) \cdot (V_A/V_B) = (P_{AB}/P_{BA}) \quad (4.9)$$

qui nous permet d'établir le rapport de volume des cellules c'est-à-dire:

$$(V_A/V_B) = (P_A/P_B) \cdot (P_{AB}/P_{BA}) \quad (4.10)$$

La moyenne faite sur trois séries de mesure nous a donné le résultat suivant:

$$(V_A/V_B) = 1.0008 \pm 0,0005$$

4.3 MESURES de A_R , B_T et B_{T12}

Le premier coefficient du viriel de l'indice de réfraction, A_R , est représenté par l'ordonnée à l'origine du graphique de $[(n^2-1)/(n^2+2)]RT/P$ en fonction de P/RT tel qu'expliqué dans la section (2.1). Les nombres de franges correspondant aux diverses pressions auxquelles ont été soumises les cellules A et B et les traitements par la méthode des moindres carrés correspondants sont indiqués dans les tableaux (4.6) à (4.27) inclusivement. Les quatre premiers tableaux correspondent aux mesures faites sur le C_2H_4 pur. Les autres tableaux sont ceux correspondant aux différents mélanges C_2H_4 -Ar et dans lesquels chaque tableau est identifié par la fraction molaire X du C_2H_4 . Celle-ci a été déterminée avec précision à partir de la mesure de A_R pour chaque mélange en transformant l'équation (I.6) de l'introduction, de la façon suivante:

$$X = (A_R - A_{R1}) / (A_{R2} - A_{R1}) \quad (4.11)$$

où A_{R1} représente le premier coefficient du viriel de l'indice de réfraction de l'argon et A_{R2} celui du C_2H_4 .

Les valeurs de $[(n^2-1)/(n^2+2)]RT/P$, portées en ordonnée, ont été calculées en prenant la pression (P) en lb/po² et en la multipliant par 0,068046 atm/lb/po² alors que la constante RT a été calculée pour une température de 29,85°C.

Les coordonnées de ces points expérimentaux sont analysées, par la méthode des moindres carrés, avec neuf polynômes différents. Les déviations sur les différents coefficients de chaque polynôme ainsi que la déviation standard ont été soigneusement analysées. Le polynôme $y = A + Bx$ a été retenu car il représente le mieux l'équation (2.5) qui sert de base pour l'évaluation de A_R et B_R . Ainsi, le coefficient A nous donnera directement A_R et le coefficient B nous permettra de déduire B_R connaissant B_R que l'on mesure par la méthode de l'expansion. Le résumé de ces résultats se trouve au tableau (4.1) pour A_R et celui de B_R est au tableau (4.2). Les valeurs théoriques de B_R ont été calculées à l'aide de l'équation (1.67) à laquelle nous avons ajouté les différentes corrections telles que développées dans la section 1.8.

Les valeurs expérimentales de B_{R1} ont été déterminées à partir du graphique de B_R en fonction de (1-X) comme

expliqué dans la section 2.2. La figure (4.2) représente ce graphique. Les valeurs théoriques de B_{F12} sont calculées en se servant de l'expression (I.11) de l'introduction à laquelle on ajoute les trois dernières corrections de la section 1.8.2 c'est-à-dire $\Delta B_F(Q, DI)$, $\Delta B_F(k)$ et $\Delta B_F(ANIS)$. La première correction n'est pas retenue puisqu'elle concerne l'interaction quadrupôle-quadrupôle qui est absente dans le cas de nos mélanges. Tous ces résultats expérimentaux et théoriques concernant B_{F12} sont rassemblés dans les tableaux (4.2) et (4.3).

Nous avons construit un graphique de $[(n^2-1)/(n^2+2)]RT/P$ en fonction de P/RT pour chaque mélange que l'on peut examiner aux figures (4.3) à (4.9) inclusivement dont la première est celle du C_2H_4 pur. Ces figures sont intercallées entre les tableaux (4.6) à (4.26).

Tableau 4.1

Le premier coefficient du viriel de l'indice de réfraction A_n pour les différents mélanges C_2H_4 -Ar à la température de 303 K.

Fraction molaire X du C_2H_4	A_n ($cm^2/mole$)
0,0000	* 4,142 ± 0,002
0,1335	4,973 ± 0,003
0,2174	5,496 ± 0,003
0,2887	5,940 ± 0,006
0,4688	7,061 ± 0,003
0,6057	7,914 ± 0,007
0,7440	8,775 ± 0,006
1,0000	10,369 ± 0,008

* : Cette valeur en fait représente le premier coefficient du viriel diélectrique A_e de l'argon mesuré dans les même conditions dans nos laboratoires ,par Huot [33b], en utilisant exactement la même méthode que pour la mesure de A_n . D'après la théorie [4], les coefficients du viriel diélectriques sont respectivement équivalents aux coefficients du viriel de l'indice de réfraction pour les gaz atomiques.

TABLEAU 4.2

Le deuxième coefficient de la pression B_P pour les différents mélanges C_2H_4 -Ar à la température de 303 K.

Fraction Molaire x du C_2H_4	B_P ($cm^3/mole$) Expérimental	** $B_P(R)$ ($cm^3/mole$) Théorique	* $B_P(R) + \Delta B_P$ ($cm^3/mole$) Théorique
0,0000	$-13,0 \pm 1,0$	-17,3	-17,3
0,1335	$-27,2 \pm 1,6$	-27,8	-29,2
0,2174	$-41,3 \pm 1,5$	-35,2	-37,6
0,2887	$-46,0 \pm 2,6$	-41,9	-45,2
0,4688	$-67,3 \pm 1,2$	-60,6	-66,7
0,6057	$-81,5 \pm 1,1$	-76,6	-85,1
0,7440	$-108,1 \pm 2,1$	-94,3	-105,5
1,0000	$-161,3 \pm 2,4$	-131,0	-148,1

** : Calculé à partir de l'équation (1.67) avec les paramètres de viscosité indiqués au tableau (4.3).

* : Celui en ** auquel on a ajouté les termes de correction dus à la partie asymétrique (section 1.8).

TABLEAU 4.3

Les paramètres de viscosité du potentiel et les coefficients du viriel de la pression pour le C_2H_4 , l'argon et le mélange C_2H_4 -Ar à une température de 303 K.

GAZ	R_0	ϵ_0/k_B	* Théorique	Expérimental
	(Å)	(K)	$BP_{i,j}$ (cm ³ /mole)	
C_2H_4 ⁱ	4,066	230	-153,0	-161,3 ± 2,4
Ar ^j	3,418	124	-17,3	-13,0 ± 1,0
C_2H_4 -Ar ^k	3,742	169	-59,5	-50,1 ± 11,5

* : Ces valeurs sont calculées à partir de la théorie développée par Spurling et Masson [3].

i, j et k : réf [24].

TABLEAU 4.4

Les valeurs calculées des différents termes de correction dus à la partie asymétrique de B_{P11} et B_{P12} à $T = 303$ K.

Termes de correction	B_{P11} # (cm^3/mole)	B_{P12} ## (cm^3/mole)
$B_P(R)$	- 131,0	- 54,15
$\Delta B_P(Q-Q)$	- 5,73 *	--
$\Delta B_P(ANIS)$	- 2,87	- 1,14
$\Delta B_P(Q-DI)$	- 4,28 *	- 2,25 *
$\Delta B_P(FORME)$	- 2,61	- 1,24
$\Delta B_P(Q-Q*ANI)$	+ 1,72 *	--
$\Delta B_P(Q-Q*FOR)$	+ 1,48 *	--
$\Delta B_P(ANI*FOR)$	- 4,82	--
$B_P(R+CORR)$	- 148,1	- 58,78

* : Ceux qui changent avec la valeur du moment quadrupolaire.

: Calcul fait avec $Q = 3,36 \cdot 10^{-26}$ ues déduit du gaz pur.

##: Calcul fait avec $Q = 3,35 \cdot 10^{-26}$ ues déduit du mélange.

CAS 3 $Y=A+BX+CX**2$ 1BP EN FT DE (1-X)

-LIMITE SUR 3 DEVIATIONS STANDARDS-

			+BASSE	+HAUTE
A=	-.16013631E+03	DEVA=	.15076447E+01	-.16465925E+03
B=	.22002950E+03	DEVB=	.74702905E+01	.19761862E+03
C=	-.79167140E+02	DEVC=	.79436791E+01	-.10299818E+03

DEVIATION STANDARD DE LA DROITE	=	.31666360E+01
TEST DU CHI CARRE REDUIT	=	.10027584E+02

NPTS	X(I)	Y(I)	Y FITTE	DEV(I)	RANG
0	.00000000E+00		-.16013631E+03		
1	.10000000E+01	-.13000000E+02	-.19273957E+02	.62739571E+01	1
2	.86650000E+00	-.27200000E+02	-.28921205E+02	.17212050E+01	9
3	.78260000E+00	-.41300000E+02	-.36428155E+02	-.48718454E+01	2
4	.78260000E+00	-.41300000E+02	-.36428155E+02	-.48718454E+01	3
5	.71130000E+00	-.46000000E+02	-.43683764E+02	-.23162359E+01	7
6	.71130000E+00	-.46000000E+02	-.43683764E+02	-.23162359E+01	8
7	.53120000E+00	-.67300000E+02	-.65595509E+02	-.17044911E+01	10
8	.53120000E+00	-.67300000E+02	-.65595509E+02	-.17044911E+01	11
9	.53120000E+00	-.67300000E+02	-.65595509E+02	-.17044911E+01	12
10	.39430000E+00	-.81500000E+02	-.85686995E+02	.41869950E+01	4
11	.39430000E+00	-.81500000E+02	-.85686995E+02	.41869950E+01	5
12	.39430000E+00	-.81500000E+02	-.85686995E+02	.41869950E+01	6
13	.25600000E+00	-.10810000E+03	-.10899706E+03	.89705953E+00	17
14	.25600000E+00	-.10810000E+03	-.10899706E+03	.89705953E+00	18
15	.25600000E+00	-.10810000E+03	-.10899706E+03	.89705953E+00	19
16	.25600000E+00	-.10810000E+03	-.10899706E+03	.89705953E+00	20
17	.00000000E+00	-.16130000E+03	-.16013631E+03	-.11636874E+01	13
18	.00000000E+00	-.16130000E+03	-.16013631E+03	-.11636874E+01	14
19	.00000000E+00	-.16130000E+03	-.16013631E+03	-.11636874E+01	15
20	.00000000E+00	-.16130000E+03	-.16013631E+03	-.11636874E+01	16

TABLEAU 4.5 : Traitement par les moindres carrés de B_F en fonction de (1-X).

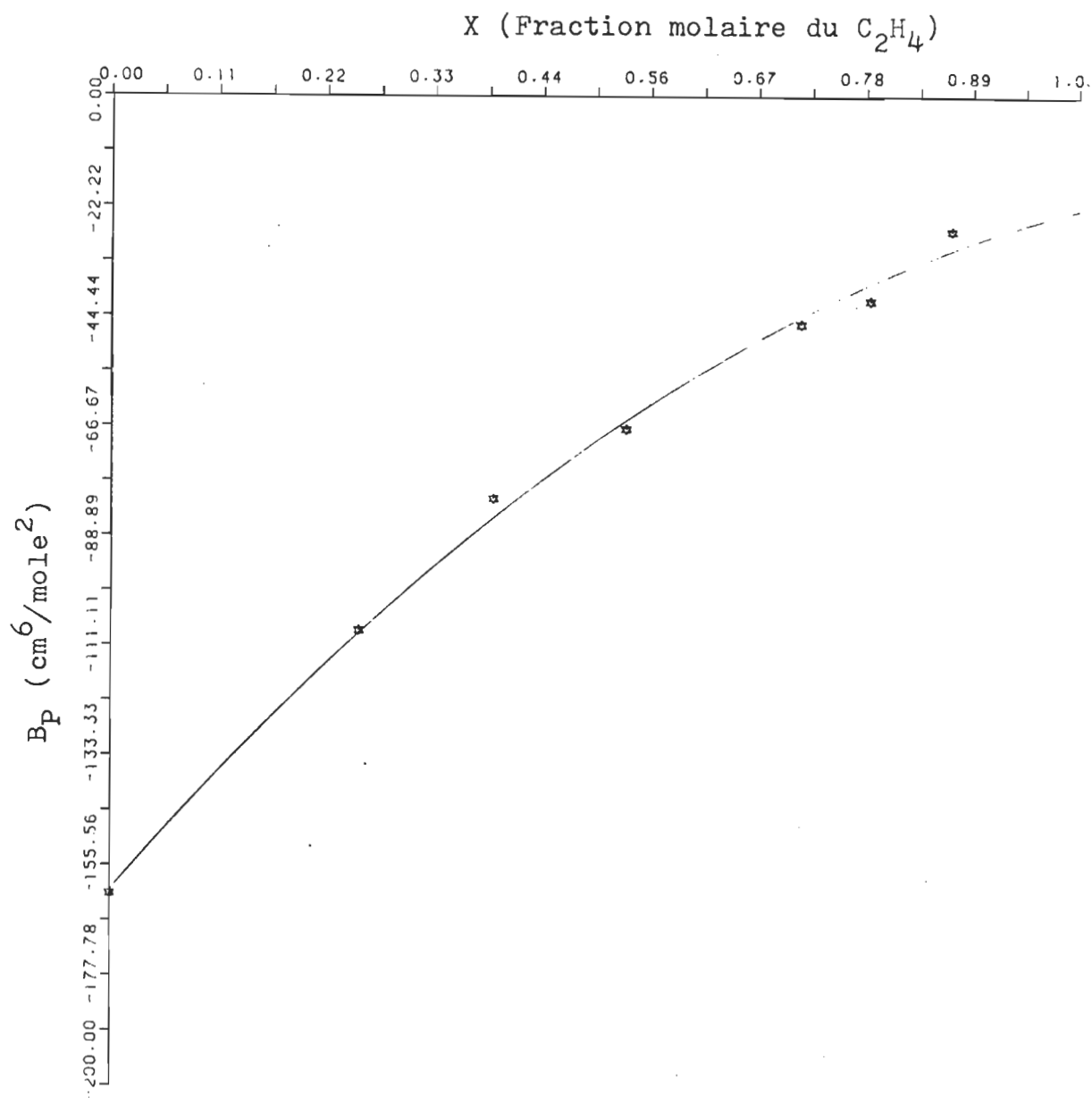


FIGURE 4.2 : Courbe de B_p en fonction de $(1-X)$.

TABLEAU 4.6

Mesure de A_R : nombre de franges observées (K) à une pression (P) pour le C_2H_4 pur gazeux à une température $T=303$ K.

Série 1C86

Pression calibrée	Franges observées
P ($\pm 0,005$ psi)	K ($\pm 4 \lambda/4$)
190,507	6751
180,041	6350
170,081	5973
165,700	5807
159,898	5590
150,179	5229
140,002	4853
130,142	4493
120,035	4125
110,092	3767
100,132	3413
90,095	3058
79,601	2690
69,518	2340

TABLEAU 4.7

Mesure de A_K : nombre de franges observées (K) à une pression (P) pour le C_2H_4 pur gazeux à une température $T=303$ K.

Série 2C86

Pression calibrée	Franges observées
P ($\pm 0,005$ psi)	K ($\pm 4 \lambda/4$)
195,200	6929
185,115	6541
175,196	6161
165,122	5782
144,984	5033
135,105	4670
124,981	4302
115,021	3942
105,009	3583
95,060	3231
85,131	2882
74,886	2524

Mesure de A_R : nombre de franges observées (K) à une pression (P) pour le C_2H_4 pur gazeux à une température $T=303$ K.

Série 3C86

Pression calibrée	Franges observées
P ($\pm 0,005$ psi)	K ($\pm 4 \lambda/4$)
190,123	6734
180,107	6348
170,100	5970
160,059	5593
150,126	5223
140,166	4856
130,131	4489
120,046	4123
109,997	3762
100,123	3409
90,122	3057
80,102	2706

TABLEAU 4.9

Mesure de A_N : nombre de franges observées (K) à une pression (P) pour le C_2H_4 pur gazeux à une température $T=303$ K.

Série 4C86

Pression calibrée	Franges observées
P ($\pm 0,005$ psi)	K ($\pm 4 \lambda/4$)
195,223	6931
185,262	6548
175,185	6163
165,127	5784
155,092	5409
145,018	5036
135,149	4673
125,014	4304
115,113	3946
105,141	3589
95,229	3238
85,131	2883

CAS 1 Y=A+BX

L-L EN FT DE P/RT

-LIMITE SUR 3 DEVIATIONS STANDARDS-

			+BASSE	+HAUTE
A=	.10368518E+02	DEVA=	.26455296E-02	.10360582E+02
B=	.16896571E+04	DEVB=	.68330670E+01	.16691579E+04

DEVIATION STANDARD DE LA DROITE	=	.46689930E-02
TEST DU CHI CARRE REDUIT	=	.21799496E-04

NPTS	X(I)	Y(I)	Y FITTE	DEV(I)	RANG
0	.00000000E+00		.10368518E+02		
1	.53570230E-03	.11280370E+02	.11273672E+02	.66984614E-02	4
2	.50836880E-03	.11231620E+02	.11227487E+02	.41327036E-02	24
3	.48071690E-03	.11180820E+02	.11180765E+02	.54932649E-04	48
4	.45311730E-03	.11132200E+02	.11134131E+02	-.19312074E-02	41
5	.42558070E-03	.11084720E+02	.11087604E+02	-.28837958E-02	32
6	.39793710E-03	.11038310E+02	.11040896E+02	-.25855909E-02	36
7	.37085600E-03	.10992840E+02	.10995138E+02	-.22978182E-02	40
8	.34304500E-03	.10944780E+02	.10948147E+02	-.33667647E-02	29
9	.31587620E-03	.10898230E+02	.10902241E+02	-.40108090E-02	25
10	.28851250E-03	.10854300E+02	.10856006E+02	-.17055391E-02	44
11	.26131340E-03	.10812530E+02	.10810048E+02	.24816132E-02	37
12	.23360400E-03	.10769040E+02	.10763229E+02	.58109975E-02	9
13	.53563920E-03	.11279260E+02	.11273565E+02	.56950788E-02	11
14	.52170760E-03	.11255050E+02	.11250025E+02	.50247055E-02	17
15	.50796540E-03	.11228720E+02	.11226806E+02	.19143113E-02	42
16	.49422320E-03	.11201240E+02	.11203586E+02	-.23460830E-02	39
17	.48074710E-03	.11175770E+02	.11180816E+02	-.50460950E-02	16
18	.46676340E-03	.11154200E+02	.11157188E+02	-.29884371E-02	31
19	.45310350E-03	.11129470E+02	.11134108E+02	-.46378901E-02	23
20	.43921040E-03	.11106880E+02	.11110633E+02	-.37533151E-02	27
21	.41195370E-03	.11058450E+02	.11064579E+02	-.61288386E-02	6
22	.39784380E-03	.11034770E+02	.11040738E+02	-.59679459E-02	7
23	.38462290E-03	.11012630E+02	.11018399E+02	-.57691584E-02	10
24	.37073530E-03	.10988660E+02	.10994934E+02	-.62738766E-02	5

25	.35708640E-03	.10966450E+02	.10971872E+02	-.54219158E-02	13
26	.34295450E-03	.10943350E+02	.10947994E+02	-.46438507E-02	22
27	.32941260E-03	.10920370E+02	.10925113E+02	-.47426833E-02	20
28	.31562370E-03	.10895900E+02	.10901814E+02	-.59141706E-02	8
29	.30183760E-03	.10873670E+02	.10878520E+02	-.48503889E-02	19
30	.28815030E-03	.10850400E+02	.10855394E+02	-.49935453E-02	18
31	.27474280E-03	.10827370E+02	.10832739E+02	-.53694678E-02	14
32	.26084970E-03	.10808010E+02	.10809265E+02	-.12548928E-02	45
33	.24729960E-03	.10786630E+02	.10786370E+02	.26012977E-03	47
34	.23360400E-03	.10766060E+02	.10763229E+02	.28309975E-02	33
35	.21980410E-03	.10743200E+02	.10739912E+02	.32880964E-02	30
36	.20549120E-03	.10721060E+02	.10715728E+02	.53319895E-02	15
37	.52276130E-03	.11260340E+02	.11251806E+02	.85343139E-02	3
38	.49404210E-03	.11208000E+02	.11203280E+02	.47199139E-02	21
39	.46670850E-03	.11160920E+02	.11157096E+02	.38243251E-02	26
40	.45468960E-03	.11138530E+02	.11136788E+02	.17421448E-02	43
41	.43876860E-03	.11110910E+02	.11109887E+02	.10231754E-02	46
42	.41209910E-03	.11067450E+02	.11064825E+02	.26254853E-02	35
43	.38417290E-03	.11020310E+02	.11017639E+02	.26711873E-02	34
44	.35711660E-03	.10975530E+02	.10971923E+02	.36070565E-02	28
45	.32938240E-03	.10925080E+02	.10925062E+02	.18344347E-04	49
46	.30209830E-03	.10881320E+02	.10878961E+02	.23591175E-02	38
47	.27476750E-03	.10838460E+02	.10832781E+02	.56787976E-02	12
48	.24722550E-03	.10795860E+02	.10786245E+02	.96153334E-02	1
49	.21842940E-03	.10746530E+02	.10737589E+02	.89408680E-02	2

TABLEAU 4.10 : Traitement par les moindres carrés de L-L en fonction
de P/RT pour le C₂H₄ pur.

FIGURE 4.3 : Courbe de $[(n^2-1)/n^2+2]RT/P$ en fonction de P/RT ,
pour le C_2H_4 pur.

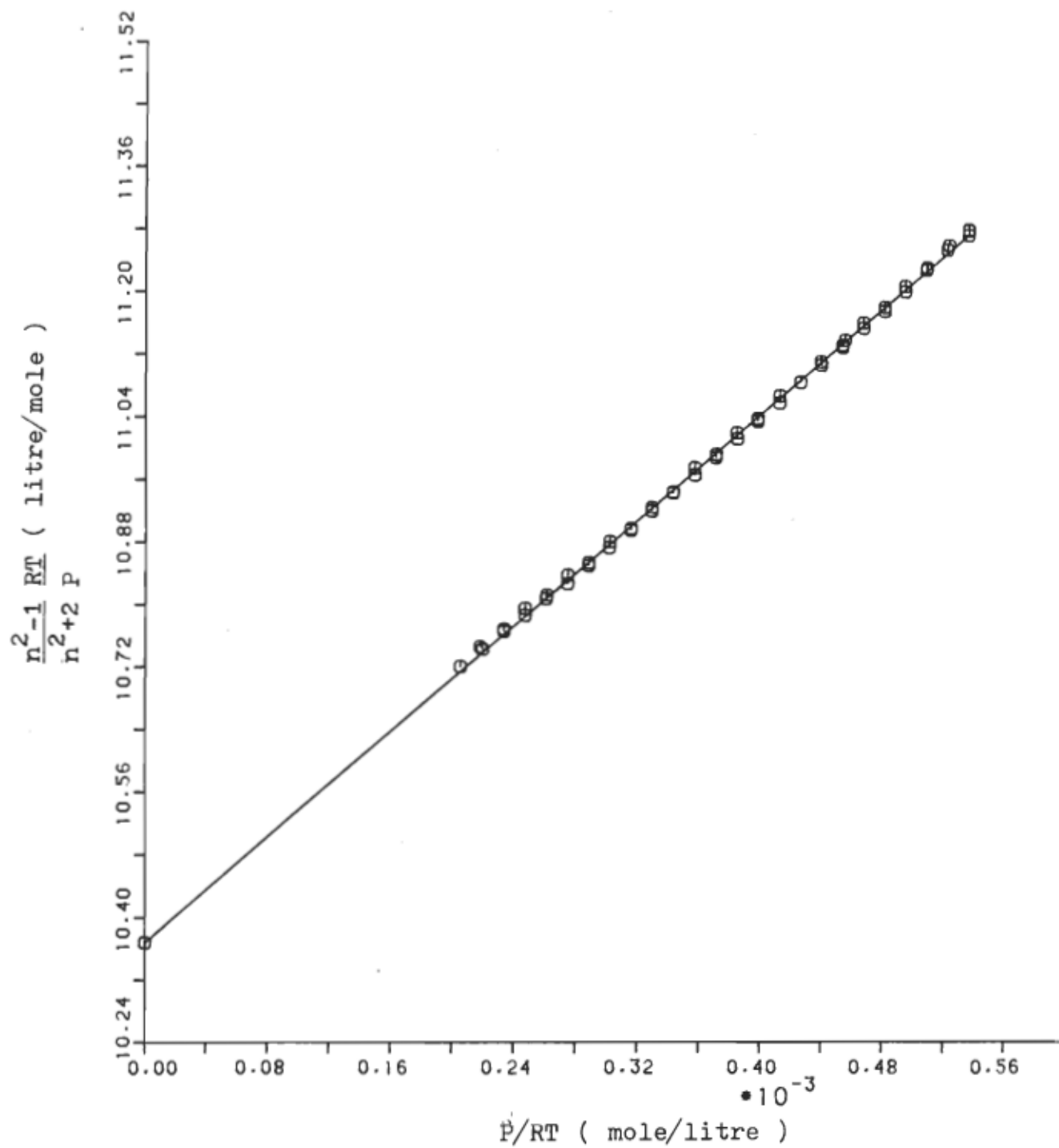


TABLEAU 4.11

Mesure de A_R : nombre de franges observées (K) à une pression (P) pour le mélange C_2H_4+Ar à une température $T=303\text{ K}$

Série 1CA186

Fraction molaire X du C_2H_4 : 0,1335	
Pression calibrée	Franges observées
P ($\pm 0,005\text{psi}$)	K ($\pm 4 \lambda/4$)
200,028	3172
195,031	3092
185,012	2931
174,985	2771
164,991	2610
154,983	2450
144,988	2290
135,002	2131
125,009	1972
115,007	1813
94,991	1494
84,956	1336
74,975	1177

TABLEAU 4.12

Mesure de A_K : nombre de franges observées (K) à une pression (P) pour le mélange C_2H_4+Ar à une température $T=303\text{ K}$

Série 1CA296

Fraction molaire X du C_2H_4 : 0,1335	
Pression calibrée	Franges observées
P ($\pm 0,005\text{psi}$)	K ($\pm 4\lambda/4$)
190,023	3011
179,991	2851
169,983	2690
160,003	2530
149,996	2370
139,997	2211
129,989	2052
119,993	1892
110,003	1733
100,002	1574
89,995	1415
79,994	1257
69,996	1098

CAS 1 Y=A+BX

L-L EN FT DE P/RT

-LIMITE SUR 3 DEVIATIONS STANDARDS-

			+BASSE	+HAUTE
A=	.49725673E+01	DEVA=	.95456557E-03	.49697036E+01
B=	.13736012E+03	DEVB=	.24567044E+01	.12999001E+03
				.49754310E+01
				.14473023E+03

DEVIATION STANDARD DE LA DROITE	=	.13479041E-02
TEST DU CHI CARRE REDUIT	=	.18168454E-05

FAITE 0<RC> POUR CONTINUER OU 1<RC> POUR TERMINER

? 0

NPTS	X(I)	Y(I)	Y FITTE	DEV(I)	RANG
0	.00000000E+00		.49725673E+01		
1	.52108830E-03	.50435010E+01	.50441440E+01	-.64300786E-03	17
2	.49357820E-03	.50408300E+01	.50403652E+01	.46478278E-03	18
3	.46613390E-03	.50356130E+01	.50365955E+01	-.98246488E-03	12
4	.43876630E-03	.50324190E+01	.50328362E+01	-.41724806E-03	20
5	.41132480E-03	.50284090E+01	.50290669E+01	-.65788033E-03	16
6	.38390510E-03	.50262390E+01	.50253005E+01	.93849295E-03	13
7	.35646080E-03	.50240570E+01	.50215308E+01	.25262453E-02	2
8	.32904940E-03	.50191220E+01	.50177655E+01	.13564785E-02	9
9	.30165440E-03	.50161660E+01	.50140025E+01	.21634590E-02	3
10	.27422930E-03	.50099540E+01	.50102354E+01	-.28142601E-03	23
11	.24678770E-03	.50068990E+01	.50064660E+01	.43295546E-03	19
12	.21936260E-03	.50018640E+01	.50026989E+01	-.83492952E-03	15

13	.19194570E-03	.49960350E+01	.49989329E+01	-.28979408E-02	1
14	.54852440E-03	.50470450E+01	.50479126E+01	-.86763384E-03	14
15	.53482150E-03	.50446080E+01	.50460304E+01	-.14224019E-02	8
16	.50734700E-03	.50412080E+01	.50422565E+01	-.10485012E-02	11
17	.47985060E-03	.50403560E+01	.50384796E+01	.18764076E-02	5
18	.45244460E-03	.50348990E+01	.50347151E+01	.18389901E-03	25
19	.42500030E-03	.50306070E+01	.50309453E+01	-.33834865E-03	22
20	.39761910E-03	.50259960E+01	.50271843E+01	-.11882637E-02	10
21	.37020760E-03	.50236790E+01	.50234190E+01	.25998319E-03	24
22	.34280450E-03	.50210960E+01	.50196549E+01	.14410763E-02	7
23	.31537660E-03	.50175960E+01	.50158874E+01	.17085759E-02	6
24	.26048800E-03	.50082370E+01	.50083479E+01	-.11091939E-03	26
25	.23296960E-03	.50049300E+01	.50045680E+01	.36201133E-03	21
26	.20559930E-03	.49987850E+01	.50008084E+01	-.20234010E-02	4

TABLEAU 4.13 : Traitement par les moindres carrés de L-L en fonction
de P/RT pour le mélange C_2H_4 -Ar à $X = 0,1335$.

FIGURE 4.4 : Courbe de $[(n^2-1)/n^2+2]RT/P$ en fonction de P/RT .
pour le mélange C_2H_4 -Ar avec $X = 0,1335$

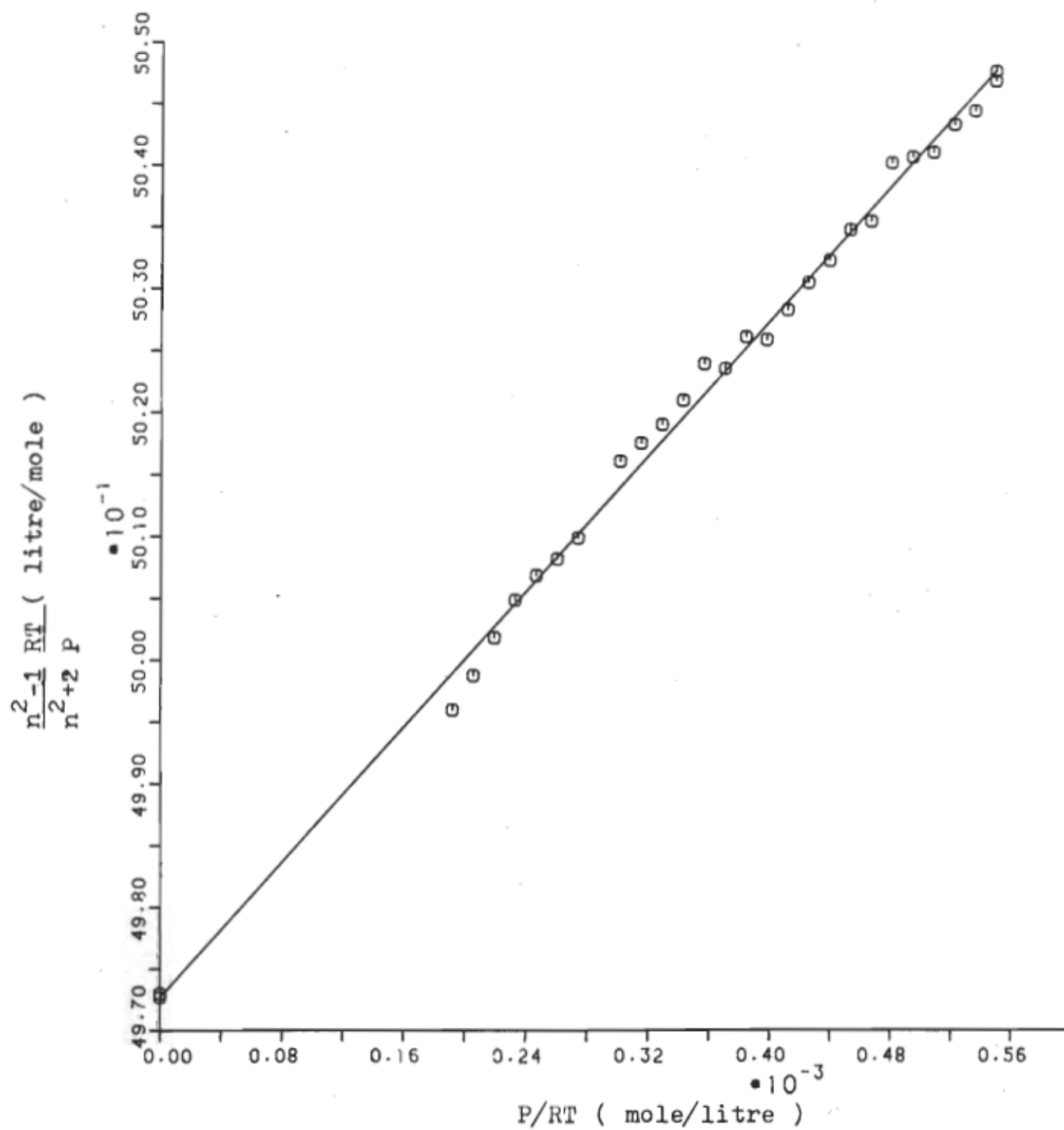


TABLEAU 4.14

Mesure de A_R : nombre de franges observées (K) à une pression
(P) pour le mélange C_2H_4 -Ar à une température $T=303$ K.

Série 6CA186

Fraction molaire X du C_2H_4 : 0,2174	
Pression calibrée	Franges observées
P ($\pm 0,005$ psi)	K ($\pm 4 \lambda/4$)
195,109	3444
184,939	3261
175,157	3085
164,833	2900
155,097	2726
145,190	2548
134,628	2360
125,156	2193
114,519	2003
105,175	1838
95,071	1659
84,660	1475
75,262	1309
65,131	1131

TABLEAU 4.15

Mesure de A_R : nombre de franges observées (K) à une pression (P) pour le mélange C_2H_4+Ar à une température $T=303$ K.

Série 6CA286

Fraction molaire X du C_2H_4 : 0,2174	
Pression calibrée	Franges observées
P ($\pm 0,005$ psi)	K ($\pm 4 \lambda/4$)
190,399	3359
180,093	3174
170,114	2995
160,081	2815
150,098	2636
139,961	2454
130,150	2281
119,916	2099
110,178	1926
100,256	1751
90,059	1571
79,715	1388
70,192	1220

CAS 1 Y=A+BX

L-L EN FT DE P/RT

-LIMITE SUR 3 DEVIATIONS STANDARDS-

			+BASSE	+HAUTE	
A=	.54949318E+01	DEVA=	.10311432E-02	.54918384E+01	.54980253E+01
B=	.22948632E+03	DEVB=	.26512445E+01	.22153258E+03	.23744005E+03

DEVIATION STANDARD DE LA DROITE	=	.12352422E-02
TEST DU CHI CARRE REDUIT	=	.15258232E-05

FAITE 0<RC> POUR CONTINUER OU 1<RC> POUR TERMINER

? 0

NPTS	X(I)	Y(I)	Y FITTE	DEV(I)	RANG
0	.00000000E+00		.54949318E+01		
1	.53503540E-03	.56161250E+01	.56177151E+01	-.15901410E-02	5
2	.52211940E-03	.56144370E+01	.56147511E+01	-.31409577E-03	19
3	.50714680E-03	.56113470E+01	.56113151E+01	.31911076E-04	24
4	.49385790E-03	.56085420E+01	.56082655E+01	.27653181E-03	20
5	.48032220E-03	.56048240E+01	.56051592E+01	-.33521024E-03	18
6	.46649310E-03	.56023510E+01	.56019856E+01	.36537900E-03	17
7	.45201140E-03	.55993150E+01	.55986623E+01	.65273100E-03	15
8	.43898020E-03	.55966520E+01	.55956718E+01	.98021311E-03	13
9	.42531290E-03	.55937780E+01	.55925353E+01	.12426715E-02	10
10	.41160450E-03	.55882980E+01	.55893894E+01	-.10914383E-02	11
11	.39814560E-03	.55844110E+01	.55863008E+01	-.18898049E-02	3
12	.38380640E-03	.55812230E+01	.55830102E+01	-.17871547E-02	4

13	.36918200E-03	.55794890E+01	.55796541E+01	-.16505498E-03	22
14	.35690230E-03	.55781150E+01	.55768360E+01	.12789682E-02	8
15	.34320760E-03	.55759870E+01	.55736933E+01	.22937144E-02	2
16	.32883820E-03	.55702500E+01	.55703957E+01	-.14570487E-03	23
17	.31403840E-03	.55682710E+01	.55669994E+01	.12716467E-02	9
18	.30213430E-03	.55652960E+01	.55642675E+01	.10284748E-02	12
19	.28841490E-03	.55625900E+01	.55611191E+01	.14708894E-02	6
20	.27492580E-03	.55587530E+01	.55580235E+01	.72945329E-03	14
21	.26070730E-03	.55543180E+01	.55547606E+01	-.44259550E-03	16
22	.24696320E-03	.55514190E+01	.55516065E+01	-.18751260E-03	21
23	.23215790E-03	.55468380E+01	.55482089E+01	-.13708988E-02	7
24	.21859750E-03	.55427940E+01	.55450970E+01	-.23029726E-02	1

TABLEAU 4.16 : Traitement par les moindres carrés de L-L en fonction
de P/RT pour le mélange C₂H₄-Ar à X = 0,2174.

FIGURE 4.5 : Courbe de $[(n^2-1)/n^2+2]RT/P$ en fonction de P/RT .
pour le mélange C_2H_4 -Ar avec $X = 0,2174$

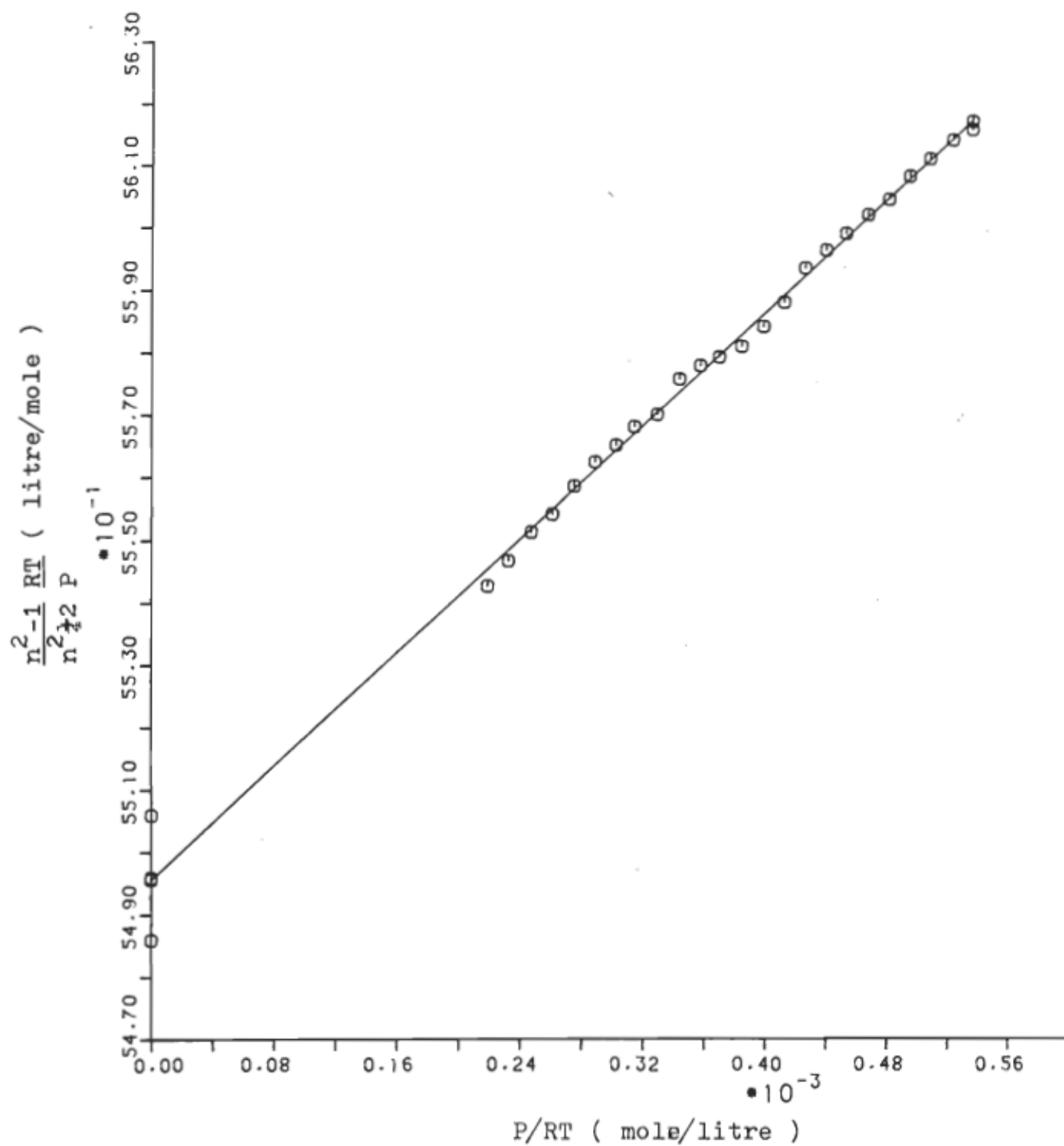


TABLEAU 4.17

Mesure de A_K : nombre de franges observées (K) à une pression (P) pour le mélange C_2H_4+Ar à une température $T=303$ K.

Série 3CA186

Fraction molaire X du C_2H_4 : 0,2887	
Pression calibrée	Franges observées
P ($\pm 0,005$ psi)	K ($\pm 4 \lambda/4$)
200,123	3832
190,079	3634
180,102	3439
170,030	3242
160,175	3051
150,071	2855
140,061	2661
130,073	2469
120,107	2277
110,075	2084
99,827	1886
90,056	1699
80,074	1509

CAS 1 Y=A+BX

L-L EN FT DE P/RT

-LIMITE SUR 3 DEVIATIONS STANDARDS-

			+BASSE	+HAUTE
A=	.59403980E+01	DEVA=	.19619983E-02	.59345121E+01
B=	.27634059E+03	DEVB=	.49348031E+01	.26153618E+03

DEVIATION STANDARD DE LA DROITE	=	.18271371E-02
TEST DU CHI CARRE REDUIT	=	.33384302E-05

FAITE 0<RC> POUR CONTINUER OU 1<RC> POUR TERMINER

? 0

NPTS	X(I)	Y(I)	Y FITTE	DEV(I)	RANG
0	.00000000E+00		.59403980E+01		
1	.54878490E-03	.60921580E+01	.60920496E+01	.10840575E-03	12
2	.52124190E-03	.60832340E+01	.60844383E+01	-.12043453E-02	6
3	.49388260E-03	.60764970E+01	.60768779E+01	-.38086004E-03	8
4	.46626280E-03	.60684020E+01	.60692454E+01	-.84338810E-03	7
5	.43923800E-03	.60617650E+01	.60617773E+01	-.12338806E-04	13
6	.41153040E-03	.60538850E+01	.60541206E+01	-.23560416E-03	11
7	.38408060E-03	.60469030E+01	.60465351E+01	.36788989E-03	9
8	.35669120E-03	.60414520E+01	.60389663E+01	.24856930E-02	3
9	.32936200E-03	.60350050E+01	.60314141E+01	.35908603E-02	1
10	.30185190E-03	.60251780E+01	.60238120E+01	.13660177E-02	5
11	.27374940E-03	.60129520E+01	.60160461E+01	-.30941207E-02	2
12	.24695500E-03	.60067330E+01	.60086417E+01	-.19087403E-02	4
13	.21958200E-03	.60008380E+01	.60010775E+01	-.23946923E-03	10

TABLEAU 4.18 : Traitement par les moindres carrés de L-L en fonction
de P/RT pour le mélange C₂H₄-Ar à X = 0,2887.

FIGURE 4.6 : Courbe de $[(n^2-1)/n^2+2]RT/P$ en fonction de P/RT .
pour le mélange C_2H_4 -Ar avec $X = 0,2887$

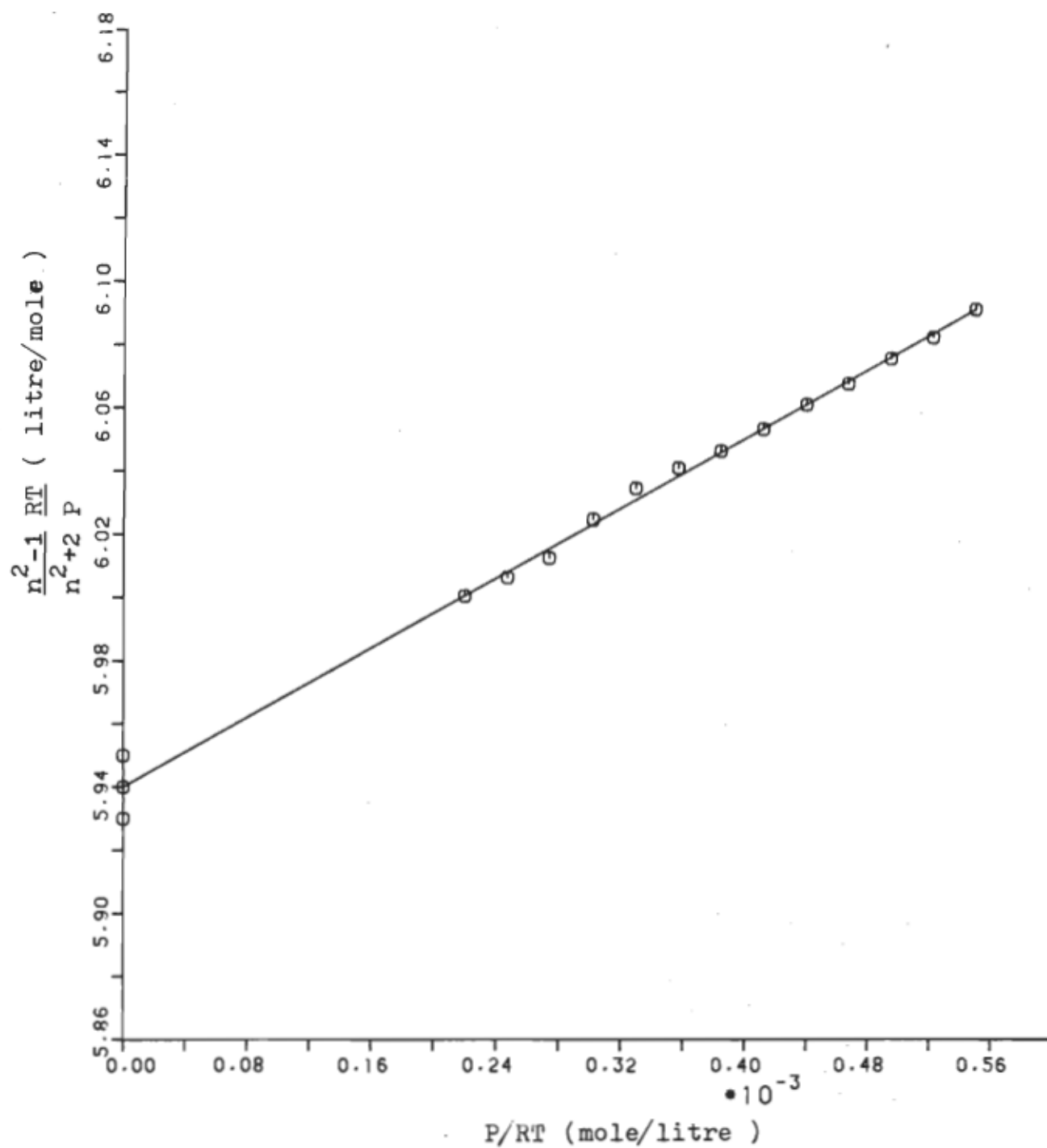


TABLEAU 4.19

Mesure de A_R : nombre de franges observées (K) à une pression (P) pour le mélange C_2H_4 -Ar à une température $T=303$ K.

Série 5CA186

Fraction molaire X du C_2H_4 : 0,4688	
Pression calibrée	Franges observées
P ($\pm 0,005$ psi)	K ($\pm 4 \lambda/4$)
200,371	4615
190,268	4375
180,091	4134
170,200	3901
159,856	3656
150,101	3427
140,141	3193
130,064	2958
120,082	2726
109,995	2491

TABLEAU 4.20

Mesure de A_R : nombre de franges observées (K) à une pression (P) pour le mélange C_2H_4 -Ar à une température $T=303$ K.

Série SCA286

Fraction molaire X du C_2H_4 : 0,4688	
Pression calibrée	Franges observée
P ($\pm 0,005$ psi)	K ($\pm 4 \lambda/4$)
200,073	4610
190,140	4373
177,515	4073
170,180	3900
159,975	3659
150,210	3429
139,938	3189
130,067	2958
119,985	2724
110,186	2497
100,121	2264
89,984	2031
80,057	1803

CAS 1 Y=A+BX

L-L EN FT DE P/RT

-LIMITE SUR 3 DEVIATIONS STANDARDS-

			+BASSE	+HAUTE
A=	.70612260E+01	DEVA=	.10619652E-02	.70580401E+01
B=	.48047017E+03	DEVB=	.25201425E+01	.47290975E+03
				.70644119E+01
				.48803060E+03

DEVIATION STANDARD DE LA DROITE	=	.12305160E-02
TEST DU CHI CARRE REDUIT	=	.15141697E-05

FAITE 0<RC> POUR CONTINUER OU 1<RC> POUR TERMINER

? 0

NPTS	X(I)	Y(I)	Y FITTE	DEV(I)	RANG
0	.00000000E+00		.70612260E+01		
1	.58006540E-03	.73408810E+01	.73399301E+01	.95087224E-03	9
2	.54982870E-03	.73220380E+01	.73254023E+01	-.33642953E-02	1
3	.52210550E-03	.73105390E+01	.73120821E+01	-.15431246E-02	4
4	.49417930E-03	.72991150E+01	.72986644E+01	.45058158E-03	11
5	.46703780E-03	.72872840E+01	.72856237E+01	.16602628E-02	3
6	.43865330E-03	.72730920E+01	.72719858E+01	.11061684E-02	8
7	.41188510E-03	.72597350E+01	.72591245E+01	.61049010E-03	10
8	.38455430E-03	.72446340E+01	.72459929E+01	-.13588757E-02	5
9	.35690250E-03	.72339080E+01	.72327070E+01	.12009894E-02	7
10	.32951140E-03	.72208970E+01	.72195464E+01	.13505960E-02	6
11	.30183210E-03	.72033770E+01	.72062473E+01	-.28703259E-02	2
12	.54901090E-03	.73251660E+01	.73250094E+01	.15663324E-03	22

13	.52175420E-03	.73121190E+01	.73119133E+01	.20566460E-03	19
14	.48711060E-03	.72955180E+01	.72952681E+01	.24988109E-03	18
15	.46698300E-03	.72859010E+01	.72855974E+01	.30359255E-03	15
16	.43897990E-03	.72724490E+01	.72721428E+01	.30624685E-03	14
17	.41218420E-03	.72595440E+01	.72592682E+01	.27578147E-03	17
18	.38399730E-03	.72460590E+01	.72457253E+01	.33374619E-03	13
19	.35691080E-03	.72330080E+01	.72327110E+01	.29700154E-03	16
20	.32924520E-03	.72195820E+01	.72194185E+01	.16349716E-03	20
21	.30235620E-03	.72064700E+01	.72064991E+01	-.29140356E-04	24
22	.27473730E-03	.71933180E+01	.71932291E+01	.88917308E-04	23
23	.24692090E-03	.71797040E+01	.71798641E+01	-.16013217E-03	21
24	.21968070E-03	.71663910E+01	.71667760E+01	-.38502856E-03	12

TABLEAU 4.21 : Traitement par les moindres carrés de L-L en fonction
de P/RT pour le mélange C₂H₄-Ar à X = 0,4688.

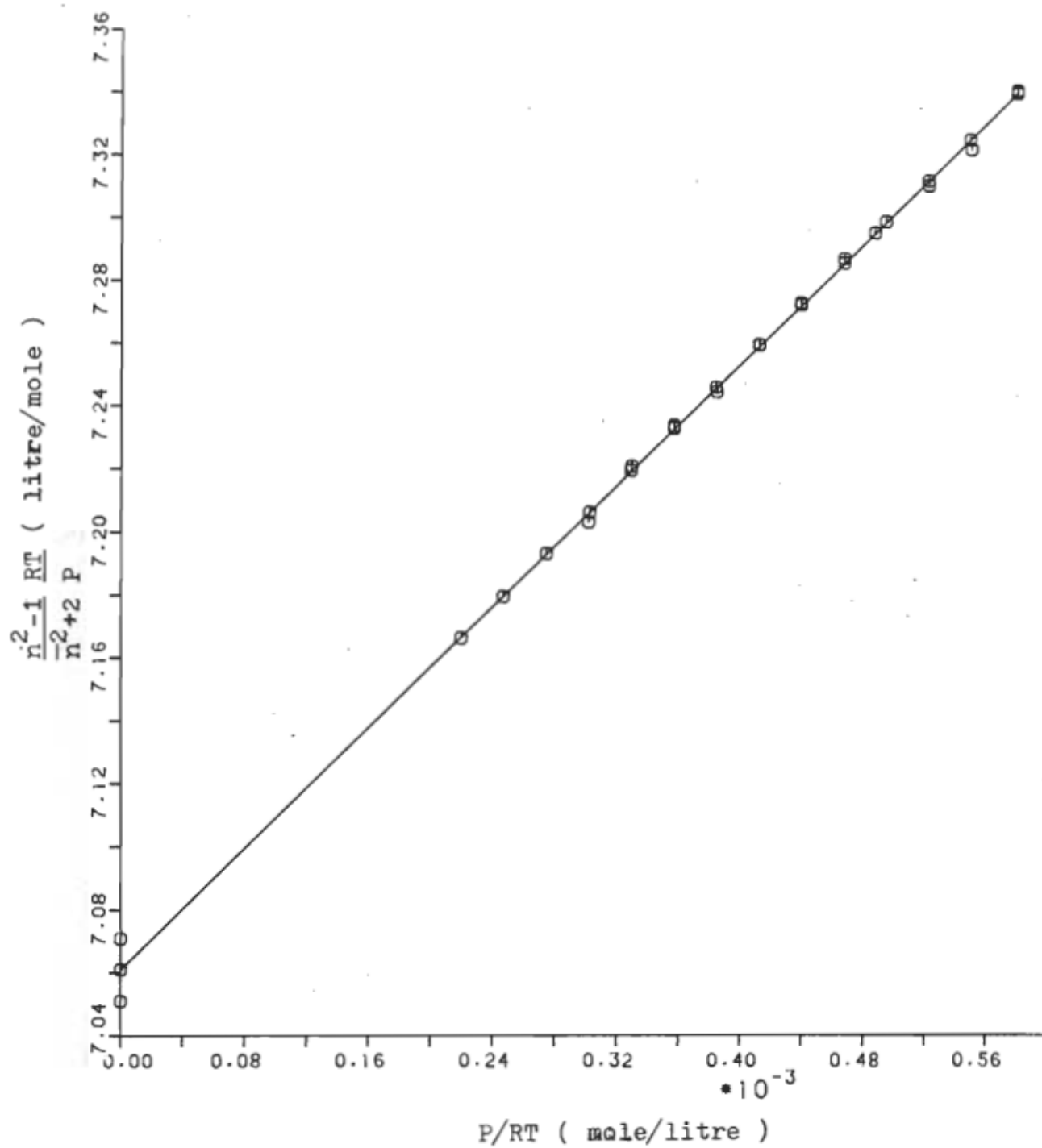
FIGURE 4.7 : Courbe de $[(n^2-1)/n^2+2]RT/P$ en fonction de P/RT .pour le mélange C_2H_4 -Ar avec $X = 0,4688$ 

TABLEAU 4.22

Mesure de A_n : nombre de franges observées (K) à une pression (P) pour le mélange C_2H_4 -Ar à une température $T=303$ K.

Série 2CA186

Fraction molaire X du C_2H_4 : 0,6057	
Pression calibrée	Franges observées
P ($\pm 0,005$ psi)	K ($\pm 4 \lambda/4$)
200,277	5258
190,175	4935
180,305	4669
159,688	4117
147,711	3795
137,178	3517
127,655	3266
117,608	3003
107,657	2742
97,636	2481
87,564	2220

TABLEAU 4.23

Mesure de A_R : nombre de franges observées (K) à une pression
(P) pour le mélange C_2H_4 -Ar à une température $T=303$ K

Série 2CA286

Fraction molaire X du C_2H_4 : 0,6057	
Pression calibrée	Franges observées
P ($\pm 0,005$ psi)	K ($\pm 4 \lambda/4$)
200,050	5202
192,577	4999
182,555	4728
172,506	4458
162,490	4190
152,546	3925
143,087	3674
132,511	3394
122,512	3131
111,923	2854
102,553	2609
92,498	2348

CAS 1 Y=A+BX

L-L EN FT DE P/RT

-LIMITE SUR 3 DEVIATIONS STANDARDS-

			+BASSE	+HAUTE
A=	.79137955E+01	DEVA=	.98682182E-03	.79108350E+01
B=	.65179058E+03	DEVB=	.23222648E+01	.64482378E+03

DEVIATION STANDARD DE LA DROITE	=	.12208224E-02
TEST DU CHI CARRE REDUIT	=	.14904073E-05

FAITE 0<RC> POUR CONTINUER OU 1<RC> POUR TERMINER

? 0

NPTS	X(I)	Y(I)	Y FITTE	DEV(I)	RANG
0	.00000000E+00		.79137955E+01		
1	.57847790E-03	.82900070E+01	.82908419E+01	-.83494552E-03	8
2	.54858480E-03	.82707150E+01	.82713579E+01	-.64290468E-03	9
3	.52809200E-03	.82573920E+01	.82580009E+01	-.60889078E-03	11
4	.50060930E-03	.82396890E+01	.82400879E+01	-.39892594E-03	13
5	.47305250E-03	.82218910E+01	.82221267E+01	-.23566341E-03	16
6	.44558630E-03	.82040740E+01	.82042245E+01	-.15045312E-03	20
7	.41831750E-03	.81864480E+01	.81864509E+01	-.29062799E-05	26
8	.39237860E-03	.81694980E+01	.81695442E+01	-.46175729E-04	24
9	.36337670E-03	.81506350E+01	.81506410E+01	-.60106457E-05	25
10	.33595710E-03	.81326960E+01	.81327692E+01	-.73173790E-04	22
11	.30691950E-03	.81138900E+01	.81138427E+01	.47260217E-04	23
12	.28122480E-03	.80969170E+01	.80970952E+01	-.17817649E-03	18

13	.25365160E-03	.80788160E+01	.80791232E+01	-.30722460E-03	15
14	.56560860E-03	.82804030E+01	.82824539E+01	-.20508571E-02	4
15	.54920720E-03	.82716520E+01	.82717636E+01	-.11157913E-03	21
16	.52150520E-03	.82547540E+01	.82537077E+01	.10463234E-02	6
17	.49443930E-03	.82376410E+01	.82360664E+01	.15746219E-02	5
18	.46653420E-03	.82201920E+01	.82178781E+01	.23139031E-02	3
19	.43790250E-03	.82029180E+01	.81992162E+01	.37017753E-02	1
20	.40505870E-03	.81754840E+01	.81778089E+01	-.23249454E-02	2
21	.37617480E-03	.81591360E+01	.81589827E+01	.15330839E-03	19
22	.35006040E-03	.81413440E+01	.81419616E+01	-.61757181E-03	10
23	.32250920E-03	.81248790E+01	.81240040E+01	.87504069E-03	7
24	.29522110E-03	.81059970E+01	.81062178E+01	-.22083292E-03	17
25	.26774120E-03	.80879880E+01	.80883067E+01	-.31869309E-03	14
26	.24012130E-03	.80697220E+01	.80703043E+01	-.58230258E-03	12

TABLEAU 4.24 : Traitement par les moindres carrés de L-L en fonction
de P/RT pour le mélange C₂H₄-Ar à X = 0,6057.

FIGURE 4.8 : Courbe de $[(n^2-1)/n^2+2]RT/P$ en fonction de P/RT .
pour le mélange C_2H_4 -Ar avec $X = 0,6057$

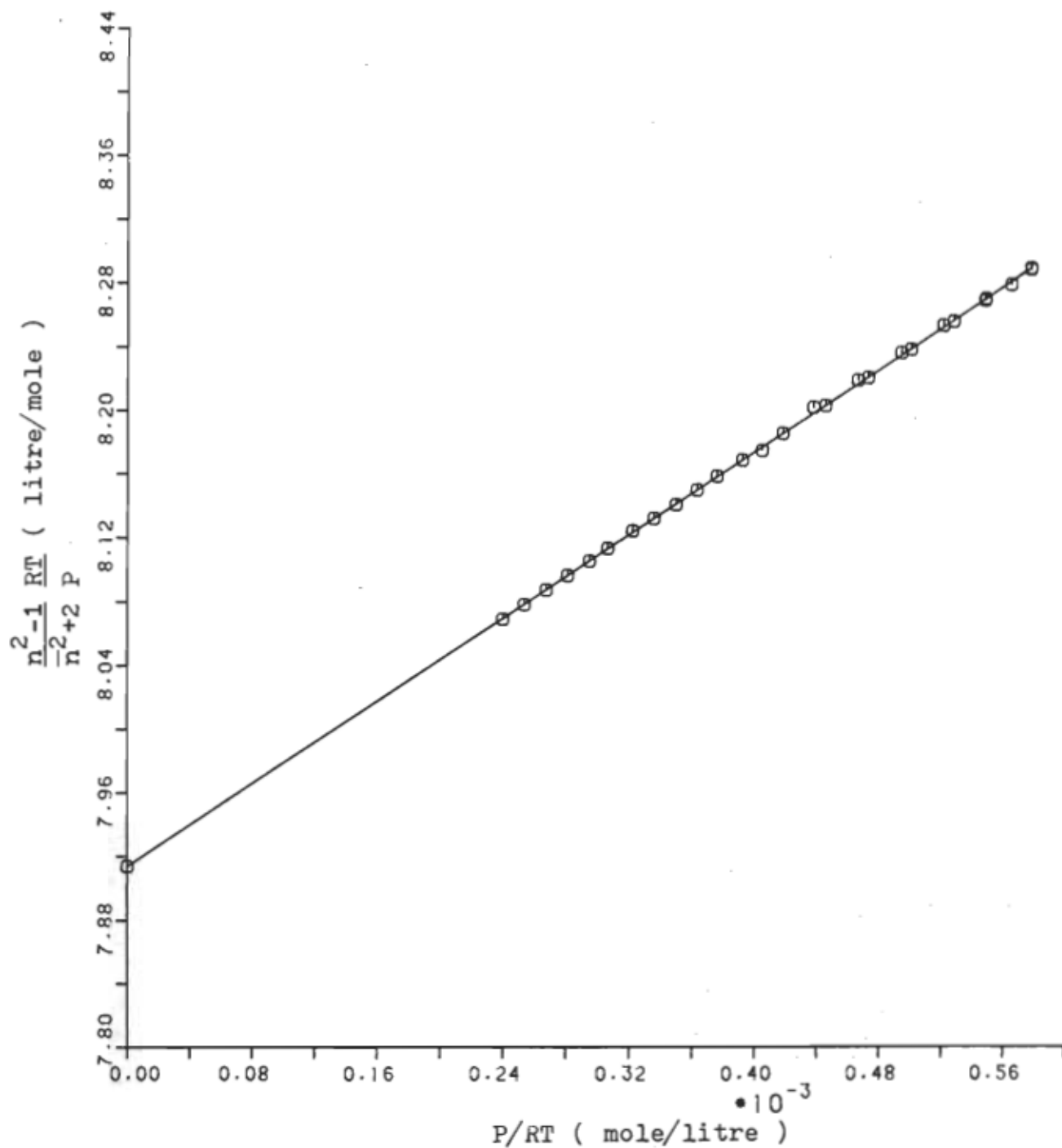


TABLEAU 4.25

Mesure de A_R : nombre de franges observées (K) à une pression (P) pour le mélange C_2H_4 -Ar à une température $T=303$ K.

Série 4CA186

Fraction molaire X du C_2H_4 : 0,7440	
Pression calibrée	Franges observées
P ($\pm 0,005$ psi)	K ($\pm 4 \lambda/4$)
200,351	5871
190,366	5562
170,247	4944
160,056	4634
149,946	4327
140,149	4033
130,295	3739
119,930	3431
109,147	3113
90,905	2578

TABLEAU 4.26

Mesure de A_R : nombre de franges observées (K) à une pression (P) pour le mélange C_2H_4 -Ar à une température $T=303$ K.

Série 4CA2

Fraction molaire X du C_2H_4 : 0,7440	
Pression calibrée	Franges observées
P ($\pm 0,005$ psi)	K ($\pm 4 \lambda/4$)
200,181	5861
190,123	5549
180,141	5244
170,052	4936
160,162	4635
150,087	4331
140,144	4032
130,117	3732
120,126	3436
110,194	3143
99,905	2841
70,122	2555

CAS 1 Y=A+BX

L-L EN FT DE P/RT

-LIMITE SUR 3 DEVIATIONS STANDARDS-

			+BASSE	+HAUTE
A=	.87745815E+01	DEVA=	.20159953E-02	.87685336E+01
B=	.95874083E+03	DEVB=	.49892908E+01	.87806295E+01
			.94377296E+03	.97370870E+03

DEVIATION STANDARD DE LA DROITE	=	.23540292E-02
TEST DU CHI CARRE REDUIT	=	.55414536E-05

FAITE 0<RC> POUR CONTINUER OU 1<RC> POUR TERMINER

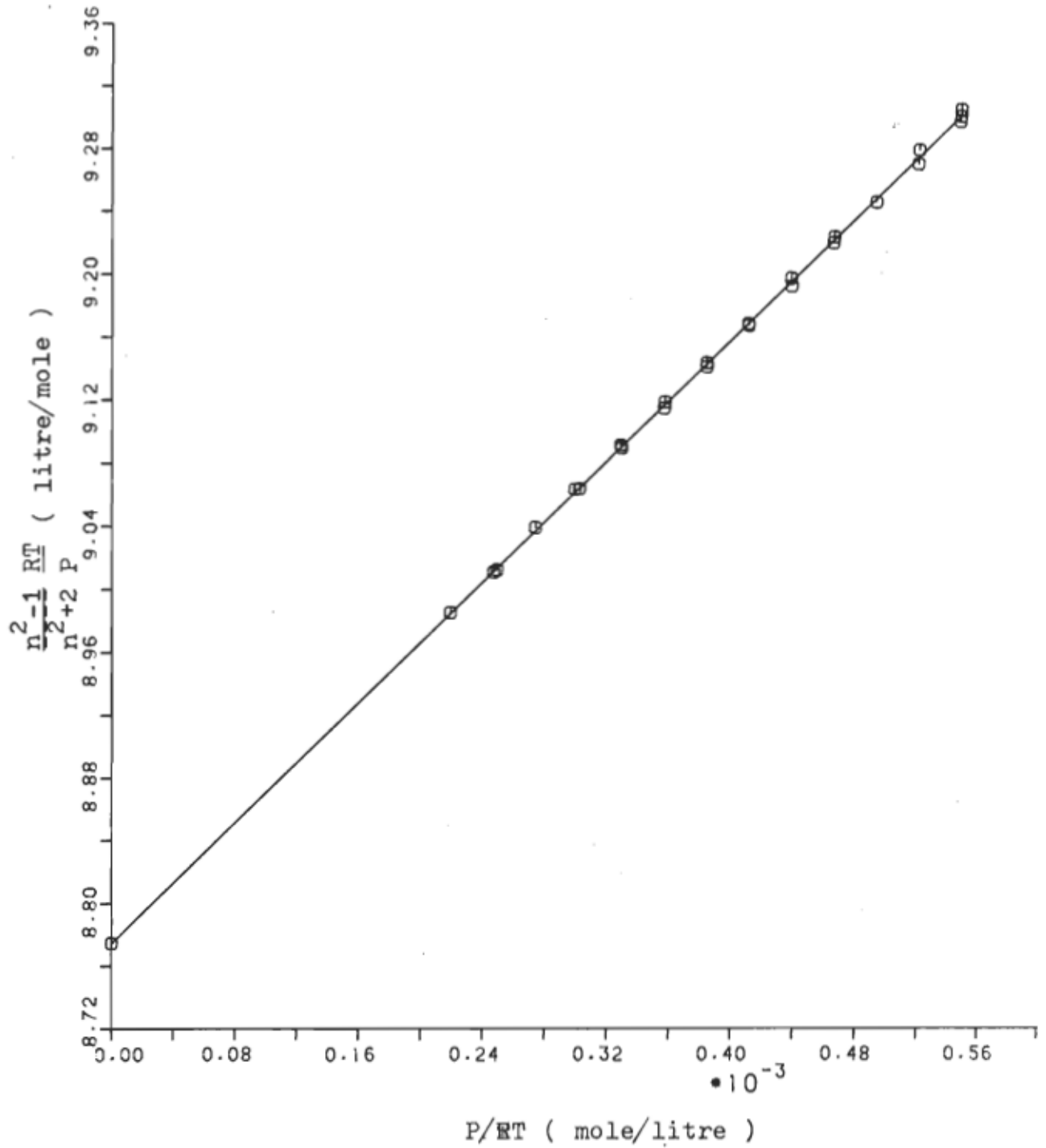
? 0

NPTS	X(I)	Y(I)	Y FITTE	DEV(I)	RANG
0	.00000000E+00		.87745815E+01		
1	.55013790E-03	.93065490E+01	.93020212E+01	.45277871E-02	2
2	.52272030E-03	.92804440E+01	.92757348E+01	.47091597E-02	1
3	.46747620E-03	.92246480E+01	.92227701E+01	.18779341E-02	10
4	.43949300E-03	.91985210E+01	.91959414E+01	.25795706E-02	6
5	.41173230E-03	.91693020E+01	.91693261E+01	-.24112821E-04	23
6	.38483100E-03	.91443530E+01	.91435347E+01	.81826192E-03	19
7	.35777320E-03	.91193040E+01	.91175933E+01	.17106796E-02	13
8	.32931220E-03	.90917160E+01	.90903066E+01	.14094024E-02	15
9	.29970350E-03	.90638000E+01	.90619195E+01	.18804721E-02	9
10	.24961330E-03	.90125960E+01	.90138960E+01	-.13000079E-02	16
11	.54967110E-03	.92986060E+01	.93015737E+01	-.29676727E-02	5
12	.52205310E-03	.92712800E+01	.92750952E+01	-.38151684E-02	3

13	.49464380E-03	.92467900E+01	.92488168E+01	-.20267533E-02	7
14	.46694070E-03	.92210430E+01	.92222567E+01	-.12136602E-02	17
15	.43978410E-03	.91932260E+01	.91962205E+01	-.29945189E-02	4
16	.41211940E-03	.91680900E+01	.91696972E+01	-.16072414E-02	14
17	.38481730E-03	.91417340E+01	.91435216E+01	-.17876033E-02	12
18	.35728440E-03	.91151860E+01	.91171247E+01	-.19386879E-02	8
19	.32985040E-03	.90898350E+01	.90908226E+01	-.98759191E-03	18
20	.30257840E-03	.90641440E+01	.90646758E+01	-.53181194E-03	21
21	.27432620E-03	.90394510E+01	.90375893E+01	.18617258E-02	11
22	.24746330E-03	.90112370E+01	.90118347E+01	-.59771512E-03	20
23	.21948570E-03	.89854290E+01	.89850114E+01	.41755237E-03	22

TABLEAU 4.27 : Traitement par les moindres carrés de L-L en fonction
de P/RT pour le mélange C₂H₄-Ar à X = 0,7440.

FIGURE 4.9 : Courbe de $[(n^2-1)/n^2+2]RT/P$ en fonction de P/RT .
pour le mélange C_2H_4 -Ar avec $X = 0,7440$



4.4 MESURES DE B_R ET C_R

Pour l'évaluation de B_R et C_R , nous avons utilisé la méthode de l'expansion d'une cellule à l'autre telle que décrite dans la section (2.2) dans laquelle on avait abouti à l'équation (2.64):

$$D_A/(n_1-1) + D_B/(n_2-1) = (B_n/2A_n^2) [(n_1-1)+(n_2-1)] + \frac{1}{2} [(3C_n/4A_n^3) - (B_n^2/A_n^4)] \cdot [(n_1-1) + (n_2-1)]^2 + \dots \quad (4.11b)$$

La pente à l'origine de la courbe de cette équation en fonction de $[(n_1-1)+(n_2-1)]$ nous donne le terme $B_n/2A_n^2$ à partir duquel on peut déterminer le coefficient B_R en utilisant les relations (2.65) connaissant A_R que l'on calcule par la méthode indiquée dans la section 4.3. Quant à la dérivée seconde, elle nous permettra de calculer le coefficient C_R moyennant la relation (2.66). Le tableau (4.28) nous donne tout d'abord une récapitulation de nos résultats pour B_R et C_R . Par la suite, un premier tableau pour chaque mélange nous donnera le nombre de franges observées durant la rentrée 'K' et l'expansion ' ΔK ', correspondant à une diminution du nombre de franges, du gaz pour la détermination de B_R et C_R . Un deuxième tableau nous indique les valeurs de n_1-1 , n_2-1 , $D_A/(n_1-1)$ et $D_B/(n_2-1)$. Finalement, un graphique de $[D_A/(n_1-1) + D_B/(n_2-1)]$ en fonction de $[(n_1-1)+(n_2-1)]$ est présenté pour chaque mélange ainsi que pour le C_2H_4 pur. Enfin, à l'annexe B, un exemple de calcul donne le cheminement pour déduire B_R .

TABLEAU 4.28

Les coefficients du viriel de l'indice de réfraction pour les différents mélanges C_2H_4 -Ar à la température de 303 K.

Fraction Molaire x du C_2H_4	A_R ($cm^3/mole$)	B_R ($cm^6/mole^2$)	C_R ($cm^9/mole^3$)
* 0,0000	$4,142 \pm 0,002$	$1,23 \pm 0,05$	-69 ± 2
0,1335	$4,973 \pm 0,003$	$1,88 \pm 0,44$	—
0,2174	$5,496 \pm 0,003$	$2,37 \pm 0,53$	—
0,2887	$5,940 \pm 0,006$	$3,14 \pm 0,27$	-158 ± 29
0,4688	$7,061 \pm 0,003$	$5,47 \pm 0,80$	-297 ± 85
0,6057	$7,914 \pm 0,007$	$7,10 \pm 0,99$	-389 ± 106
0,7440	$8,775 \pm 0,006$	$10,52 \pm 2,80$	-657 ± 308
1,0000	$10,369 \pm 0,008$	$16,86 \pm 2,10$	-638 ± 223

* : réf [33b]

TABLEAU 4.29

Nombre de franges observées durant la rentrée et l'expansion
du C_2H_4 pur gazeux à $T=303\text{ K}$

Série BRCB4

KA	ΔKA	KB	ΔKB
$\pm 4 \lambda/4$	$\pm 8 \lambda/4$	$\pm 4 \lambda/4$	$\pm 8 \lambda/4$
19580	165	19644	109
22922	221	23039	151
24524	251	24346	168
26456	280	26541	213
26450	272	26532	231
28416	318	28667	236
31338	391	31448	305
32540	429	32627	327
35526	520	35690	379
39242	577	39378	492
40107	647	40234	469
42580	683	42737	586
47710	879	48466	734

NA-1	INCERT ABS	DA/NA-1	INCERT ABS
.516348985E-01	.232616323E-03	.843211471E-02	.410344800E-03
.604490049E-01	.205748272E-03	.962821851E-02	.350542623E-03
.646718540E-01	.195728372E-03	.102391561E-01	.327687224E-03
.697675957E-01	.185451051E-03	.105912479E-01	.303699978E-03
.697525641E-01	.185478846E-03	.102872934E-01	.303691880E-03
.749377048E-01	.176652916E-03	.111731622E-01	.282759316E-03
.826413124E-01	.165912686E-03	.124642972E-01	.256510595E-03
.858111522E-01	.162158945E-03	.131870466E-01	.247116950E-03
.936867012E-01	.154166088E-03	.146456496E-01	.226476770E-03
.103485251E+00	.146321696E-03	.146910763E-01	.204924675E-03
.105767958E+00	.144762722E-03	.161193368E-01	.200686453E-03
.112290391E+00	.140769773E-03	.160355433E-01	.188956593E-03
.125818909E+00	.134257580E-03	.184194600E-01	.168832765E-03
.000000000E+00	.000000000E+00	.000000000E+00	.000000000E+00

NB-1	INCERT ABS	DB/NB-1	INCERT ABS
.518025972E-01	.256536521E-03	.553872907E-02	.408182352E-03
.607564678E-01	.232803977E-03	.655416228E-02	.348147774E-03
.642026782E-01	.225796007E-03	.691706254E-02	.329501254E-03
.699927758E-01	.215959032E-03	.804033156E-02	.302438108E-03
.699690416E-01	.215995088E-03	.869132797E-02	.302712650E-03
.755982739E-01	.208268781E-03	.823252170E-02	.279989408E-03
.829329425E-01	.200273092E-03	.969852133E-02	.255464496E-03
.860418631E-01	.197448427E-03	.100162465E-01	.246272050E-03
.941188858E-01	.191343344E-03	.106136791E-01	.225191497E-03
.103846229E+00	.185830864E-03	.124890831E-01	.204385150E-03
.106101244E+00	.184779456E-03	.116668971E-01	.199876927E-03
.112701998E+00	.182100691E-03	.137189553E-01	.188504744E-03
.127811473E+00	.177731662E-03	.151446409E-01	.166406674E-03
.000000000E+00	.000000000E+00	.000000000E+00	.000000000E+00

TABLEAU 4.30 : Valeurs de $D_A/(n_1-1)$ en fonction (n_1-1) et de $D_B/(n_2-1)$ en fonction de (n_2-1) pour le C_2H_4 pur.

CAS 3 Y=A+BX+CX**2

DA/NA-1 FT DE NA-1

-LIMITE SUR 3 DEVIATIONS STANDARDS-

			+BASSE	+HAUTE
A=	.14445951E-02	DEVA=	.19662989E-02	-.44543016E-02
B=	.13262561E+00	DEVB=	.46400394E-01	-.65755703E-02
C=	.11606102E-01	DEVC=	.26133312E+00	-.77239327E+00

DEVIATION STANDARD DE LA DROITE	=	.41799792E-03
TEST DU CHI CARRE REDUIT	=	.17472226E-06

FAITE 0<RC> POUR CONTINUER OU 1<RC> POUR TERMINER

? 0

NPTS	X(I)	Y(I)	Y FITTE	DEV(I)	RANG
0	.00000000E+00		.14445951E-02		
1	.51634900E-01	.84321150E-02	.83236490E-02	.10846596E-03	11
2	.60449000E-01	.96282190E-02	.95040903E-02	.12412867E-03	10
3	.64671850E-01	.10239160E-01	.10070281E-01	.16887934E-03	8
4	.69767600E-01	.10591250E-01	.10754059E-01	-.16280861E-03	9
5	.69752560E-01	.10287290E-01	.10752040E-01	-.46474957E-03	4
6	.74937700E-01	.11173160E-01	.11448429E-01	-.27526928E-03	7
7	.82641310E-01	.12464300E-01	.12484214E-01	-.19914226E-04	13
8	.85811150E-01	.13187050E-01	.12910813E-01	.27623653E-03	6
9	.93686700E-01	.14645650E-01	.13971720E-01	.67393000E-03	1
10	.10348530E+00	.14691080E-01	.15293688E-01	-.60260841E-03	2
11	.10576800E+00	.16119340E-01	.15601977E-01	.51736331E-03	3
12	.11229040E+00	.16035540E-01	.16483521E-01	-.44798092E-03	5
13	.12581890E+00	.18419460E-01	.18315133E-01	.10432721E-03	12

TABLEAU 4.31 : Traitement par les moindres carrés de $D_n/(n_1-1)$ en fonction de (n_1-1) pour le C_2H_4 pur.

CAS 3 Y=A+BX+CX**2

DB/NB-1 FT DE NB-1

-LIMITE SUR 3 DEVIATIONS STANDARDS-

			+BASSE	+HAUTE
A=	-.10719904E-02	DEVA=	.20045435E-02	-.70856210E-02
B=	.12983788E+00	DEVB=	.46889046E-01	-.10829254E-01
C=	-.23213886E-01	DEVC=	.26163972E+00	-.80813304E+00

DEVIATION STANDARD DE LA DROITE = .44091934E-03

TEST DU CHI CARRE REDUIT = .19440987E-06

FAITE 0<RC> POUR CONTINUER OU 1<RC> POUR TERMINER

? 0

NPTS	X(I)	Y(I)	Y FITTE	DEV(I)	RANG
0	.00000000E+00		-.10719904E-02		
1	.51802600E-01	.55387290E-02	.55916549E-02	-.52925868E-04	12
2	.60756470E-01	.65541620E-02	.67308105E-02	-.17664853E-03	8
3	.64202680E-01	.69170630E-02	.71682624E-02	-.25119942E-03	7
4	.69992780E-01	.80403320E-02	.79019994E-02	.13833256E-03	10
5	.69969040E-01	.86913280E-02	.78989942E-02	.79233378E-03	1
6	.75598270E-01	.82325220E-02	.86108593E-02	-.37833734E-03	4
7	.82932940E-01	.96985210E-02	.95361849E-02	.16233614E-03	9
8	.86041860E-01	.10016250E-01	.99276455E-02	.88604477E-04	11
9	.94118890E-01	.10613680E-01	.10942570E-01	-.32889000E-03	5
10	.10384620E+00	.12489080E-01	.12160841E-01	.32823889E-03	6
11	.10610120E+00	.11666900E-01	.12442635E-01	-.77573535E-03	2
12	.11270200E+00	.13718960E-01	.13266142E-01	.45281801E-03	3
13	.12781150E+00	.15144640E-01	.15143567E-01	.10726645E-05	13

TABLEAU 4.32 : Traitement par les moindres carrés de $D_B/(n_z-1)$ en fonction de (n_z-1) pour C_2H_4 pur.

C2H4

COMPARAISON ENTRE DA/NA-1 (CELL-A) ET DB/NB-1 (CELL-B)

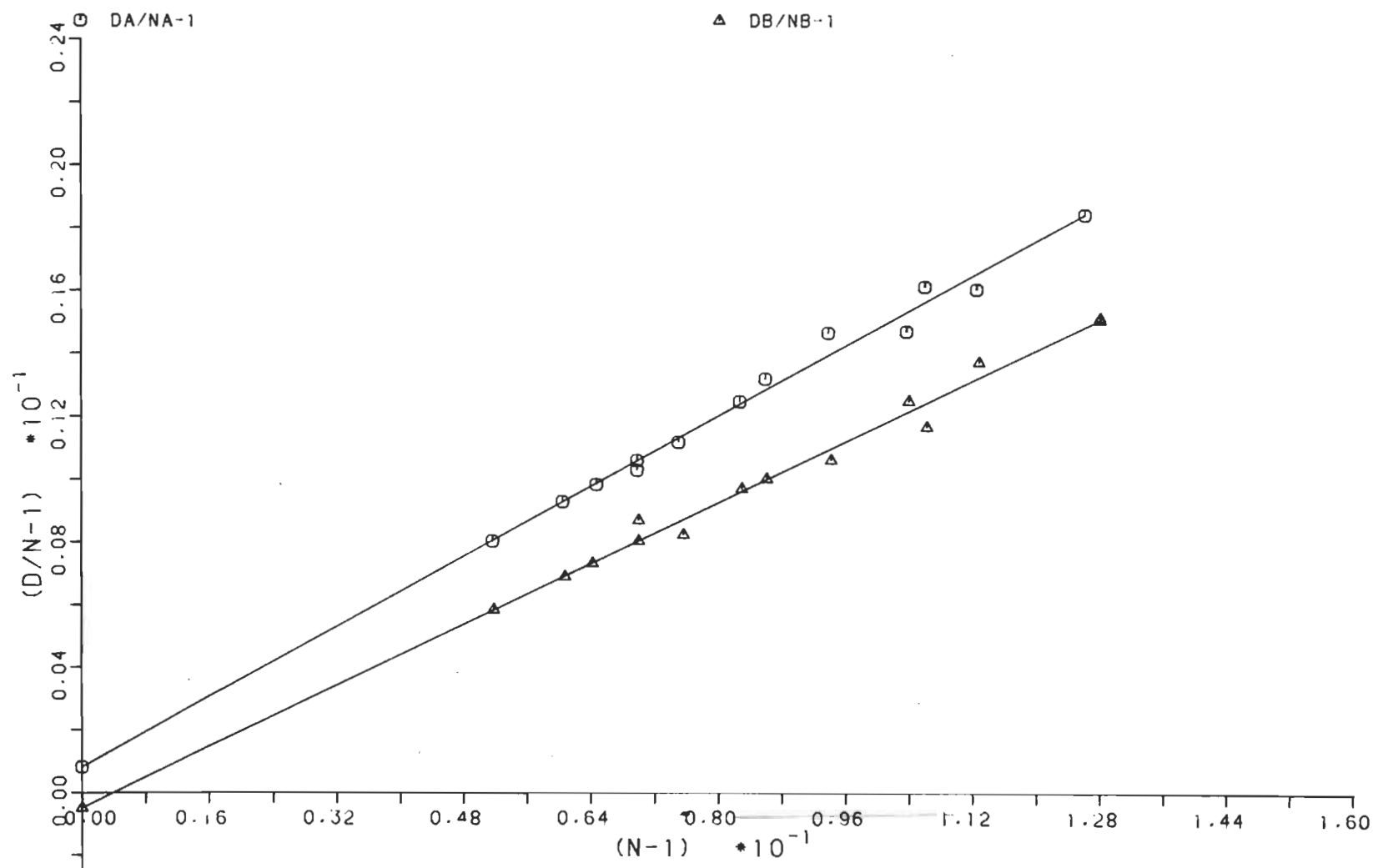


FIGURE 4.10 : Courbe de $D_A/(n_1-1)$ en fonction de (n_1-1)
et de $D_B/(n_2-1)$ en fonction de (n_2-1) .

CAS 4 Y= BX+CX**2

DA/NA-1+DB/NB-1 FT DE NA-1+NB-1

-LIMITE SUR 3 DEVIATIONS STANDARDS-

			+BASSE	+HAUTE
B=	.13559033E+00	DEVB=	.21676244E-02	.12908746E+00
C=	-.14983323E-01	DEVC=	.11061142E-01	-.48166749E-01

DEVIATION STANDARD DE LA DROITE	=	.29847542E-03
TEST DU CHI CARRE REDUIT	=	.89087573E-07

FAITE 0<RC> POUR CONTINUER OU 1<RC> POUR TERMINER

? 0

NPTS	X(I)	Y(I)	Y FITTE	DEV(I)	RANG
0	.00000000E+00		.00000000E+00		
1	.10343750E+00	.13970840E-01	.13864814E-01	.10602642E-03	9
2	.12120550E+00	.16182380E-01	.16214177E-01	-.31797294E-04	11
3	.12887450E+00	.17156220E-01	.17225284E-01	-.69063576E-04	10
4	.13976040E+00	.18631580E-01	.18657490E-01	-.25910142E-04	12
5	.13972160E+00	.18978620E-01	.18652392E-01	.32622829E-03	3
6	.15053600E+00	.19405680E-01	.20071688E-01	-.66600771E-03	1
7	.16557430E+00	.22162820E-01	.22039509E-01	.12331135E-03	8
8	.17185300E+00	.23203290E-01	.22859096E-01	.34419408E-03	2
9	.18780560E+00	.25259330E-01	.24936148E-01	.32318242E-03	4
10	.20733150E+00	.27180160E-01	.27468068E-01	-.28790838E-03	5
11	.21186920E+00	.27786230E-01	.28054835E-01	-.26860525E-03	6
12	.22499240E+00	.29754500E-01	.29748315E-01	.61854408E-05	13
13	.25363040E+00	.33564100E-01	.33425977E-01	.13812294E-03	7

TABLEAU 4.33 : Traitement par les moindres carrés de $[D_A/(n_1-1) + D_B/(n_2-1)]$ en fonction de $(n_1-1)+(n_2-1)$ pour C_2H_4 pur.

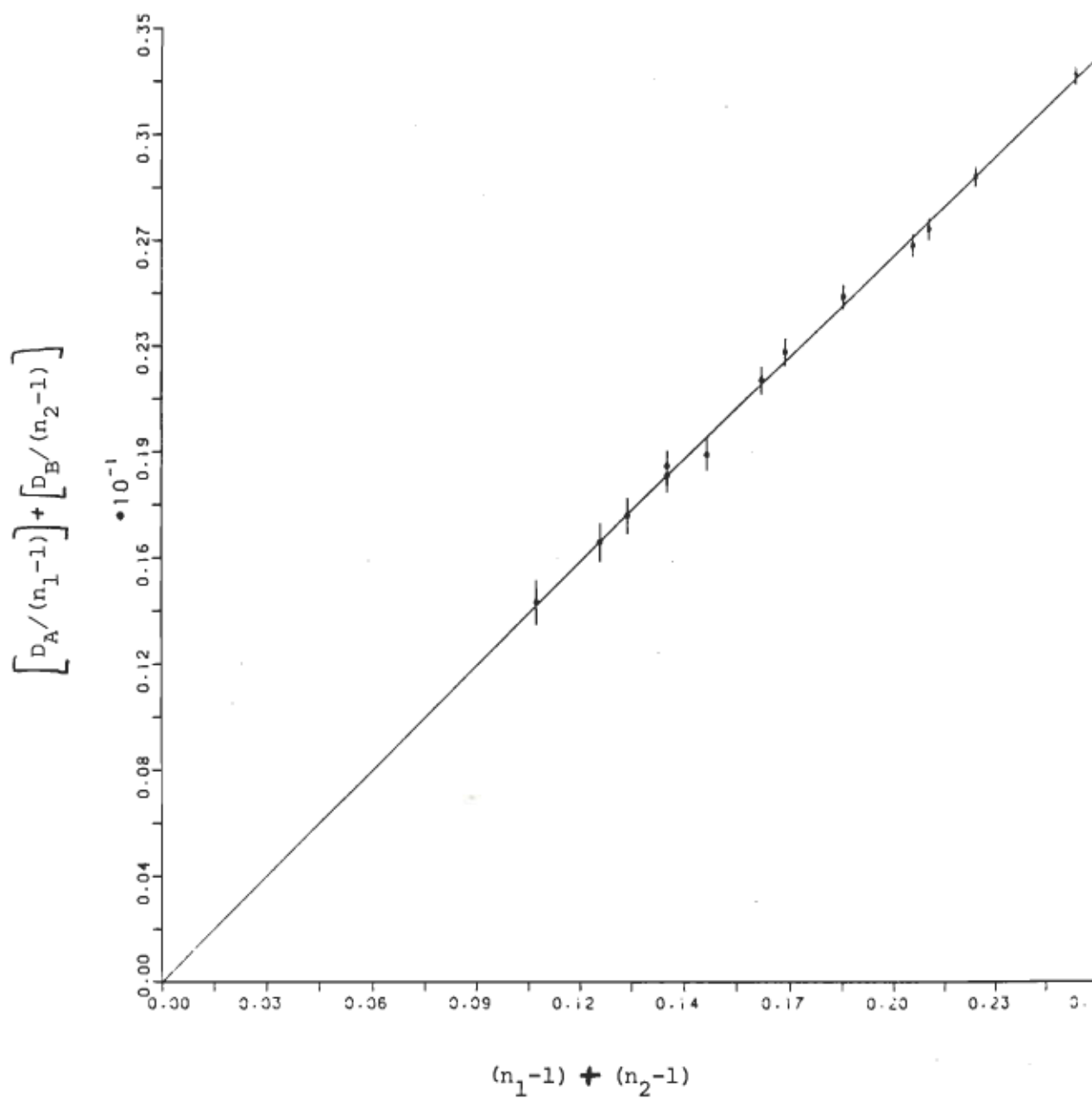


FIGURE 4.11 : Courbe de $\left[\frac{D_A}{(n_1 - 1)} + \frac{D_B}{(n_2 - 1)} \right]$ en fonction de $(n_1 - 1) + (n_2 - 1)$ pour le C_2H_4 pur.

TABLEAU 4.34

Nombre de franges observées durant la rentrée et l'expansion
du mélange C_2H_4 -Ar gazeux à $T=303$ K pour $X_{C_2H_4} = 0,1335$.

Série BR1CA85

KA	ΔKA	KB	ΔKB
$\pm 4 \lambda/4$	$\pm 8 \lambda/4$	$\pm 4 \lambda/4$	$\pm 8 \lambda/4$
3511	1,3	3525	5,4
6792	8,1	6814	20,0
8547	17,4	8574	26,4
10464	28,1	10500	42,8
12240	39,7	12279	52,0
13930	50,0	13977	63,0
15686	59,1	15737	76,2
16441	64,2	16493	86,1
18184	83,0	18244	101,0

NA-1	INCERT ABS	DA/NA-1	INCERT ABS
.925925526E-02	.115297412E-02	.370254253E-03	.227895412E-02
.179122325E-01	.605634738E-03	.119252656E-02	.117849398E-02
.225404097E-01	.486326711E-03	.203573012E-02	.936997901E-03
.275955396E-01	.402355488E-03	.268534562E-02	.765513185E-03
.322775144E-01	.348530656E-03	.324356932E-02	.654553736E-03
.367353325E-01	.310410884E-03	.358937464E-02	.575100350E-03
.413669380E-01	.279849078E-03	.376761803E-02	.510635655E-03
.433563949E-01	.268826936E-03	.390494234E-02	.487199282E-03
.479545087E-01	.247057637E-03	.456437594E-02	.440568012E-03
.000000000E+00	.000000000E+00	.000000000E+00	.000000000E+00

NB-1	INCERT ABS	DB/NB-1	INCERT ABS
.929458873E-02	.115344753E-02	.153213256E-02	.227777563E-02
.179686592E-01	.613028236E-03	.293526344E-02	.117836824E-02
.226113385E-01	.496424921E-03	.307900515E-02	.935477466E-03
.276894092E-01	.415106724E-03	.407626904E-02	.764366223E-03
.323800845E-01	.363759630E-03	.423504595E-02	.653280368E-03
.368584702E-01	.327765501E-03	.450750278E-02	.573783190E-03
.415011496E-01	.299380156E-03	.484203144E-02	.509548512E-03
.434929790E-01	.289267845E-03	.522055597E-02	.486310360E-03
.481108693E-01	.269459835E-03	.553618928E-02	.439605160E-03
.000000000E+00	.000000000E+00	.000000000E+00	.000000000E+00

TABLEAU 4.35 : Valeurs de $D_A/(n_1-1)$ en fonction (n_1-1) et de $D_B/(n_2-1)$
en fonction de (n_2-1) pour le mélange C_2H_4 -Ar avec $X = 0,1335$

CAS 2 Y=BX

(DA/NA-1)+(DB/NB-1) FT DE (NA-1)+(NB-1)

-LIMITE SUR 3 DEVIATIONS STANDARDS-

B= .10870128E+00 DEVB= .19853342E-02 +BASSE .10274528E+00 +HAUTE .11465729E+00

DEVIATION STANDARD DE LA DROITE = .39687786E-03
TEST DU CHI CARRE REDUIT = .15751204E-06

FAITE 0<RC> POUR CONTINUER OU 1<RC> POUR TERMINER

? 0

NPTS	X(I)	Y(I)	Y FITTE	DEV(I)	RANG
0	.00000000E+00		.00000000E+00		
1	.18553840E-01	.19023870E-02	.20168262E-02	-.11443923E-03	8
2	.35880890E-01	.41277900E-02	.39002988E-02	.22749118E-03	6
3	.45151750E-01	.51147350E-02	.49080532E-02	.20668180E-03	7
4	.55284950E-01	.67616150E-02	.60095451E-02	.75206994E-03	1
5	.64657600E-01	.74786150E-02	.70283641E-02	.45025085E-03	2
6	.73593800E-01	.80968770E-02	.79997406E-02	.97136437E-04	9
7	.82868090E-01	.86096490E-02	.90078678E-02	-.39821880E-03	3
8	.86849370E-01	.91254980E-02	.94406380E-02	-.31514004E-03	5
9	.96065380E-01	.10100570E-01	.10442430E-01	-.34186016E-03	4

TABLEAU 4.36 : Traitement par les moindres carrés de $[D_A/(n_1-1) + D_B/(n_2-1)]$ en fonction de $(n_1-1)+(n_2-1)$ pour le mélange C_2H_4 -Ar à $X = 0,1335$.

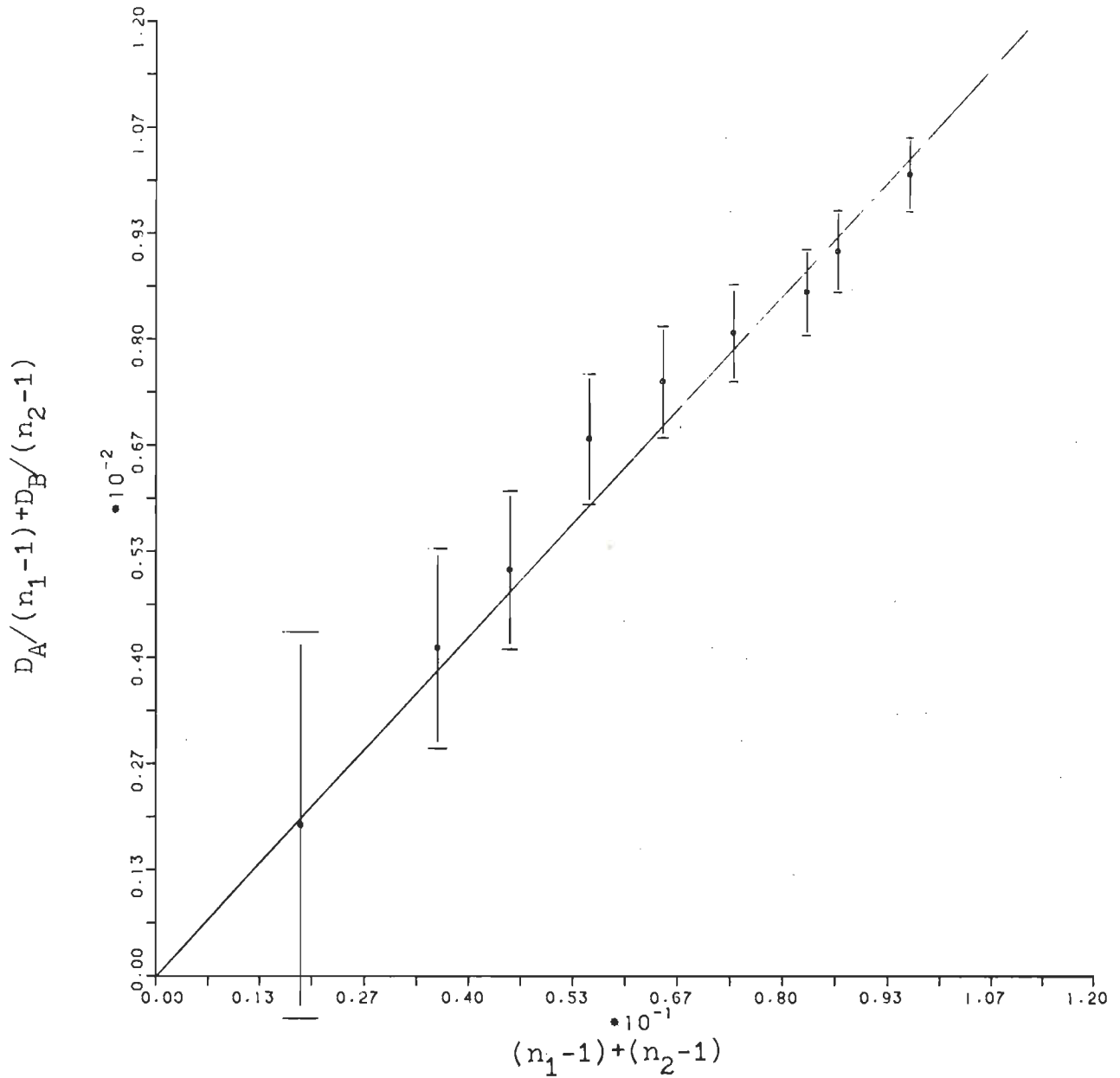


FIGURE 4.12 : Courbe de $[D_A / (n_1 - 1) + D_B / (n_2 - 1)]$ en fonction de $[(n_1 - 1) + (n_2 - 1)]$ pour le mélange C_2H_4 -Ar avec $X = 0,1335$.

TABLEAU 4.37

Nombre de franges observées durant la rentrée et l'expansion
du mélange C_2H_4 -Ar gazeux à $T=303$ K pour $X_{C_2H_4} = 0,2174$.

Série BR6CAB5

KA	ΔKA	KB	ΔKB
$\pm 4 \lambda/4$	$\pm 8 \lambda/4$	$\pm 4 \lambda/4$	$\pm 8 \lambda/4$
8224	17,5	8256	29,4
11173	21,8	11210	44,6
13213	41,9	13258	65,9
14412	56,3	14464	68,0
15641	64,4	15691	76,7
17543	84,0	17598	102,0
19179	94,2	19239	118,5
21764	128,5	21834	143,8
24034	149,0	24108	168,2

NA-1	INCERT ABS	DA/NA-1	INCERT ABS
.216880867E-01	.504421567E-03	.212789194E-02	.974008762E-03
.294644793E-01	.378757400E-03	.195114922E-02	.716457234E-03
.348431859E-01	.325352511E-03	.317123864E-02	.606210808E-03
.380061693E-01	.301246234E-03	.390649306E-02	.555959718E-03
.412482667E-01	.280542149E-03	.411730390E-02	.512232447E-03
.462638395E-01	.254524502E-03	.478817896E-02	.456777433E-03
.505784610E-01	.236529178E-03	.491154415E-02	.417748377E-03
.573949353E-01	.214029627E-03	.590421709E-02	.368236827E-03
.633796563E-01	.198635020E-03	.619967822E-02	.333435601E-03
.000000000E+00	.000000000E+00	.000000000E+00	.000000000E+00

NB-1	INCERT ABS	DB/NB-1	INCERT ABS
.217729927E-01	.513681022E-03	.356091792E-02	.972592481E-03
.295625675E-01	.392510930E-03	.397855595E-02	.715594781E-03
.349628963E-01	.341773018E-03	.497062241E-02	.605367226E-03
.381427559E-01	.319142986E-03	.470142600E-02	.554506136E-03
.413790502E-01	.300035908E-03	.488818470E-02	.511080432E-03
.464088612E-01	.276233074E-03	.579604863E-02	.455899473E-03
.507361390E-01	.260042998E-03	.615933316E-02	.417016892E-03
.575792454E-01	.240201951E-03	.658605992E-02	.367430159E-03
.635755671E-01	.227000351E-03	.697699657E-02	.332777114E-03
.000000000E+00	.000000000E+00	.000000000E+00	.000000000E+00

TABLEAU 4.38 : Valeurs de $D_A/(n_1-1)$ en fonction de (n_1-1) et de $D_B/(n_2-1)$
en fonction de (n_2-1) pour le mélange C_2H_4 -Ar avec $X = 0,2174$

CAS 2 Y=BX

(DA/NA-1)+(NB-1) FT DE (NA-1)+(NB-1)

-LIMITE SUR 3 DEVIATIONS STANDARDS-

B= .10943497E+00 DEVB= .19664230E-02 +BASSE .10353570E+00 +HAUTE .11533424E+00

DEVIATION STANDARD DE LA DROITE = .52419632E-03

TEST DU CHI CARRE REDUIT = .27478178E-06

FAITE 0<RC> POUR CONTINUER OU 1<RC> POUR TERMINER

? 0

NPTS	X(I)	Y(I)	Y FITTE	DEV(I)	RANG
0	.00000000E+00		.00000000E+00		
1	.43461080E-01	.56888100E-02	.47561618E-02	.93264815E-03	1
2	.59027050E-01	.59297050E-02	.64596233E-02	-.52991826E-03	3
3	.69806080E-01	.81418610E-02	.76392260E-02	.50263495E-03	4
4	.76148930E-01	.86079190E-02	.83333556E-02	.27456337E-03	6
5	.82627320E-01	.90054890E-02	.90423180E-02	-.36829020E-04	8
6	.92672700E-01	.10584230E-01	.10141634E-01	.44259615E-03	5
7	.10131460E+00	.11070880E-01	.11087360E-01	-.16479886E-04	9
8	.11497420E+00	.12490280E-01	.12582198E-01	-.91917758E-04	7
9	.12695520E+00	.13176670E-01	.13893338E-01	-.71666809E-03	2

TABLEAU 4.39 : Traitement par les moindres carrés de $[D_A/(n_1-1) + D_B/(n_2-1)]$ en fonction de $(n_1-1)+(n_2-1)$ pour le mélange C_2H_4 -Ar à $X = 0,2174$.

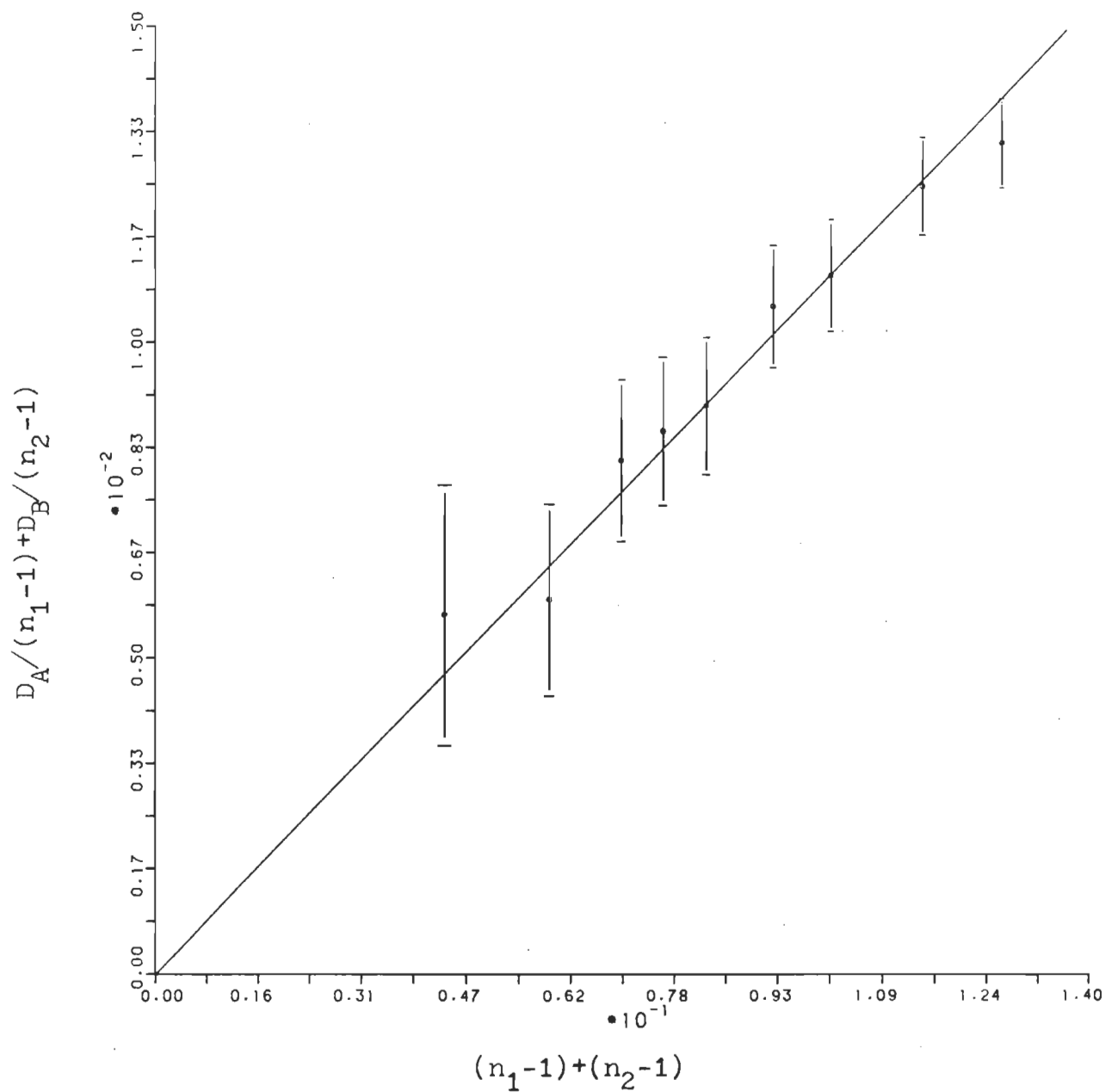


FIGURE 4.13 : Courbe de $[D_A / (n_1 - 1) + D_B / (n_2 - 1)]$ en fonction de $[(n_1 - 1) + (n_2 - 1)]$ pour le mélange C_2H_4 -Ar avec $X = 0,2174$.

TABLEAU 4.40

Nombre de franges observées durant la rentrée et l'expansion
du mélange C_2H_4 -Ar gazeux à $T=303$ K pour $X_{C_2H_4} = 0,2887$.

Série BR3CAB5

KA	ΔKA	KB	ΔKB
$\pm 4 \lambda/4$	$\pm 8 \lambda/4$	$\pm 4 \lambda/4$	$\pm 8 \lambda/4$
8547	16,4	8574	25,9
10995	27,8	11032	43,6
12647	39,3	12737	54,3
14576	54,6	14623	68,0
16451	69,4	16504	88,8
18184	86,6	18244	105,3
20450	109,2	20516	130,9
23421	144,3	23496	168,9
26360	183,5	26445	211,3

NA-1	INCERT ABS	DA/NA-1	INCERT ABS
.225404097E-01	.486326711E-03	.191873414E-02	.936882966E-03
.289942776E-01	.384400178E-03	.252851343E-02	.728401588E-03
.333508295E-01	.338384207E-03	.310755390E-02	.633366283E-03
.384381325E-01	.298275530E-03	.374595990E-02	.549627881E-03
.433840848E-01	.268681082E-03	.421853630E-02	.486988019E-03
.479545087E-01	.247057637E-03	.476234887E-02	.440623642E-03
.539299997E-01	.224688792E-03	.533979988E-02	.391826454E-03
.617630907E-01	.202465016E-03	.616126759E-02	.342177968E-03
.695152216E-01	.185919546E-03	.696127703E-02	.304059971E-03
.000000000E+00	.000000000E+00	.000000000E+00	.000000000E+00

NB-1	INCERT ABS	DB/NB-1	INCERT ABS
.226113385E-01	.496424921E-03	.302069066E-02	.935385822E-03
.290918386E-01	.397898008E-03	.395228342E-02	.727201622E-03
.335902666E-01	.353000244E-03	.426303737E-02	.629667669E-03
.385620606E-01	.316465288E-03	.465030503E-02	.548424294E-03
.435230424E-01	.289123239E-03	.538054763E-02	.486050218E-03
.481108693E-01	.269459835E-03	.577188843E-02	.439700264E-03
.541029716E-01	.249528635E-03	.638044968E-02	.391052581E-03
.619613756E-01	.230242467E-03	.718855101E-02	.341534593E-03
.697382921E-01	.216347316E-03	.799026072E-02	.303532679E-03
.000000000E+00	.000000000E+00	.000000000E+00	.000000000E+00

TABLEAU 4.41 : Valeurs de $D_A/(n_1-1)$ en fonction de (n_1-1) et de $D_B/(n_2-1)$
en fonction de (n_2-1) pour le mélange C_2H_4 -Ar avec $X = 0,2887$

CAS 4 Y= BX+CX**2 (DA/NA-1)+(DB/NB-1) FT DE (NA-1)+(NB-1)

-LIMITE SUR 3 DEVIATIONS STANDARDS-

			+BASSE	+HAUTE
B=	.11298178E+00	DEVB=	.84990377E-03	.11043206E+00
C=	-.39938426E-01	DEVC=	.77104115E-02	-.63069660E-01

DEVIATION STANDARD DE LA DROITE	=	.58220885E-04
TEST DU CHI CARRE REDUIT	=	.33896714E-08

FAITE 0<RC> POUR CONTINUER OU 1<RC> POUR TERMINER

? 0

NPTS	X(I)	Y(I)	Y FITTE	DEV(I)	RANG
0	.00000000E+00		.00000000E+00		
1	.45151750E-01	.49394250E-02	.50199032E-02	-.80478192E-04	2
2	.58086120E-01	.64807970E-02	.64279208E-02	.52876171E-04	4
3	.66941100E-01	.73705910E-02	.73841558E-02	-.13564820E-04	8
4	.77000190E-01	.83962650E-02	.84628221E-02	-.66557087E-04	3
5	.86907130E-01	.95990840E-02	.95172729E-02	.81811056E-04	1
6	.96065380E-01	.10534240E-01	.10485063E-01	.49176849E-04	5
7	.10803300E+00	.11720250E-01	.11739634E-01	-.19383632E-04	6
8	.12372450E+00	.13349820E-01	.13367246E-01	-.17426172E-04	7
9	.13925350E+00	.14951540E-01	.14958640E-01	-.71002057E-05	9

TABLEAU 4.42 : Traitement par les moindres carrés de $[D_A/(n_1-1) + D_B/(n_2-1)]$ en fonction de $(n_1-1)+(n_2-1)$ pour le mélange C_2H_4-Ar à $X = 0,2887$.

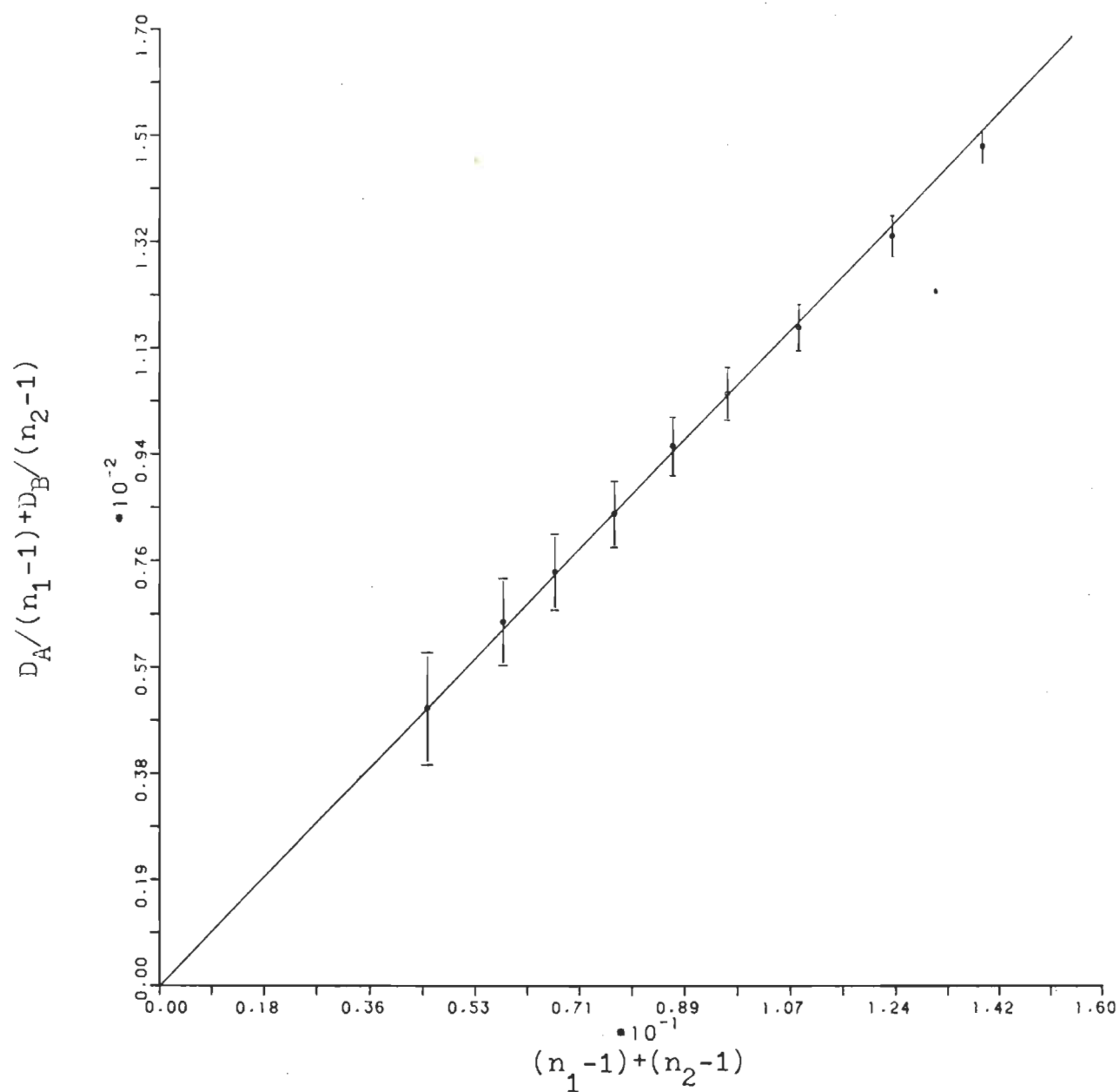


FIGURE 4.14 : Courbe de $[\frac{D_A}{(n_1-1)} + \frac{D_B}{(n_2-1)}]$ en fonction de $[(n_1-1) + (n_2-1)]$ pour le mélange C_2H_4 -Ar avec $X = 0,2887$.

TABLEAU 4.43

Nombre de franges observées durant la rentrée et l'expansion
du mélange C_2H_4 -Ar gazeux à $T=303$ K pour $X_{C_2H_4} = 0,4688$.

Série BR5CAB5

KA	ΔKA	KB	ΔKB
$\pm 4 \lambda/4$	$\pm 8 \lambda/4$	$\pm 4 \lambda/4$	$\pm 8 \lambda/4$
11525	32,7	11564	47,5
13054	44,9	13196	62,7
15221	62,8	15269	78,1
17216	79,7	17271	101,5
21333	123,6	21403	147,3
23313	151,1	23387	176,2
26315	197,3	26400	215,5
28409	221,9	28499	248,7
30414	257,3	30510	288,3

NA-1	INCERT ABS	DA/NA-1	INCERT ABS
.303932793E-01	.368138811E-03	.283728494E-02	.694987248E-03
.344244084E-01	.328890933E-03	.343963703E-02	.613733421E-03
.401409325E-01	.287217973E-03	.412576937E-02	.526404240E-03
.454012317E-01	.258564134E-03	.462938657E-02	.465428692E-03
.562578014E-01	.217368550E-03	.579386638E-02	.375675408E-03
.614806533E-01	.203157432E-03	.648124967E-02	.343818288E-03
.693960230E-01	.186142187E-03	.749765173E-02	.304675275E-03
.749189811E-01	.176682231E-03	.781084825E-02	.282201380E-03
.802056517E-01	.169042810E-03	.845994569E-02	.263642070E-03
.000000000E+00	.000000000E+00	.000000000E+00	.000000000E+00

NB-1	INCERT ABS	DB/NB-1	INCERT ABS
.304945316E-01	.382368909E-03	.410775377E-02	.693746983E-03
.348004486E-01	.343051390E-03	.475133288E-02	.608037403E-03
.402659147E-01	.306220815E-03	.511500691E-02	.525386560E-03
.455451989E-01	.279894659E-03	.587700689E-02	.464618483E-03
.564413208E-01	.243101838E-03	.688237510E-02	.374962204E-03
.616755100E-01	.230838892E-03	.753400519E-02	.343226896E-03
.696212033E-01	.216527215E-03	.816278787E-02	.304089200E-03
.751544437E-01	.208822186E-03	.872677706E-02	.281762773E-03
.804593082E-01	.202744709E-03	.944933202E-02	.263288298E-03
.000000000E+00	.000000000E+00	.000000000E+00	.000000000E+00

TABLEAU 4.44 : Valeurs de $D_A/(n_1-1)$ en fonction de (n_1-1) et de $D_B/(n_2-1)$ en fonction de (n_2-1) pour le mélange C_2H_4 -Ar avec $X = 0,4688$

CAS 4 Y= BX+CX**2 (DA/NA-1)+(DB/NB-1) FT DE (NA-1)+(NB-1)

-LIMITE SUR 3 DEVIATIONS STANDARDS-

			+BASSE	+HAUTE
B=	.11991330E+00	DEVB=	.17738475E-02	.11459175E+00
C=	-.56191145E-01	DEVC=	.13386679E-01	-.96351182E-01

DEVIATION STANDARD DE LA DROITE	=	.13604285E-03
TEST DU CHI CARRE REDUIT	=	.18507658E-07

FAITE 0<RC> POUR CONTINUER OU 1<RC> POUR TERMINER

? 0

NPTS	X(I)	Y(I)	Y FITTE	DEV(I)	RANG
0	.00000000E+00		.00000000E+00		
1	.60887810E-01	.69453270E-02	.70929392E-02	-.14761217E-03	3
2	.69224860E-01	.81909700E-02	.80317086E-02	.15926135E-03	2
3	.80406850E-01	.92409800E-02	.92785600E-02	-.37580014E-04	9
4	.90946430E-01	.10506390E-01	.10440915E-01	.65474939E-04	8
5	.11269910E+00	.12677000E-01	.12800432E-01	-.12343199E-03	4
6	.12315620E+00	.14015250E-01	.13915790E-01	.99460409E-04	5
7	.13901720E+00	.15660440E-01	.15584073E-01	.76367063E-04	7
8	.15007340E+00	.16537740E-01	.16730258E-01	-.19251775E-03	1
9	.16066500E+00	.17908550E-01	.17815394E-01	.93155824E-04	6

TABLEAU 4.45 : Traitement par les moindres carrés de $[D_A/(n_1-1) + D_B/(n_2-1)]$ en fonction de $(n_1-1)+(n_2-1)$ pour le mélange C_2H_4 -Ar à $X = 0,4688$.

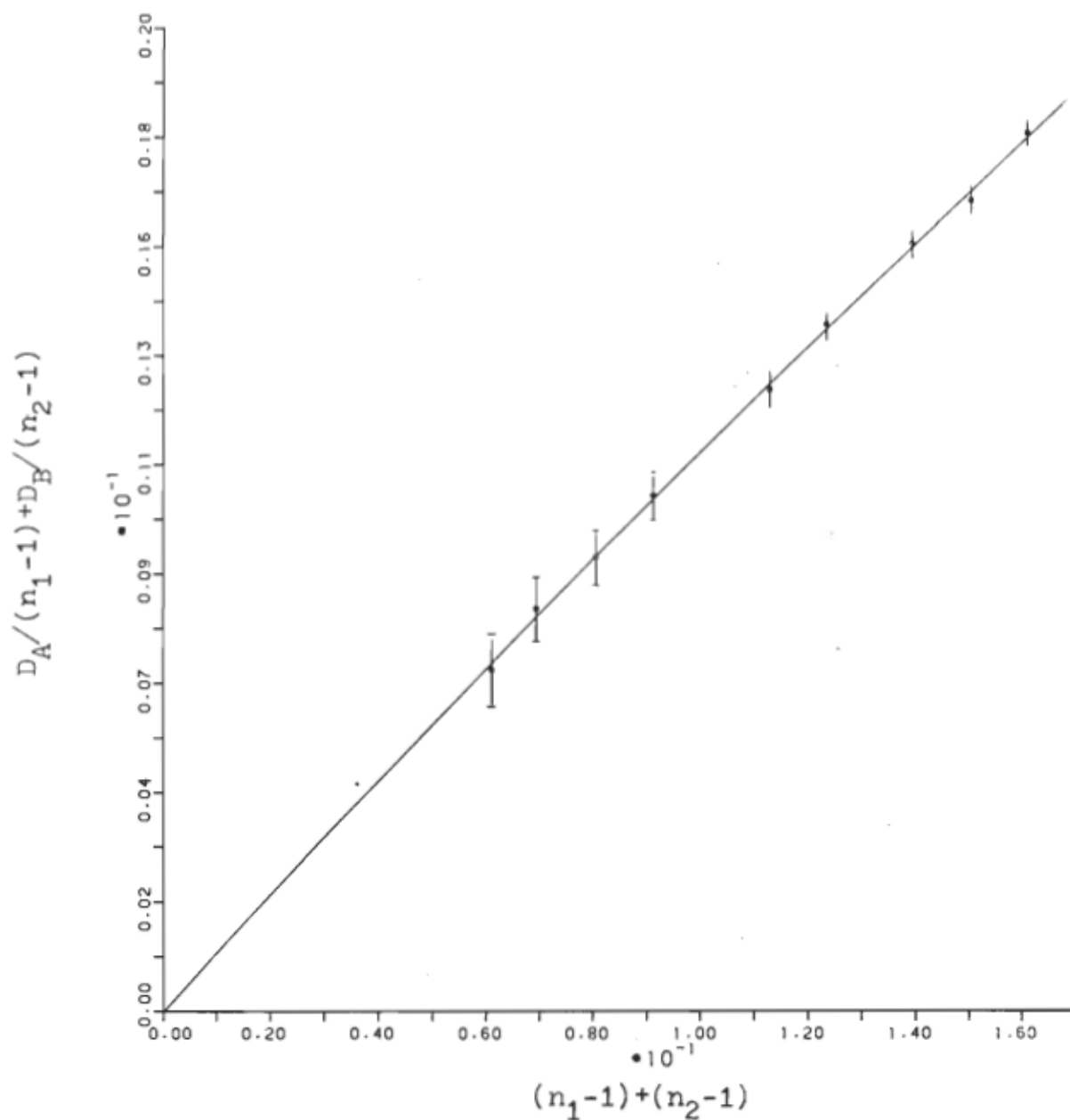


FIGURE 4.15 : Courbe de $[D_A / ((n_1 - 1) + D_B / (n_2 - 1))]$ en fonction de $[(n_1 - 1) + (n_2 - 1)]$ pour le mélange C_2H_4 -Ar avec $X = 0,4688$.

TABLEAU 4.46

Nombre de franges observées durant la rentrée et l'expansion
du mélange C_2H_4 -Ar gazeux à $T=303$ K pour $X_{C_2H_4} = 0,6057$.

Série BR2CA85

KA	ΔKA	KB	ΔKB
$\pm 4 \lambda/4$	$\pm 8 \lambda/4$	$\pm 4 \lambda/4$	$\pm 8 \lambda/4$
16267	71,2	16306	93,7
17672	86,0	17749	101,7
20125	110,4	20262	141,3
22488	136,9	22560	166,7
24841	176,6	24930	202,2
28101	223,3	28195	253,5
29566	253,0	29512	271,4
31456	279,8	31458	306,2
34874	349,3	34888	377,1

NA-1	INCERT ABS	DA/NA-1	INCERT ABS
.428972691E-01	.271274495E-03	.437706613E-02	.492583629E-03
.466035029E-01	.252977713E-03	.486645431E-02	.453463696E-03
.530731936E-01	.227560825E-03	.548563128E-02	.398205005E-03
.593031684E-01	.208744168E-03	.608777106E-02	.356395081E-03
.655094090E-01	.193913615E-03	.710918439E-02	.322734172E-03
.741064789E-01	.177971105E-03	.794630636E-02	.285325913E-03
.779683038E-01	.172125866E-03	.855726922E-02	.271245119E-03
.829538132E-01	.165527095E-03	.889496239E-02	.254943039E-03
.919664961E-01	.155766688E-03	.100161704E-01	.230027677E-03
.000000000E+00	.000000000E+00	.000000000E+00	.000000000E+00

NB-1	INCERT ABS	DB/NB-1	INCERT ABS
.430008893E-01	.291667526E-03	.574638757E-02	.492166082E-03
.468068052E-01	.274598290E-03	.606791467E-02	.452131022E-03
.534331389E-01	.251494957E-03	.697371565E-02	.396194131E-03
.594930156E-01	.235629218E-03	.738928432E-02	.355820827E-03
.657430298E-01	.222960996E-03	.811080942E-02	.322079867E-03
.743548638E-01	.209841727E-03	.899086220E-02	.284868501E-03
.778261270E-01	.205619432E-03	.919638586E-02	.272167619E-03
.829590502E-01	.200248108E-03	.973361526E-02	.255391621E-03
.920033746E-01	.192788990E-03	.108090005E-01	.230425411E-03
.000000000E+00	.000000000E+00	.000000000E+00	.000000000E+00

TABLEAU 4.47 : Valeurs de $D_A/(n_1-1)$ en fonction de (n_1-1) et de $D_B/(n_2-1)$
en fonction de (n_2-1) pour le mélange C_2H_4 -Ar avec $X = 0,6057$

CAS 4 Y= BX+CX**2 (DA/NA-1)+(DB/NB-1) FT DE (NA-1)+(NB-1)

-LIMITE SUR 3 DEVIATIONS STANDARDS-

			+BASSE	+HAUTE
B=	.12109792E+00	DEVB=	.17692347E-02	.11579022E+00
C=	-.46651446E-01	DEV C=	.11814291E-01	-.82094319E-01
DEVIATION STANDARD DE LA DROITE			=	.14212929E-03
TEST DU CHI CARRE REDUIT			=	.20200734E-07

FAITE 0<RC> POUR CONTINUER OU 1<RC> POUR TERMINER

? 0

NPTS	X(I)	Y(I)	Y FITTE	DEV(I)	RANG
0	.00000000E+00		.00000000E+00		
1	.85898160E-01	.10123900E-01	.10057871E-01	.66028874E-04	6
2	.93410310E-01	.10934610E-01	.10904738E-01	.29872262E-04	7
3	.10650630E+00	.12459680E-01	.12368496E-01	.91183536E-04	5
4	.11879620E+00	.13477200E-01	.13727602E-01	-.25040250E-03	1
5	.13125240E+00	.15220140E-01	.15090719E-01	.12942076E-03	3
6	.14846130E+00	.16937290E-01	.16950121E-01	-.12831464E-04	9
7	.15579440E+00	.17753590E-01	.17734059E-01	.19531166E-04	8
8	.16591290E+00	.18628580E-01	.18807529E-01	-.17894857E-03	2
9	.18396990E+00	.20825230E-01	.20699458E-01	.12577236E-03	4

TABLEAU 4.48 : Traitement par les moindres carrés de $[D_A/(n_1-1) + D_B/(n_2-1)]$ en fonction de $(n_1-1)+(n_2-1)$ pour le mélange C_2H_4 -Ar à $X = 0,6057$.

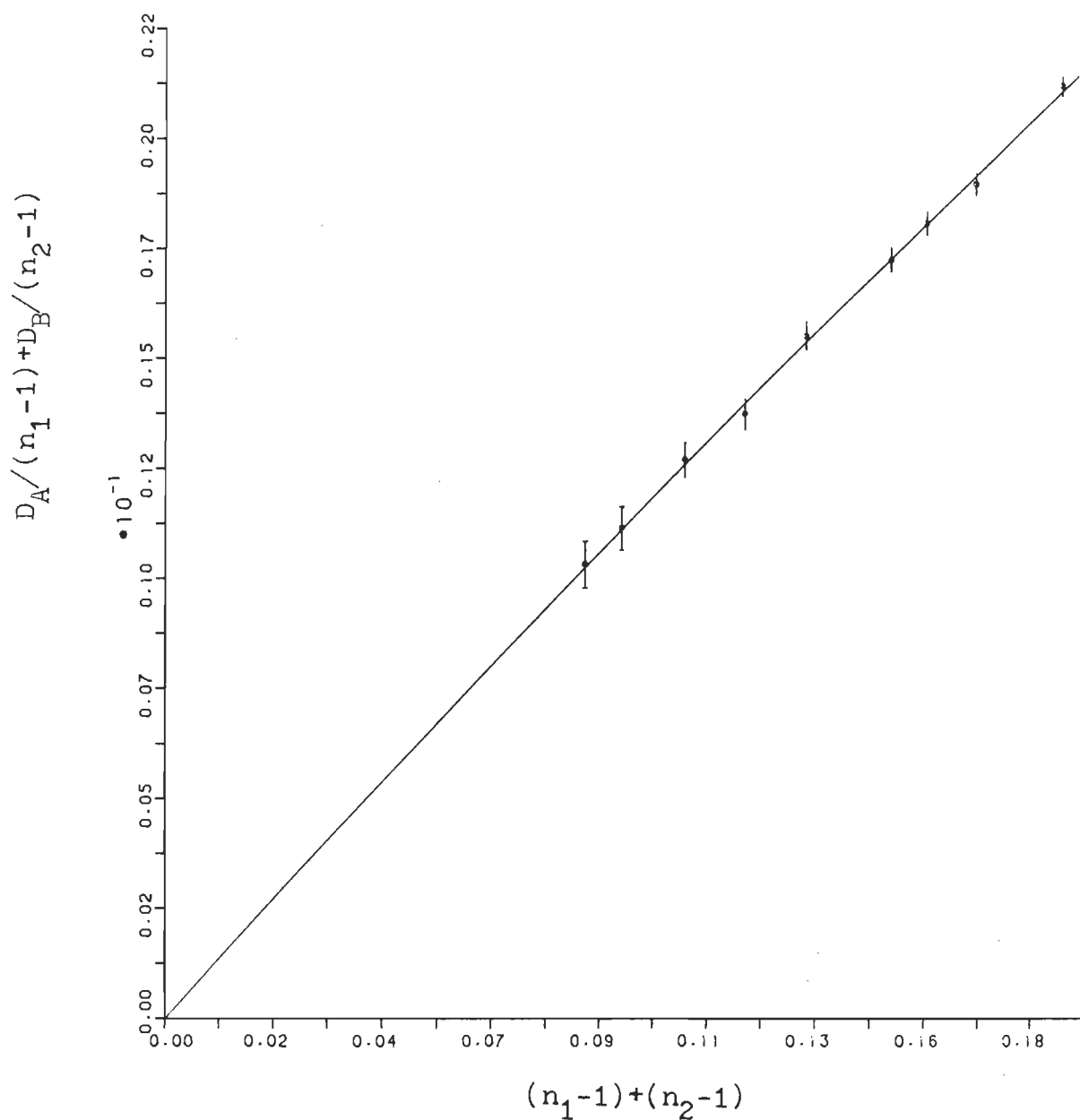


FIGURE 4.16 : Courbe de $[\frac{D_A}{(n_1-1)} + \frac{D_B}{(n_2-1)}]$ en fonction de $[(n_1-1) + (n_2-1)]$ pour le mélange C_2H_4 -Ar avec $X = 0,6057$.

TABLEAU 4.49

Nombre de franges observées durant la rentrée et l'expansion
du mélange C_2H_4 -Ar gazeux à $T=303$ K pour $X_{C_2H_4} = 0,7440$.

Série BR4CAB5

KA	ΔKA	KB	ΔKB
$\pm 4 \lambda/4$	$\pm 8 \lambda/4$	$\pm 4 \lambda/4$	$\pm 8 \lambda/4$
12220	38,1	12257	61,7
16463	78,7	16515	107,5
18089	93,7	18149	122,1
20700	116,3	20769	156,1
22761	140,9	22835	174,8
25313	173,6	25289	211,0
27153	206,3	27237	247,0
31468	267,8	31569	322,8
35608	356,1	35722	411,5
37643	390,1	37771	450,7

NA-1	INCERT ABS	DA/NA-1	INCERT ABS
.322255628E-01	.349039540E-03	.311786442E-02	.655540148E-03
.434157305E-01	.268514633E-03	.478035754E-02	.486830880E-03
.477031894E-01	.248131662E-03	.517994245E-02	.443077817E-03
.545892842E-01	.222545932E-03	.561830194E-02	.387147994E-03
.600249531E-01	.206842128E-03	.619030325E-02	.352119222E-03
.667533470E-01	.191313661E-03	.685818878E-02	.316656656E-03
.716064721E-01	.182152315E-03	.759765749E-02	.295259446E-03
.829854589E-01	.165488244E-03	.851023070E-02	.254793193E-03
.939034739E-01	.153969630E-03	.100005313E-01	.225266951E-03
.992705772E-01	.149450890E-03	.103630636E-01	.213094686E-03
.000000000E+00	.000000000E+00	.000000000E+00	.000000000E+00

NB-1	INCERT ABS	DB/NB-1	INCERT ABS
.323228586E-01	.364290031E-03	.503394148E-02	.655160287E-03
.435523146E-01	.288982656E-03	.650923549E-02	.486330174E-03
.478621873E-01	.270414667E-03	.672753370E-02	.442424547E-03
.547709584E-01	.247625079E-03	.751597494E-02	.386684107E-03
.602182282E-01	.233989587E-03	.765501799E-02	.351605055E-03
.666908168E-01	.221299295E-03	.834351746E-02	.317551833E-03
.718266408E-01	.213267206E-03	.906868168E-02	.294955034E-03
.832517723E-01	.199969506E-03	.102252232E-01	.254601973E-03
.942045927E-01	.191286849E-03	.115194176E-01	.225169913E-03
.996059764E-01	.188024311E-03	.119325956E-01	.213002071E-03
.000000000E+00	.000000000E+00	.000000000E+00	.000000000E+00

TABLEAU 4.50 : Valeurs de $D_A/(n_1-1)$ en fonction de (n_1-1) et de $D_B/(n_2-1)$ 1)
en fonction de (n_2-1) pour le mélange C_2H_4 -Ar avec $X = 0,7440$

CAS 4 Y= BX+CX**2 (DA/NA-1)+(DB/NB-1) FT DE (NA-1)+(NB-1)

-LIMITE SUR 3 DEVIATIONS STANDARDS-

			+BASSE	+HAUTE
B=	.12887309E+00	DEVB=	.40438378E-02	.11674158E+00
C=	-.79723258E-01	DEVC=	.25243201E-01	-.15545286E+00

DEVIATION STANDARD DE LA DROITE	=	.41717205E-03
TEST DU CHI CARRE REDUIT	=	.17403252E-06

FAITE 0<RC> POUR CONTINUER OU 1<RC> POUR TERMINER

? 0

NPTS	X(I)	Y(I)	Y FITTE	DEV(I)	RANG
0	.00000000E+00		.00000000E+00		
1	.64548420E-01	.81537770E-02	.79863877E-02	.16738933E-03	7
2	.86968050E-01	.11291120E-01	.10604859E-01	.68626065E-03	1
3	.95565380E-01	.11908950E-01	.11587714E-01	.32123586E-03	5
4	.10936020E+00	.13135880E-01	.13140125E-01	-.42446590E-05	10
5	.12024320E+00	.13846730E-01	.14343440E-01	-.49671014E-03	3
6	.13344420E+00	.15201410E-01	.15777706E-01	-.57629643E-03	2
7	.14343310E+00	.16667810E-01	.16844516E-01	-.17670628E-03	6
8	.16623720E+00	.19054760E-01	.19220365E-01	-.16560526E-03	8
9	.18810810E+00	.21802130E-01	.21421092E-01	.38103756E-03	4
10	.19887660E+00	.22562650E-01	.22476636E-01	.86013986E-04	9

TABLEAU 4.51 : Traitement par les moindres carrés de $[D_A/(n_1-1)+D_B/(n_2-1)]$ en fonction de $(n_1-1)+(n_2-1)$ pour le mélange C_2H_4 -Ar à $X = 0,7440$.

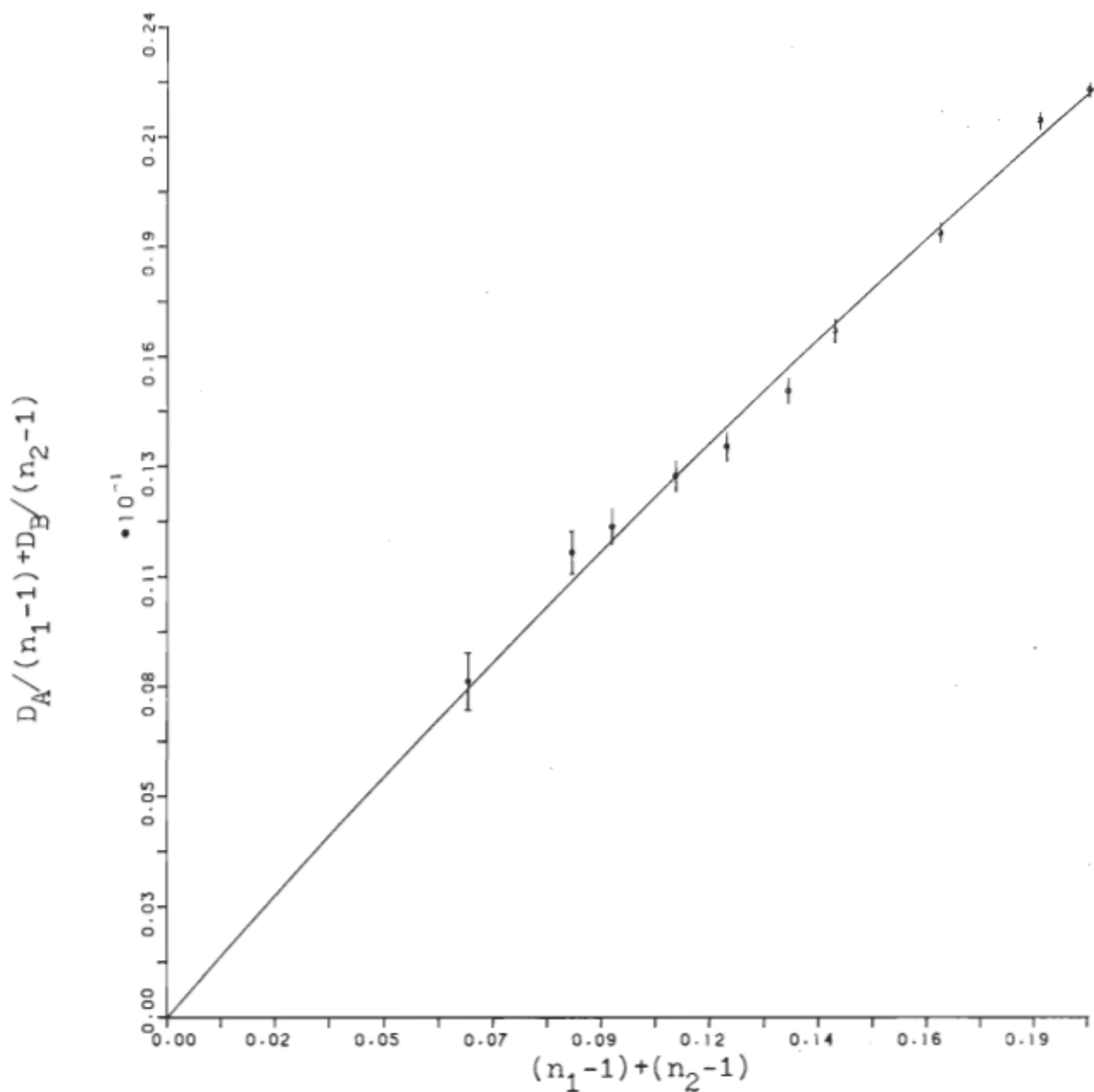


FIGURE 4.17 : Courbe de $[D_A / (n_1 - 1) + D_B / (n_2 - 1)]$ en fonction de $[(n_1 - 1) + (n_2 - 1)]$ pour le mélange C_2H_4 -Ar avec $X = 0,7440$.

4.5 CALCUL DU COEFFICIENT B_{R12}

Le deuxième coefficient du viriel de l'indice de réfraction B_R d'un mélange binaire tient compte de l'effet de trois interactions différentes représentées par B_{R11} , B_{R22} et B_{R12} et reliées entre elles par la relation (I.7) de l'introduction:

$$B_R = B_{R11}(1-X)^2 + B_{R12}X(1-X) + B_{R22}X^2 \quad (4.12)$$

où B_{R11} et B_{R22} représentant respectivement les interactions existant entre deux atomes d'argon et entre deux molécules de C_2H_4 . Or, notre objectif est de déduire le moment quadrupolaire du C_2H_4 sans avoir à utiliser l'interaction quadrupôle-quadrupôle présente dans le cas d'une paire de molécules de C_2H_4 . Pour cela, il est nécessaire d'obtenir l'interaction entre un atome d'argon et une molécule de C_2H_4 , c'est-à-dire B_{R12} .

Pour évaluer B_{R12} , nous utilisons l'équation (4.12) qu'il faudra modifier légèrement de la façon suivante:

$$\frac{B_R - B_{R11}(1-X)^2}{X} = B_{R12} - (B_{R12} - B_{R22})X \quad (4.13)$$

Les coordonnées expérimentales correspondant à cette équation ont été traitées par la méthode des moindres carrés et le polynôme $y = A + Bx$ est celui qui a été retenu. Ainsi, le graphique du membre de gauche de cette équation en fonction de X est une droite dont l'ordonnée à l'origine donne directement

le coefficient B_{R12} . Le seul inconvénient avec cette méthode réside dans le fait qu'il faut connaître la valeur du coefficient B_{R11} avec une bonne précision. En effet, on remarque que ce dernier devient de plus en plus important dans le membre de gauche de l'équation (4.13) lorsque X tend vers zéro. La pente, quant à elle, nous permettra de réévaluer B_{R12} en utilisant la valeur de B_{R22} .

A partir des valeurs expérimentales de B_R pour les six mélanges de C_2H_4 -Ar se trouvant dans le tableau (4.28), il est possible d'établir une valeur pour B_{R11} et par la même occasion évaluer la valeur de B_{R12} . Il faudra transformer l'équation (4.12) autrement:

$$B_R = B_{R11} + (B_{R12} - 2B_{R11})X + (B_{R22} + B_{R11} - B_{R12})X^2 \quad (4.14)$$

et faire le graphique de B_R en fonction de X . L'intercepte à l'origine nous donnera directement une valeur pour B_{R11} . La pente à l'origine nous donnera la valeur de B_{R12} en se servant de la valeur déduite pour B_{R11} . Quant au dernier terme de l'équation, il nous permettra de réévaluer B_{R12} moyennant la valeur de B_{R11} et celle de B_{R22} .

4.5.1 RESULTATS DETAILLES

Les valeurs expérimentales de $[B_R - B_{R11}(1-X)^2]/X$ pour les différents mélanges font l'objet du tableau (4.52). Quant aux valeurs expérimentales de B_R en fonction X , on les

retrouve au tableau (4.28). On remarque au tableau (4.52), à la dernière colonne, un chiffre indiquant le poids accordé à chaque point expérimental afin d'assurer l'uniformité des incertitudes. Il représente le nombre de fois qu'il faut faire rentrer les coordonnées d'un même point lors du traitement par la méthode des moindres carrés. Il est déterminé à partir de l'inverse du rapport de l'incertitude relative de chaque point expérimental avec celui qui a l'incertitude relative la plus grande. Par la suite, un traitement par la méthode des moindres carrés du polynôme retenu est présenté. Le graphique de $[B_R - B_{R11}(1-X)^2]/X$ en fonction de X se trouve à la figure (4.18) et celui de B_R en fonction de X est à la figure (4.19). Pour la détermination de ces résultats, nous avons utilisé une valeur de $B_{e11} = 1,23 \pm 0,05 \text{ cm}^6/\text{mole}^2$, mesurée dans nos laboratoires par un membre de notre groupe, à la place de B_{R11} et une valeur de $B_{R22} = 16,86 \pm 2.10 \text{ cm}^6/\text{mole}^2$. En effet, pour un gaz atomique [4] les coefficients B_R et B_e sont identiques. Pour les calculs faits avec l'équation (4.13), on obtient:

$$B_{R12} = 5,21 \pm 0,76 \text{ cm}^6/\text{mole}^2$$

L'équation suivante (4.14), nous donne les valeurs:

$$B_{R11} = 1,43 \pm 0,80 \text{ cm}^6/\text{mole}^2$$

et

$$B_{R12} = 4,63 \pm 3,29 \text{ cm}^6/\text{mole}^2$$

On remarque que la valeur de B_{R12} déterminée à l'aide de l'équation (4.13) est plus précise étant donné qu'elle est

déduite directement de la pente de la droite représentant cette équation. Cependant, la valeur de B_{R12} déduite par la deuxième équation (4.14) recoupe la première dans les limites d'incertitude. Quant à la valeur déduite pour B_{R11} , elle est inférieure à celle mesurée par Buckingham et Graham [32] qui est de $2,16 \pm 0,34 \text{ cm}^6/\text{mole}^2$ mais rejoint celle de $1,49 \pm 0,15 \text{ cm}^6/\text{mole}^2$ trouvée par Coulon et al [33c] à une température de 25°C . Notre valeur de $1,43 \text{ cm}^6/\text{mole}^2$ déduite pour l'Ar est supérieure à celle de $0,72 \pm 0,12 \text{ cm}^6/\text{mole}^2$ déterminée, à partir de la constante diélectrique, par Bose et Cole [22] à une température de 50°C et celle de $0,79 \pm 0,10 \text{ cm}^6/\text{mole}^2$ trouvée par Vidal et Lallemant [14] à une température de 25°C . Cependant, la valeur mesurée par Bose et Cole est, à une pression maximale de 150 atm, insuffisante pour déterminer une valeur du troisième coefficient du viriel diélectrique C_ϵ . Des mesures récentes faites par Huot [33b], sur l'argon confirment la valeur de Bose et Cole à basse pression mais augmentent celle-ci à $1,23 \pm 0,05 \text{ cm}^6/\text{mole}^2$ si on inclut les mesures à haute pression. Cette dernière est en bon accord avec notre valeur de B_{R11} déduite à partir de l'équation (4.12). En raison de l'absence de mesure précise du coefficient B_R pour l'argon à la même température que nos mesures, nous avons utilisé la valeur B_ϵ de l'argon mesurée par Huot [33b] en supposant que celle-ci est identique à celle mesurée par l'intermédiaire de l'indice de réfraction B_R , puisque il s'agit d'un gaz atomique.

TABLEAU 4.52

Valeurs de $[B_R - B_{R11}(1-X)^2]/X$ pour les différents mélanges
 C_2H_4 -Ar gazeux à $T = 303$ K.

Fraction Molaire X du C_2H_4	$\frac{[B_R - B_{R11}(1-X)^2]}{X}$	* POIDS
0,1335	$7,16 \pm 3,20$	1
0,2174	$7,44 \pm 2,40$	1
0,2887	$8,72 \pm 0,80$	2
0,4688	$10,92 \pm 1,70$	2
0,6057	$11,40 \pm 1,64$	3
0,7440	$14,04 \pm 3,60$	4
1,0000	$16,86 \pm 2,10$	4

* : Voir section 4.5.1

CAS 1 Y=A+BX (BR-BR11(1-X)**2)/X FT DE X

-LIMITE SUR 3 DEVIATIONS STANDARDS-

			+BASSE	+HAUTE
A=	.52078541E+01	DEVA=	.25300442E+00	.44488409E+01
B=	.11553587E+02	DEVB=	.36913524E+00	.10446181E+02
				.59668674E+01
				.12660992E+02

DEVIATION STANDARD DE LA DROITE	=	.42134742E+00
TEST DU CHI CARRE REDUIT	=	.17753365E+00

FAITE 0<RC> POUR CONTINUER OU 1<RC> POUR TERMINER

? 0

NPTS	X(I)	Y(I)	Y FITTE	DEV(I)	RANG
0	.00000000E+00		.52078541E+01		
1	.13350000E+00	.71648000E+01	.67502579E+01	.41454206E+00	4
2	.21740000E+00	.74364000E+01	.77196039E+01	-.28320386E+00	7
3	.28870000E+00	.87208000E+01	.85433746E+01	.17742542E+00	12
4	.28870000E+00	.87208000E+01	.85433746E+01	.17742542E+00	13
5	.46880000E+00	.10927800E+02	.10624176E+02	.30362446E+00	5
6	.46880000E+00	.10927800E+02	.10624176E+02	.30362446E+00	6
7	.60570000E+00	.11406400E+02	.12205862E+02	-.79946155E+00	1
8	.60570000E+00	.11406400E+02	.12205862E+02	-.79946155E+00	2
9	.60570000E+00	.11406400E+02	.12205862E+02	-.79946155E+00	3
10	.74400000E+00	.14031400E+02	.13803723E+02	.22767742E+00	8
11	.74400000E+00	.14031400E+02	.13803723E+02	.22767742E+00	9
12	.74400000E+00	.14031400E+02	.13803723E+02	.22767742E+00	10
13	.74400000E+00	.14031400E+02	.13803723E+02	.22767742E+00	11
14	.10000000E+01	.16860000E+02	.16761441E+02	.98559246E-01	14
15	.10000000E+01	.16860000E+02	.16761441E+02	.98559246E-01	15
16	.10000000E+01	.16860000E+02	.16761441E+02	.98559246E-01	16
17	.10000000E+01	.16860000E+02	.16761441E+02	.98559246E-01	17

TABLEAU : 4.53 Traitement par les moindres carrés de $[B_R - B_{R11}(1-X)^2]/X$
en fonction de X.

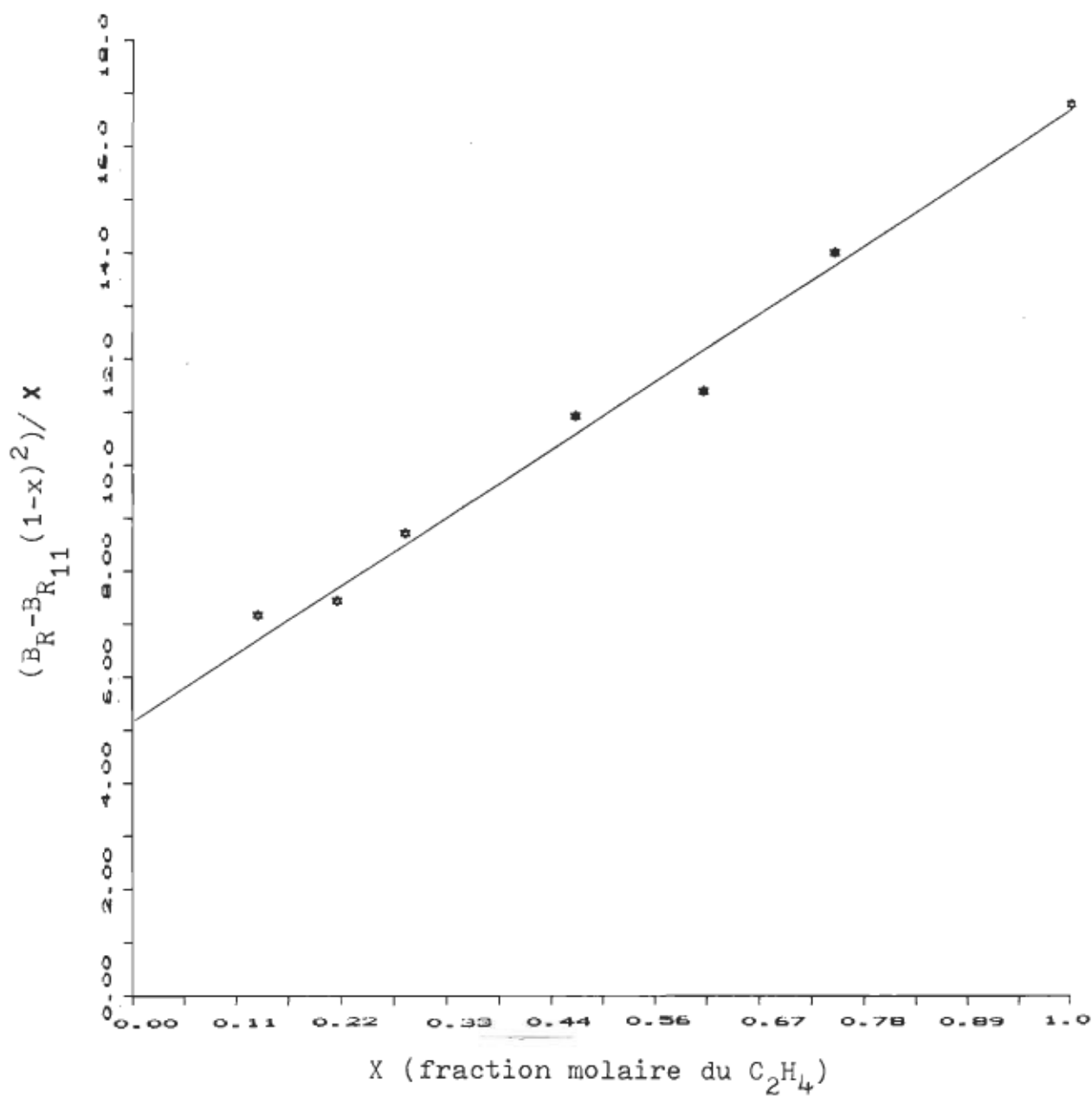


FIGURE 4.18 : Courbe de $[B_R - B_{R11} (1-X)^2] / X$ en fonction de X .

CAS 3 Y=A+BX+CX**2 1BR EN FT DE XC2H4

-LIMITE SUR 3 DEVIATIONS STANDARDS-

			+BASSE	+HAUTE
A=	.14324895E+01	DEVA=	.26602490E+00	.63441484E+00
B=	.17665894E+01	DEVB=	.95813413E+00	-.11078130E+01
C=	.13687402E+02	DEVC=	.77077043E+00	.11375091E+02

DEVIATION STANDARD DE LA DROITE	=	.23588942E+00
TEST DU CHI CARRE REDUIT	=	.55643817E-01

FAITE 0<RC> POUR CONTINUER OU 1<RC> POUR TERMINER

? 0

NPTS	X(I)	Y(I)	Y FITTE	DEV(I)	RANG
0	.00000000E+00		.14324895E+01		
1	.10000000E+01	.16860000E+02	.16886481E+02	-.26480971E-01	15
2	.10000000E+01	.16860000E+02	.16886481E+02	-.26480971E-01	16
3	.10000000E+01	.16860000E+02	.16886481E+02	-.26480971E-01	17
4	.10000000E+01	.16860000E+02	.16886481E+02	-.26480971E-01	18
5	.74400000E+00	.10520000E+02	.10323302E+02	.19669817E+00	7
6	.74400000E+00	.10520000E+02	.10323302E+02	.19669817E+00	8
7	.74400000E+00	.10520000E+02	.10323302E+02	.19669817E+00	9
8	.74400000E+00	.10520000E+02	.10323302E+02	.19669817E+00	10
9	.60570000E+00	.71000000E+01	.75240440E+01	-.42404401E+00	1
10	.60570000E+00	.71000000E+01	.75240440E+01	-.42404401E+00	2
11	.60570000E+00	.71000000E+01	.75240440E+01	-.42404401E+00	3
12	.46880000E+00	.54700000E+01	.52687941E+01	.20120591E+00	4
13	.46880000E+00	.54700000E+01	.52687941E+01	.20120591E+00	5
14	.46880000E+00	.54700000E+01	.52687941E+01	.20120591E+00	6
15	.28870000E+00	.31400000E+01	.30833172E+01	.56682752E-01	12
16	.28870000E+00	.31400000E+01	.30833172E+01	.56682752E-01	13
17	.21740000E+00	.23700000E+01	.24634505E+01	-.93450479E-01	11
18	.13350000E+00	.18800000E+01	.19122695E+01	-.32269531E-01	14

TABLEAU 4.54 : Traitement par les moindres carrés de B_m en fonction de X.

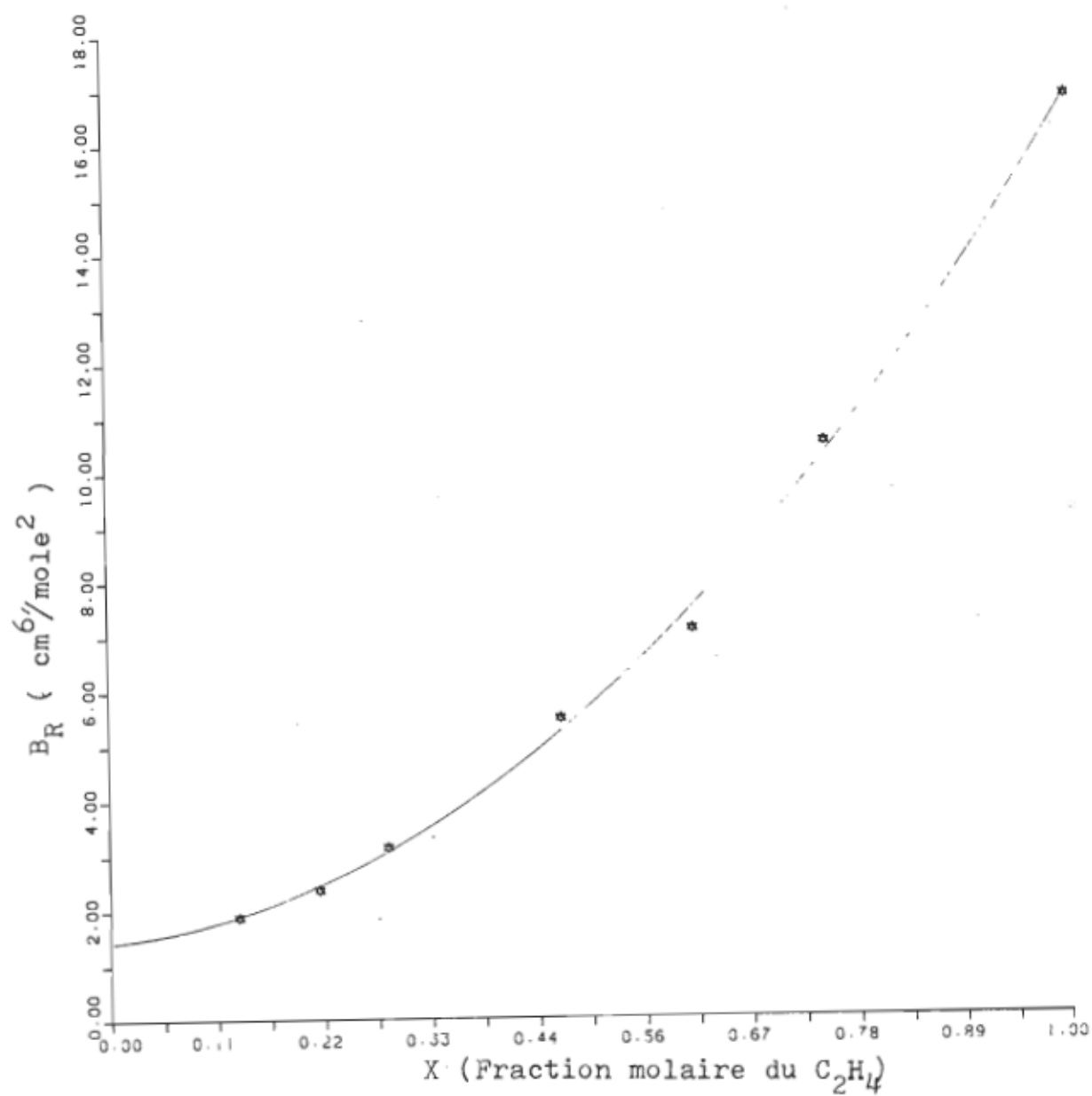


FIGURE 4.19 : Courbe de B_R en fonction de X .

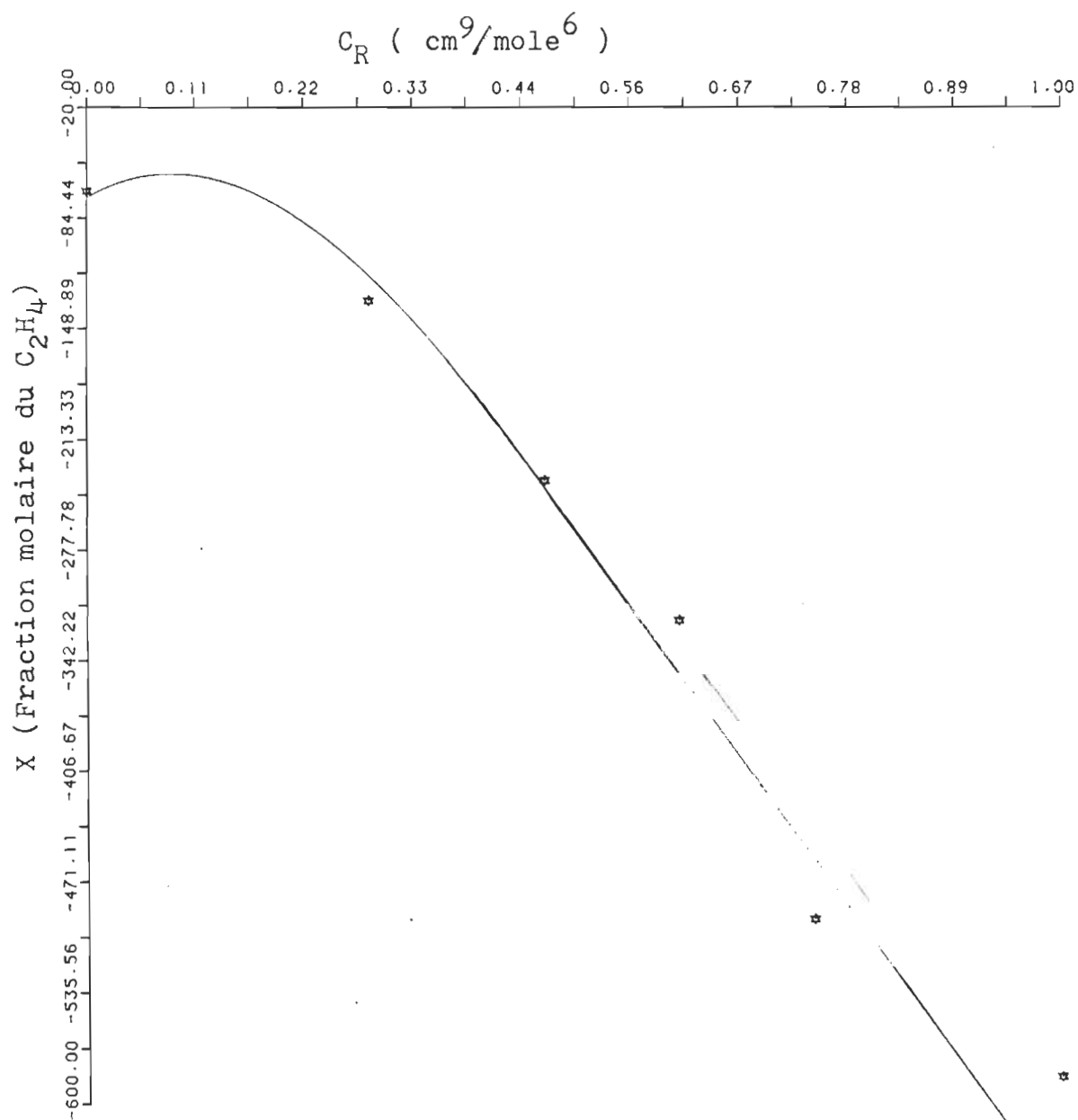


FIGURE 4.20 : Courbe de C_R en fonction de X.

4.6 Polarisabilité électronique et atomique

Nous savons que:

$$A_{\epsilon} = (4/3)\pi N (\alpha_{\text{atom.}} + \alpha_{\text{electr}}) \quad (4.15)$$

$$A_R = (4/3)\pi N \alpha_{\text{electr}} \quad (4.16)$$

A partir de la mesure du premier coefficient du viriel de l'indice de réfraction A_R (voir tableau 4.1) d'un gaz et en utilisant l'équation (4.16), nous pouvons déterminer la valeur de la polarisabilité électronique, $\alpha_{\text{elect.}}$, d'une molécule. De plus, si nous comparons nos résultats avec les mesures du premier coefficient du viriel diélectrique A_{ϵ} du même gaz, nous pouvons aussi déterminer la polarisabilité atomique $\alpha_{\text{atom.}}$ de cette même molécule.

Le tableau 4.55 résume ces résultats pour la molécule de C_2H_4 .

	T	A_R	A_E	$\alpha_{electr.}$	α_{total}	$\alpha_{atom.}$	ref
nm	K	$cm^3/mole$	$cm^3/mole$	$10^{25} cm^3$	$10^{25} cm^3$	$10^{25} cm^3$	
632,9	303	$10,369 \pm 0,008$	—	$41,10 \pm 0,03$	—	$1,41 \pm 0,04$	NOUS
—	303	—	$10,725 \pm 0,005$	—	$42,51 \pm 0,02$	—	36
632,9	303	$10,610 \pm 0,009$	—	$42,05 \pm 0,04$	—	—	2a
—	298	$10,34 \pm 0,10$	$10,73 \pm 0,10$	$40,98 \pm 0,41$	$42,50 \pm 0,42$	$1,55 \pm 0,59$	33b'

TABLEAU 4.55 : Polarisabilité atomique et électronique du C_2H_4

CHAPITRE V

DISCUSSION

5.1 INTRODUCTION

Dans ce dernier chapitre, nous discuterons de la contribution des interactions moléculaires à l'indice de réfraction d'un gaz.

Nous avons mesuré l'indice de réfraction en fonction de la pression dans le but de déterminer le second coefficient du viriel de l'indice de réfraction. Nous avons travaillé, pour certains de nos mélanges, jusqu'à des pressions de l'ordre de 200 atm afin d'augmenter la contribution des interactions moléculaires d'ordres supérieures, diminuant ainsi l'incertitude sur le coefficient B_R . Notre travail a porté sur un gaz multipolaire (C_2H_4) ainsi que sur les mélanges de celui-ci avec l'argon à différentes proportions pour lesquelles des mesures précises du second coefficient du viriel diélectrique existent déjà.

5.2 COMPARAISON ENTRE B_ϵ ET B_R

Nous avons vu dans le premier chapitre (section 1.4) que le second coefficient du viriel diélectrique était composé de

deux parties. La première, B_R , tient compte de l'interaction existant entre les moments dipolaires induits dans la paire de molécules par le champ externe. La deuxième partie, B_{OR} , représente l'effet d'interaction du champ moléculaire dû au moment quadrupolaire permanent du C_2H_4 . Ce dernier peut être mesuré à partir du spectre d'absorption induite par collision (AIC) dans l'infrarouge lointain correspondant au terme B_{FIR} .

Cependant, une comparaison faite par Birnbaum et Bose [34] entre les valeurs de B_{OR} mesurées à partir de $(B_e - B_R)$ et celles de B_{FIR} mesurées par la méthode (AIC) pour une série de gaz a révélé une différence importante pour certains de ces gaz et plus particulièrement dans le cas du SF_6 [35]. Cette constatation a amené ces auteurs à conclure qu'il existerait une bande d'absorption non mesurée dans l'infrarouge. Ils ont attribué cette différence entre la valeur de B_{OR} et celle de B_{FIR} aux interactions entre dipôles de translation, de rotation et de vibration induits par le champ moléculaire et ont noté ce terme par B_{IR} . Sur cette base, l'équation reliant B_R et B_e devrait donc s'écrire:

$$B_e - B_R = B_{OR} = B_{FIR} + B_{IR} \quad (5.1)$$

où le B_{IR} se calcule à partir d'une expression qu'ils ont proposée:

$$B_{IR} = 2(A_e - A_R) N \alpha_0^2 R_0^{-3} I_4(x) \quad (5.2)$$

où α_0 est la polarisabilité totale, R_0 le diamètre

moléculaire, $x = R/R_0$ avec R la distance intermoléculaire et $I_\Delta(x)$ est défini par l'expression suivante:

$$I_\Delta(x) = \int_0^\infty x^{-6} \exp [-U(x)/k_B T] 4\pi x^2 dx \quad (5.3)$$

dans laquelle $U(x)$ représente le potentiel intermoléculaire, k_B la constante de Boltzmann et T la température absolue.

Pour le gaz que nous avons étudié (C_2H_4), le terme B_{IR} est négligeable comparativement à l'incertitude admise sur B_{FIR} . En effet, en comparant notre valeur de $B_{OR} = 33,4 \pm 2,5$ $cm^4/mole^2$ avec celle de $B_{FIR} = 32,5 \pm 2,8$ $cm^4/mole^2$ mesurée par Dagg et al [36] à partir de l'absorption induite par collision dans l'infrarouge lointain, nous avons déduit une valeur expérimentale de $B_{IR} = 0,9 \pm 3,7$ $cm^4/mole^2$. Si nous utilisons l'expression (5.2), le calcul nous donne une valeur de $B_{IR} = 0,8$ $cm^4/mole^2$. Cela nous permet de conclure qu'il n'existe aucune bande inconnue d'absorption induite par collision dans le cas du C_2H_4 . Il est donc tout à fait raisonnable d'ignorer ce terme et d'écrire, pour le C_2H_4 :

$$B_\Delta - B_R = B_{OR} = B_{FIR} \quad (5.4)$$

5.2.1 LE TERME B_R

Comme on l'a constaté (section 1.5), il n'existe encore aucune théorie pouvant expliquer, de façon satisfaisante, les écarts qui existent entre les valeurs théoriques et

TABLEAU 5.1

Comparaison entre les valeurs théoriques (DDI) et expérimentales de B_R en utilisant le potentiel de Lennard-Jones (6-12).

GAZ	ϵ/k_B (K)	R_0 (Å)	B_R (DDI) (cm ⁴ /mol ²)	B_R (cm ⁴ /mole ²)
ⁱ C ₂ H ₄	230	4,066	21,8	16,86 ± 2,10
^j Argon	124	3,418	2,0	* 1,23 ± 0,05
^k C ₂ H ₄ -Ar	169	3,742	14,2	5,21 ± 0,76

* : Valeur déterminée à partir de la mesure de la constante diélectrique dans nos laboratoires par Huot [33b].

i, j et k : réf [24].

expérimentales. La seule approche classique sur laquelle on peut se baser pour fins de comparaison est le modèle du dipôle ponctuel (DDI). Ainsi, pour le C_2H_4 , notre valeur expérimentale de $16,86 \pm 2,10 \text{ cm}^6/\text{mole}^2$ est bien inférieure à celle de $41,3 \pm 2,4 \text{ cm}^6/\text{mole}^2$ mesurée auparavant par St-Arnaud et Bose [2a]. On remarque un écart très élevé entre cette dernière et celle que nous venons de mesurer. La valeur calculée à partir du modèle du DDI est de $21,8 \text{ cm}^6/\text{mole}^2$. Pour ce qui est du mélange C_2H_4 -Ar, la valeur expérimentale déduite à partir de l'équation (4.13) est de $5,21 \pm 0,76 \text{ cm}^6/\text{mole}^2$ devant celle de $3,4 \text{ cm}^6/\text{mole}^2$ déduite par Bose et Cole [37] alors que la valeur attendue est de $14,2 \text{ cm}^6/\text{mole}^2$ que l'on a calculée en utilisant l'équation (1.45) avec les coefficients de viscosité donnés au tableau (5.1). Pour l'argon, nous déduisons une valeur expérimentale de $1,43 \pm 0,80 \text{ cm}^6/\text{mole}^2$, à partir de l'équation (4.14), alors que la valeur théorique est de $2,0 \text{ cm}^6/\text{mole}^2$. Notre valeur expérimentale de l'argon s'accorde mieux avec celle de $1,23 \pm 0,05 \text{ cm}^6/\text{mole}^2$ mesurée par Huot [33b] à partir de la constante diélectrique qu'avec celle de $0,74 \pm 0,12 \text{ cm}^6/\text{mole}^2$ mesurée avant par Bose et Cole [37].

5.2.2 LE TERME B_{OR}

Le terme B_{OR} est représentatif de l'interaction associée à l'orientation des moments dipolaires induits par le

champ quadrupolaire de la molécule de C_2H_4 . Dans le cas du C_2H_4 pur, B_{OR} est directement lié à l'interaction qui existe entre la paire $C_2H_4-C_2H_4$ provenant de l'effet du moment quadrupolaire de chacune des deux molécules sur l'autre. Par contre, dans le cas du mélange C_2H_4-Ar , cette contribution à B_{OR} est due à l'effet du moment quadrupolaire de la molécule de C_2H_4 sur l'atome de l'argon. Dans les deux cas, cette interaction est représentée par l'équation (1.55)

$$B_{OR} = \frac{4(\pi N \alpha_1 Q)^2}{9 k_B T R_0^3} y^{-6} H_6(y) \quad (5.5)$$

à laquelle il faut ajouter des termes de correction décrits dans la section 1.6.

En utilisant nos valeurs expérimentales de B_R pour le C_2H_4 pur et le mélange C_2H_4-Ar ainsi que celles mesurées par Bose et Cole [37] pour B_R , nous avons déterminé pour B_{OR} une valeur de $33,4 \pm 2,5 \text{ cm}^6/\text{mole}^2$ dans le cas du C_2H_4 et une valeur de $7,2 \pm 1,9 \text{ cm}^6/\text{mole}^2$ pour le mélange.

5.2.2.1 CORRECTIONS SUR B_{OR} pour la paire $C_2H_4-C_2H_4$

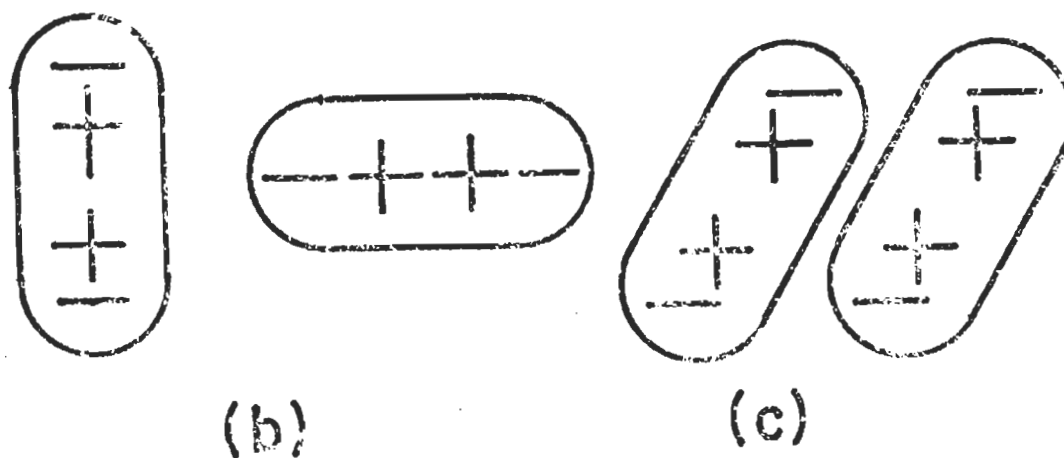
Dans le cas du C_2H_4 pur, la plus grande correction vient de l'interaction quadrupôle-quadrupôle que l'on doit ajouter au potentiel d'interaction sphérique de Lennard-Jones. Ce potentiel quadrupolaire est donné par l'expression (1.50):

$$U_{QQ} = \frac{3Q^2}{4R_{12}^5} (1 - 5\cos^2\theta_1 - 5\cos^2\theta_2 + 17\cos^2\theta_1\cos^2\theta_2 + 16\sin\theta_1\sin\theta_2\cos\theta_1\cos\theta_2\cos\vartheta + 2\sin^2\theta_1\sin^2\theta_2\cos^2\vartheta) \quad (5.6)$$

Or, le grand nombre de termes angulaires contenus dans cette expression rend impossible l'intégration directe de B_{OR} . Pour y remédier, Buckingham et Pople [3a] ont proposé de faire un développement en série de la partie de l'exponentiel composée du potentiel quadrupolaire (1.6), c'est-à-dire :

$$\exp(-U_{QQ}/k_B T) \approx 1 - U_{QQ}/k_B T + \dots \quad (5.7)$$

Cependant, Bose et Cole [22] ont noté que pour certaines orientations cette énergie potentielle était supérieure à $k_B T$ dans le cas de la molécule de CO_2 rendant ainsi l'approximation non valable. Pour ce qui est de la molécule de C_2H_4 , nos calculs pour les orientations représentées à la figure (5.1), donnent des énergies minimales de $0,7k_B T$ et $0,04k_B T$ avec notre valeur du moment quadrupolaire de $3,4 \cdot 10^{-26}$ ues-cm², calculée à partir du mélange C_2H_4 -Ar à la température de 303 K. Les valeurs des coefficients de viscosité utilisées [24] sont $R_0 = 4,066 \cdot 10^{-8}$ cm et $\epsilon/k_B = 230$ K. Cela suppose donc qu'il est possible de tenir compte de cette correction en faisant seulement le développement en série de l'exponentiel tel que suggéré par Buckingham et Pople [3a]. Néanmoins, avant d'affirmer nos conclusions, nous avons



(b) et (c) - Orientations pour des faibles énergies
d'interaction quadrupôle-quadrupôle

Figure 5.1 : Orientations des deux molécules en interaction pour les faibles énergies.

préféré faire l'intégration numérique de B_{OR} telle que développée par Hosticka et al [25] pour plusieurs valeurs du moment quadrupolaire en utilisant la méthode de Monte-Carlo à plusieurs dimensions (le texte du programme se trouve à l'annexe E). Le résumé des résultats de B_{OR} pour plusieurs valeurs du moment, calculés à partir de l'intégration numérique $B_{OR}(NUM)$, de l'expansion en série $B_{OR}(SERIE)$ et en utilisant seulement le potentiel sphérique $B_{OR}(R)$, se trouve au tableau (5.2). La figure (5.2) représente les trois courbes de B_R en fonction du moment Q suivant les trois méthodes. L'examen de ce tableau et du graphique montre que dans la région où se trouve notre valeur du moment quadrupolaire c'est-à-dire entre $3,0$ et $4,0 \cdot 10^{-26}$ ues-cm², la valeur de B_{OR} calculée numériquement et celle calculée en utilisant le potentiel sphérique ne diff rent que d'environ 9% au maximum. Cela correspond en fait à une variation du moment quadrupolaire de l'ordre de 5% ne dépassant pas l'incertitude admise sur la valeur de ce dernier.   la lumière de ces résultats, il nous appar it suffisant de considérer l'approximation développée par Buckingham et Pople et explicitée par la suite par Johnston et Cole [38]. Cette expression peut être calculée en utilisant l'équation (1.49) dans laquelle l'énergie potentielle $U_{1,2}$ est remplacée par la somme de l'énergie potentielle de L-J (6-12) et l'énergie quadrupolaire de la paire $C_2H_4-C_2H_4$. Ainsi, en remplaçant la partie de l'exponentiel contenant l'énergie

C2H4-PUR

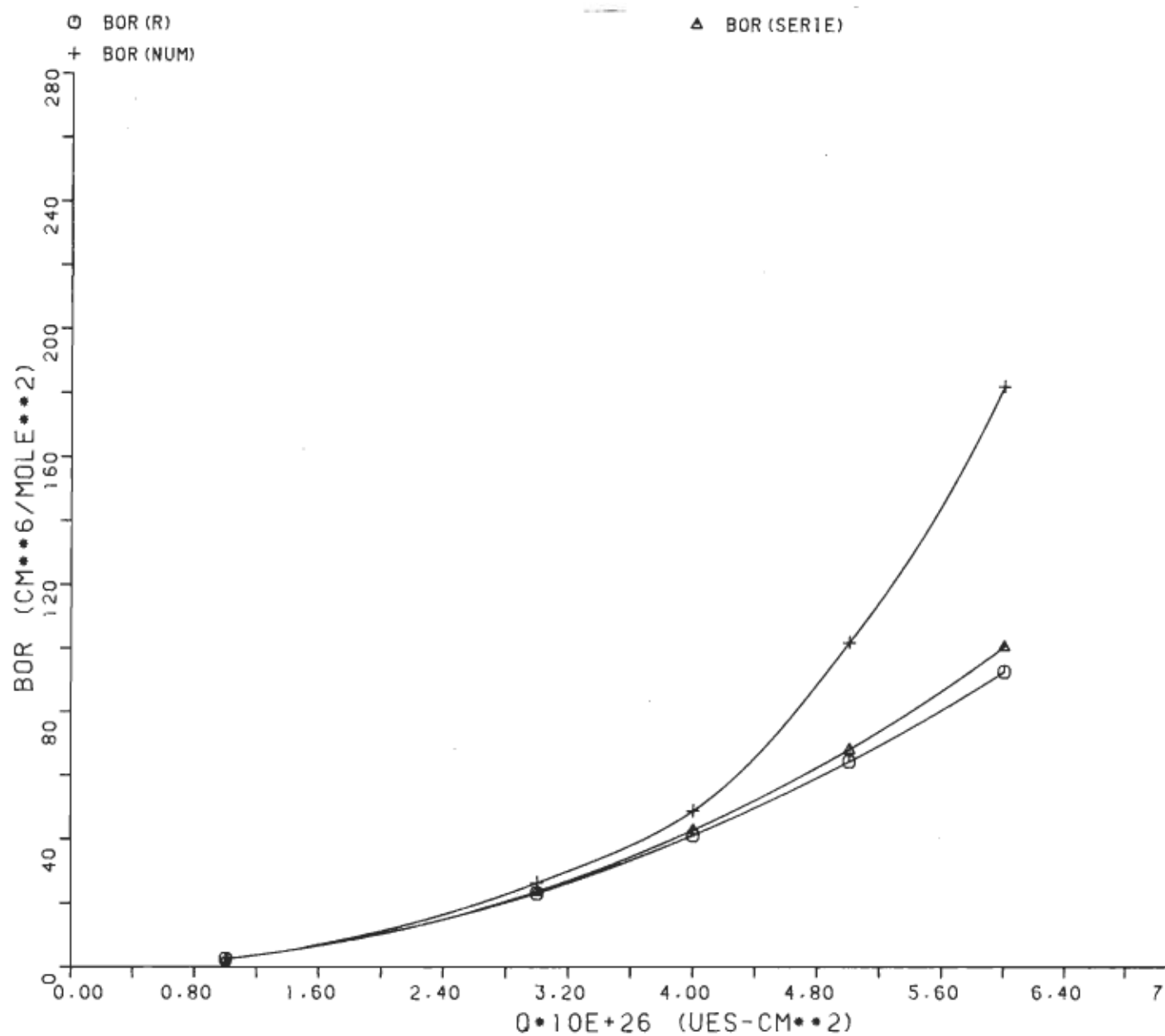


FIGURE 5.2 : Comparaison de BOR selon les trois méthodes.

TABLEAU 5.2

Comparaison entre des valeurs de B_{OR} en fonction du moment Q calculées suivant trois méthodes.

$Q \cdot 10^{+26}$ (ues-cm ²)	B_{OR} (NUM) (cm ⁶ /mol ²)	B_{OR} (SERIE) (cm ⁶ /mol ²)	B_{OR} (R) (cm ⁶ /mol ²)
1,0	2,791	2,592	2,586
1,5	6,286	5,850	5,819
2,0	10,618	10,441	10,344
2,5	17,372	16,399	16,163
3,0	25,851	23,764	23,274
3,5	34,891	32,587	31,679
4,0	52,037	42,924	41,376
4,5	83,420	54,847	52,367
5,0	86,944	68,430	64,650
5,5	135,763	83,762	78,227
6,0	154,560	100,935	93,096

potentielle quadrupolaire on obtient l'expression suivante:

$$\Delta B_{OR}(Q-Q) = -\frac{1}{3} (\pi N \alpha / k_B T R_0^3) \approx Q^4 \gamma^{-4} H_{13}(\gamma) \quad (5.8)$$

dans laquelle tous les termes ont déjà été définis (section 1.7).

Les autres corrections, bien que relativement petites, contribuent ensemble à plus de 14% de B_R . A la section 1.7, on peut examiner la description de chacune de ces corrections en détail. La première, $\Delta B_{OR}(\alpha\alpha)$ tient compte de la double interaction dipôle induit-dipôle induit. La deuxième, $\Delta B_{OR}(k)$, mesure l'effet de l'anisotropie de la polarisabilité. La troisième, $\Delta B_{OR}(\alpha Q)$, est due à l'énergie potentielle d'interaction quadrupôle-dipôle induit qu'il faut introduire dans l'intégrale de B_{OR} . La dernière correction, $\Delta B_{OR}(\text{anis})$, tient compte de l'anisotropie des forces d'attraction et de répulsion. Ainsi, on pourra écrire:

$$\begin{aligned} B_{OR} &= B_e - B_R \\ &= B_{OR}(R) + \Delta B_{OR}(Q-Q) + \Delta B_{OR}(\alpha\alpha) + \Delta B_{OR}(k) \\ &\quad + \Delta B_{OR}(\alpha Q) + \Delta B_{OR}(\text{anis}) \end{aligned} \quad (5.8a)$$

5.2.2.2 CALCUL DU MOMENT QUADRUPOLAIRE Q POUR LE C_2H_4 PUR

L'examen des équations représentant toutes ces corrections montre qu'elles peuvent toutes s'exprimer en

fonction du moment quadrupolaire Q (section 1.7). Donc, l'expression (5.8) peut se mettre sous la forme d'une équation quadratique en terme de Q^2 de la forme:

$$AQ^4 + BQ^2 + C = 0 \quad (5.9)$$

où $AQ^4 = B_{OR}(Q-Q) + B_{OR}(\alpha Q)$

$$BQ^2 = B_{OR}(R) + B_{OR}(\alpha\alpha) + B_{OR}(k) + B_{OR}(\text{anis})$$

$$C = B_e - B_R$$

dont la résolution (voir annexe C) nous donne la valeur corrigée du moment quadrupolaire. La valeur de Q ainsi trouvée est

$$Q = (3,36 \pm 0,14) \cdot 10^{-26} \text{ ues-cm}^2$$

Cette valeur est en parfait accord avec celle de $3,37 \cdot 10^{-26} \text{ ues-cm}^2$ déduite par Daggs et al [36] selon la méthode de l'absorption induite par collisions dans l'infrarouge lointain. Daggs et ses collaborateurs ont plutôt calculé les valeurs des composantes tensorielles (Q_{xx}, Q_{yy}, Q_{zz}) du moment quadrupolaire Q . Néanmoins, il est possible d'établir là un lien entre les deux approches en utilisant les relations de transformation [39,2a] suivantes:

$$Q_1 = Q_{zz} \quad (5.10)$$

$$Q_2 = (2/3) (Q_{yy} - Q_{xx}) \quad (5.11)$$

$$Q^2 = Q_1^2 + (3/4)Q_2^2 \quad (5.12)$$

5.2.2.3 CORRECTIONS SUR B_{OR} POUR LA PAIRE C_2H_4-Ar

Dans le cas du mélange C_2H_4-Ar , on utilise toutes les corrections que l'on vient de voir, à l'exception de la première portant sur l'énergie d'interaction quadrupôle-quadrupôle ($\Delta B_{OR}(Q-Q)$). Le tableau (5.3) nous donne un résumé des termes de correction qui contribuent à la détermination de B_{OR} pour le gaz pur; par contre, ceux pour le mélange se trouvent au tableau (5.4).

5.2.2.4 CALCUL DU MOMENT QUADROPOLAIRE Q POUR LE C_2H_4-Ar

Le moment quadrupolaire du C_2H_4 , dans le cas du mélange C_2H_4-Ar , est déterminé de la même manière, à partir d'une équation quadratique identique à (5.9) sauf que, dans le calcul du premier coefficient de cette équation, on ne tiendra pas compte du terme $\Delta B_{OR}(Q-Q)$ qui est présent seulement lorsque chacune des deux molécules en interaction possède un moment quadrupolaire permanent. La résolution de cette équation nous donne comme racine une valeur corrigée du moment quadrupolaire de $(3,35 \pm 0,44) \cdot 10^{-26}$ ues-cm² alors que Dagg et al [36] trouvent à partir du mélange, un moment $Q = 3,12 \cdot 10^{-26}$ ues-cm² légèrement inférieur à la nôtre. On remarque que Dagg et ses collaborateurs trouvent à partir du mélange une valeur de Q inférieure à celle trouvée à partir du gaz pur. Par contre, dans notre cas les deux valeurs sont égales. La valeur du moment quadrupolaire déterminée à

TABLEAU 5.3

Les différents termes de correction qu'il faut apporter à $B_{OR}(R)$ pour le calcul du moment Q à partir du C_2H_4 gazeux pur.

TERMES	EN FONCTION DU MOMENT Q	$Q = 3,36 \cdot 10^{-26}$ (ues-cm ²)
$B_e - B_R$	33,44	33,44
$B_{OR}(R)$	$258,55 \cdot 10^{50} \cdot Q^2$	29,27
$\Delta B_{OR}(Q-Q)$	$60,48 \cdot 10^{100} \cdot Q^4$	0,78
$\Delta B_{OR}(\alpha\alpha)$	$18,04 \cdot 10^{50} \cdot Q^2$	2,04
$\Delta B_{OR}(k)$	$4,23 \cdot 10^{50} \cdot Q^2$	0,48
$\Delta B_{OR}(\alpha Q)$	$57,27 \cdot 10^{100} \cdot Q^4$	0,73
$\Delta B_{OR}(anis)$	$1,19 \cdot 10^{50} \cdot Q^2$	0,13

TABLEAU 5.4

Les différents termes de correction qu'il faut apporter à $B_{OR}(R)$ pour le calcul du moment Q à partir du mélange C_2H_4 -Ar gazeux.

TERMES	EN FONCTION DU MOMENT Q	$Q = 3,35 \cdot 10^{-26}$ (ues-cm ²)
$B_{\epsilon}-B_R$	7,20	7,20
$B_{OR}(R)$	$56,82 \cdot 10^{30} \cdot Q^2$	6,36
$\Delta B_{OR}(\alpha\alpha)$	$5,21 \cdot 10^{30} \cdot Q^2$	0,58
$\Delta B_{OR}(k)$	$0,93 \cdot 10^{30} \cdot Q^2$	0,10
$\Delta B_{OR}(\alpha Q)$	$10,68 \cdot 10^{100} \cdot Q^4$	0,13
$\Delta B_{OR}(anis)$	$0,14 \cdot 10^{30} \cdot Q^2$	0,02

partir du mélange devrait être plus sûre à cause de l'absence de l'interaction quadrupôle-quadrupôle. D'autre part, l'incertitude sur Q est plus grande pour la paire C_2H_4-Ar en raison de la faible valeur de B_{OR} . Une autre source d'incertitude est reliée aux coefficients de viscosité du mélange déterminés à partir des règles de combinaison des coefficients des gaz purs. En effet, pour certains mélanges, ces coefficients obtenus à l'aide des règles de combinaison diffèrent de façon importante des valeurs de viscosité expérimentales [25]. Nos deux valeurs du moment quadrupolaire du C_2H_4 déterminées à partir du gaz pur et du mélange sont identiques.

Les valeurs trouvées pour le moment quadrupolaire moyen Q sont portées au tableau (5.5) où elles peuvent être comparées avec d'autres valeurs de Q obtenues selon diverses méthodes. Notant que dans l'expression (5.12) Q_1 et Q_2 sont des moments quadrupolaires indépendants donnés par [25,41]:

$$Q_1 = \sum_i e_i \left[z_i^2 - \frac{1}{2}(x_i^2 + y_i^2) \right] \quad (5.13)$$

$$Q_2 = \sum_j e_j [y_j^2 - x_j^2]$$

où x, y et z sont les axes principaux de la molécule et e_i la charge.

TABLEAU 5.5

Comparaison des diverses valeurs du moment quadrupolaire Q du C_2H_4 évaluées par différentes méthodes.

METHODE	T (K)	B_e (cm^2/mol^2)	B_R (cm^2/mol^2)	B_{OR} (cm^2/mol^2)	$Q \cdot 10^{26}$ (ues- cm^2)
$B_e - B_R$	303	^a 50,3±1,4	^b 16,9±2,1	33,4±2,5	3,36±0,16
$B_e - B_R$	303	^a 12,4±1,7	^b 5,2±0,8	7,2±1,9	*3,35±0,44
INFRA- ROUGE LOINTAIN	298	—	—	^c 32,5±2,8	^c 3,37
INFRA- ROUGE LOINTAIN	298	—	—	^c 5,98	* ^c 3,12
$B_e - B_R$	303	^a 50,3±1,4	^d 41,3±2,4	9,0±3,8	2,04±0,43
$B_e - B_R$	303	^a 50,3±1,4	^a 6,0	44,3	3,90
MICRO- ONDES	298	—	—	^e 9,0	^e 2,04
B_T	—	—	—	—	^f 3,85
B_T	—	—	—	—	^g 3,92
CACUL QUAN- TIQUE	—	—	—	—	^h 3,30

a: ref.37 b: (nos mesures) c: ref.36 d: ref.2b

e: ref.44 f: ref.3 g: ref.29 h: ref.40

* : à partir du mélange C_2H_4 -Ar.

Nous ne pouvons déterminer directement les deux composantes Q_1 et Q_2 du moment quadrupolaire. Cependant, pour comparer notre valeur de Q avec celle de $Q_1 = (2,00 \pm 0,15) \cdot 10^{-26}$ ues-cm² mesurée directement par Buckingham et al [42] à partir de la biréfringence induite, il faut poser $\alpha_{xx} = \alpha_{yy}$ et supposer que l'axe z se situe le long de la double liaison. Alors, on pourra déduire la valeur de la composante Q_2 moyennant la relation (5.12). Ainsi pour le C₂H₄ pur, on obtient pour la composante Q_2 une valeur de $(3,12 \pm 0,29) \cdot 10^{-26}$ ues-cm² tandis que pour le mélange on obtient une valeur de $(3,10 \pm 0,64) \cdot 10^{-26}$ ues-cm².

Si maintenant on considère que $\alpha_{xx} \neq \alpha_{yy}$, la quantité calculée ne sera plus Q_1 mais plutôt:

$$Q_1 + (\alpha_{xx} - \alpha_{yy}) / (\alpha_{xx} - \alpha_{yy}) Q_{xx} \quad (5.14)$$

Néanmoins, Buckingham et Parizeau [43] ont évalué la quantité $(\alpha_{xx} - \alpha_{yy}) / (\alpha_{xx} - \alpha_{yy})$ à 0,019, rendant ainsi le deuxième terme de l'expression (5.14) négligeable pour toute valeur raisonnable de Q_{xx} .

Birnbaum et Maryott [44], en utilisant la théorie classique de B_e pour les molécules à symétrie axiale, ont obtenu par l'absorption dans les micro-ondes une valeur de $2,6 \cdot 10^{-26}$ ues-cm² pour Q , laquelle est plus petite que la plupart des valeurs trouvées par d'autres méthodes (voir le tableau 5.5). Or, Zwicker et Cole [41] ont fait remarquer que la faible valeur du moment serait probablement liée à

l'hypothèse faite par Birnbaum et Maryott qui affirment que seules les transitions $\Delta J = 0, \pm 2$ $\Delta K = 0$ étaient permises comme dans le cas de la molécule de CO_2 pour laquelle les transitions $\Delta J = 0, \Delta K = 0$ contribuent à elles seules à 25% de l'absorption de rotation totale. Cependant, Zwicker et Cole, en considérant la molécule de C_2H_4 comme un rotor asymétrique pour lequel les transitions $\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2$; $\Delta K = 0, \pm 2$ sont toutes permises, ont alors calculé les coefficients d'absorption à toutes les combinaisons de transition et ont constaté que les transitions $\Delta J = 0$; $\Delta K = 0$ contribuaient seulement à 10% de l'absorption de rotation totale. En prenant ceci en considération, la valeur de Q pour le C_2H_4 devrait être de l'ordre $3,3 \cdot 10^{-26}$ ues-cm².

Zwicker et Cole [41], en utilisant les éléments matriciels $\Delta J = 0, \Delta K = 0$ et les relations de Kramers-Kronig, sur la base des résultats de Birnbaum et Maryott, ont obtenu une valeur de $Q_1 = 3,5 \cdot 10^{-26}$ ues-cm² plutôt que celle de Q . Cette valeur est plus élevée que celle de $2,00 \cdot 10^{-26}$ ues-cm² mesurée directement par Buckingham et al [42]

Nos deux valeurs du moment quadrupolaire du C_2H_4 déduites à partir du gaz pur et du mélange sont portées au tableau (5.5) où elles peuvent être comparées à d'autres valeurs du moment obtenues par diverses méthodes. On remarque que toutes les valeurs du moment quadrupolaire du tableau (5.5) se situent entre $3,12 \cdot 10^{-26}$ ues-cm² et $3,92 \cdot 10^{-26}$ ues-cm² à l'exception de celle de St-Arnaud et Bose [2a] et de

Birnbaum et Maryott [44]. La raison de la faible valeur de Q déduite de l'absorption dans la région des micro-ondes, telle que mentionnée par Zwicker et Cole, est due au fait que ces auteurs [44] ont considéré la molécule de C_2H_4 selon les règles d'un rotor symétrique. L'autre faible valeur [2a] est probablement associée à des problèmes expérimentaux car la valeur expérimentale de B_R qui a servi pour le calcul du moment était très élevée comparativement à celle qu'on vient de mesurer [voir tableau 5.5].

En raison du parfait accord de notre valeur du moment quadrupolaire du C_2H_4 déduite à partir du gaz pur avec celle déterminée par Dagg et al [tableau 5.5] et de la faible contribution de l'interaction quadrupôle-quadrupôle dans nos calculs, cette valeur nous apparaît plus sûre que celle déduite à partir du mélange. Vu la grande valeur de la composante Q_2 du moment quadrupolaire et en vertu de la relation (5.5), nous concluons que les composantes tensorielles Q_{xx} et Q_{yy} du moment Q du C_2H_4 ne sont pas égales. Sur la base de ces résultats et des calculs effectués par Zwicker et Cole [41], nous pensons que la molécule de C_2H_4 suit les règles de sélection d'un rotor asymétrique et que la représentation avec un moment quadrupolaire axial comme la molécule de CO_2 n'est pas satisfaisante.

Nos mesures ont été faites à une seule longueur d'onde (632,899 nm). Cependant, il y a lieu de s'interroger sur l'effet de la dispersion possible sur les valeurs des coefficients du viriel de l'indice de réfraction. Ainsi, nous

pensons que des mesures de B_R en fonction de la longueur d'onde seraient utiles pour compléter l'étude de la molécule de C_2H_4 . De plus, des mesures de l'effet Kerr par l'application d'un champ électrique fort [45] pourraient nous donner des information supplémentaires concernant la contribution de l'hyperpolarisabilité sur les interactions moléculaires.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 1- J.A. Lorentz, Wiedem Ann. 2, 641 (1880)
- 2- L.Lorenz, Wiedem Ann. 11, 70 (1880)
- 2'- I.R. Dagg, L.A.A. Read et B. Andrews, Can. J. Phys. 59, 57
(1981)
- 2a- J.M. St-Arnaud et T.K.Bose, J. Chem. Phys. 68, 2129
(1978)
- 3- T.H. Spurling et E.A. Masson, J. Chem. Phys. 46, 322 (1967)
- 3a- A.D. Buckingham et J.A. Pople, Trans. Faraday Soc. 51, 1173
(1955)
- 4- S. Granville et Longley, Elément de Calcul Différentiel et
Intégral. Mc. Graw. Hill (1976)
- 5- R. Clausius, Die Mechanische Warmtheorie II, Braunschweig
62 (1879)
- 6- O.F. Mossotti, Men. Mathem. Fisica Madena II 24, 49 (1850)
- 7- C.J.F. Böttcher et P. Bordewyk, Theory of Electric Polarization
vol II, Elsevier, New-York (1978)
- 8- T.K. Bose, Phenomena Induced by Intermolecular Interactions
vol 127, G. Birnbaum, New-York (1985)
- 9- A.D. Buckingham, J. Chem. Phys. 25, 428 (1956)

- 10- A.D. Buckingham, Trans. Faraday Soc. 52, 747 (1956)
- 11- A.D. Buckingham et J.A. Pople, Trans. Faraday Soc. 22, 17 (1956)
- 12- R.H. Orcutt et R.H. Cole, J. Chem. Phys. 46, 697 (1967)
- 13- S. Kirouac et T.K. Bose, J. Chem. Phys. 64, 1580 (1976)
- 14- D. Vidal et M. Lallemand, J. Chem. Phys. 64, 4293 (1976)
- 15- L. Jansen et P. Mazur, Physica. 21, 193 (1955)
- 16- P.R. Certain et P.J. Fortune, J. Chem. Phys. 55, 5818 (1971)
- 17- P.J. Fortune et P.R. Certain, J. Chem. Phys. 61, 2620 (1974)
- 18- J. De Boer, F. Van der Moessen et C.A. Ten Seldem, Physica. 19, 265 (1953)
- 19- D.B. Dupré et J.P. Mc Tague, J. Chem. Phys. 50, 2024 (1969)
- 20- E.F. O'Brien, V.P. Gutshick, V. Mc Koy et J.P. Mc Tague, Phys. Rev. A8, 690 (1973)
- 21- D.F. Heller, R.A. Harris et W.M. Gelbart, J. Chem. Phys. 62, 1947 (1975)
- 22- T.K. Bose et R.H. Cole, J. Chem. Phys. 52, 140 (1970)
- 23- L. Jansen, Phys. Rev. 112, 434 (1958)
- 24- J.D. Hirschfelder, C.F. Curtiss et R.B. Bird, Molecular Theory of Gases and Liquids, Wiley, New-York (1967)

- 25- C. Hosticka, T.K. Bose, J. Chem. Phys. 60, 1318 (1974)
- 26- T.G. Copeland et R.H. Cole, J. Chem. Phys. 64, 1741 (1976)
- 27- A.D. Buckingham et J.A. Pople, Trans. Faraday Soc. 51, 1180, (1955)
- 28- D.R. Johns, G.J. Oudemans et R.H. Cole, J. Chem. Phys. 33, 1310 (1960)
- 29- R.H. Orcutt et R.H. Cole, Physica. 31, 1779 (1965)
- 30- A.D. Buckingham, R.H. Cole et H. Sutter, J. Chem. Phys. 52, 5960 (1970)
- 31- J.M. St-Arnaud et T.K. Bose, Bulletin of American Physical Society, 17, 68 (1972)
- 32- A.D. Buckingham, C. Graham, Proc. Roy. Soc. London, A336, 275 (1974)
- 33- Timoshenko S. et Wornowsky-Krieger S., Theory of Plates and Shells, McGraw-Hill, New-York (1959)
- 33a- Roark R.J., Formulas for Stress and Strain, McGraw, New-York (1965)
- 33b- J. Huot, Mémoire de Maitrise présenté à l'UGTR, (1983)
- 33b'- H.E. Watson et K.L. Ramaswamy, Proc. R. Soc. A156, 144 (1936)

- 33c- R. Coulon, G. Montixi et R. Occelli, Can. J. Phys. 59,
1555 (1981)
- 34- G. Birnbaum et T.K. Bose, J. Chem. Phys. 71, 17 (1979)
- 35- J.M. St-Arnaud et T.K. Bose, J. Chem. Phys. 71, 4951
(1979)
- 36- I.R. Dagg, L.A.A. Read et W. Smith, Can. J. Phys. 60
1431 (1982)
- 37- T.K. Bose et R.H. Cole, J. Chem. Phys. 54, 3830 (1971)
- 38- D.R. Johnston et R.H. Cole, J. Chem. Phys. 36, 318 (1962)
- 39- C.G. Gray, K.E. Gubbins, I.R. Dagg et L.A.A. Read, Chem.
Phys. Letts. 73, 278 (1980)
- 40- H. Huber. Mol. Phys. 41, 239 (1981)
- 41- J.D. Zwicker et R.H. Cole, J. Chem. Phys. 60, 4780 (1974)
- 42- A.D. Buckingham, R.L. Disch et D.A. Dunmur, J. Am. Chem.
Soc. 90, 3104 (1968)
- 43- A.D. Buckingham et M. Parizeau, Trans. Faraday Soc. 62, 1
(1966)
- 44- G. Birnbaum et A.A. Maryott, J. Chem. Phys. 36, 2032 (1962)
- 45- A.D. Buckingham, Trans. Faraday Soc. 52, 747 (1955)

ANNEXE A

CALCUL DE $\delta(\underline{\mu}_I + \underline{\mu}_J) / \delta E_0$

On suppose que l'on place chacune des deux molécules sur l'axe Z d'un système d'axes cartésiens. On tient compte du champ externe et du moment dipolaire induit par le champ externe sur chacune des deux molécules en interaction. On utilisera pour cela le modèle classique du dipôle ponctuel. Ainsi, l'énergie intermoléculaire dépendra de la distance centre-à-centre des deux molécules. Dans ce cas le potentiel dipolaire sera donné par:

$$V_J = (1/R_{IJ}^3) (\underline{m}_J \cdot \underline{R}) \quad (A-1)$$

$$\text{avec } \underline{m} = m_{Jx} \hat{i} + m_{Jy} \hat{j} + m_{Jz} \hat{k}$$

$$\text{et } \underline{R}_{IJ} = \underline{R}_I - \underline{R}_J$$

$$= X_{IJ} \hat{i} + Y_{IJ} \hat{j} + Z_{IJ} \hat{k} \quad (A-2)$$

$$\text{avec } X_{IJ} = X_I - X_J, Y_{IJ} = Y_I - Y_J \text{ et } Z_{IJ} = Z_I - Z_J$$

où R_{IJ} représente la distance intermoléculaire centre-à-centre entre la molécule i et la molécule j et m_J indique le moment dipolaire induit dans la molécule j par le champ externe E_0 suivant la figure (A.1) où \hat{i} , \hat{j} et \hat{k} représentent les vecteurs unitaires suivant les trois axes du système cartésien. Enfin, m_{Jxi} , m_{Jyj} et m_{Jzk} indiquent les composantes du moment induit \underline{m}_J .

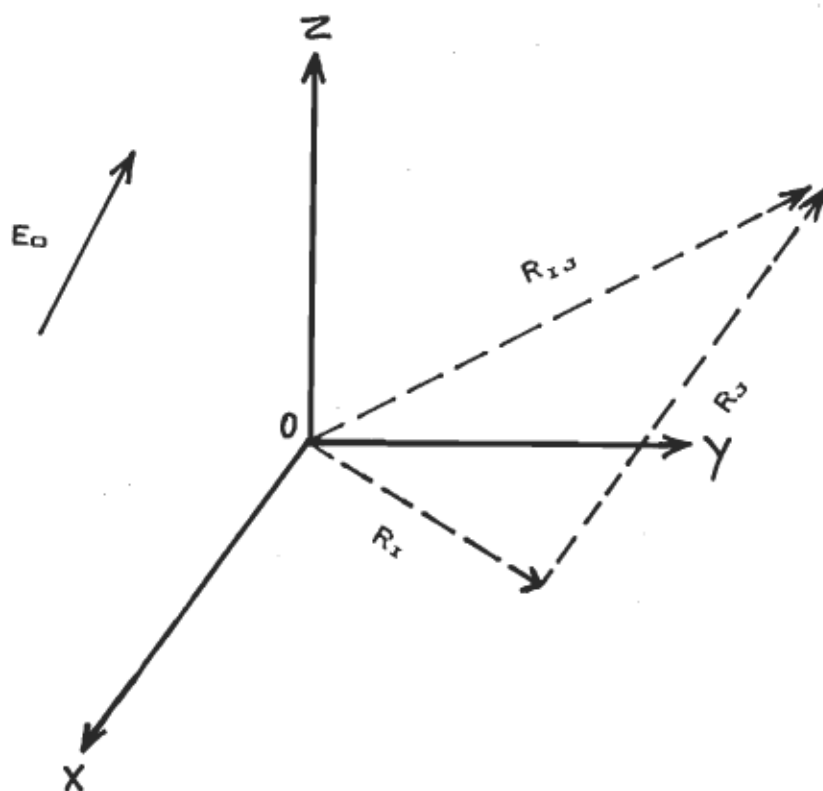


FIGURE A.1 : Distance intermoléculaire R_{12} dans l'approximation dipôle-dipôle induit

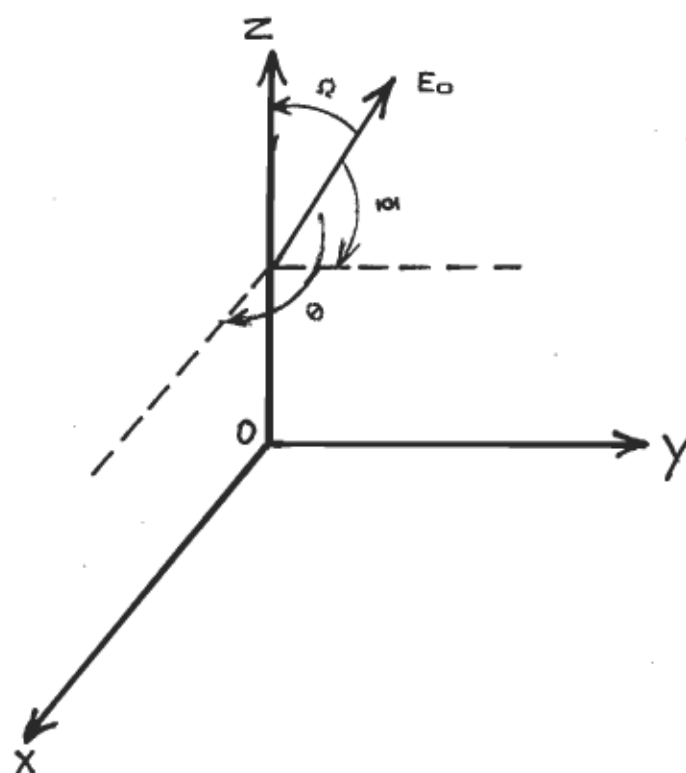


FIGURE A.2 : Direction de E_0 par rapport aux trois angles θ , φ et Ω .

Ainsi, le champ dG au dipôle ponctuel induit dans la molécule j sera:

$$\begin{aligned}\underline{F}_j &= -\text{grad}(V_j) = -\text{grad} \left\{ \frac{(\underline{m}_j \cdot \underline{R}_{ij})}{R_{ij}^3} \right\} \\ &= 3 \left(\frac{\underline{m}_j \cdot \underline{R}_{ij}}{R_{ij}^5} \cdot \underline{R}_{ij} \right) - \left(\frac{\underline{m}_j}{R_{ij}^3} \right) \quad (A-3)\end{aligned}$$

d'où on obtient

$$\begin{aligned}F_{jx} &= - \frac{3X_{ij}^2 - R_{ij}^2}{R_{ij}^5} m_{jx} + \frac{3X_{ij}Y_{ij}}{R_{ij}^5} m_{jy} + \frac{3X_{ij}Z_{ij}}{R_{ij}^5} m_{jz} \\ F_{jy} &= - \frac{3X_{ij}Y_{ij}}{R_{ij}^5} m_{jx} + \frac{3Y_{ij}^2 - R_{ij}^2}{R_{ij}^5} m_{jy} + \frac{3Y_{ij}Z_{ij}}{R_{ij}^5} m_{jz} \\ F_{jz} &= - \frac{3X_{ij}Z_{ij}}{R_{ij}^5} m_{jx} + \frac{3Y_{ij}Z_{ij}}{R_{ij}^5} m_{jy} + \frac{3Z_{ij}^2 - R_{ij}^2}{R_{ij}^5} m_{jz} \quad (A-4)\end{aligned}$$

Cependant, nous avons supposé nos molécules placées sur l'axe Z, donc

$$\underline{R}_{ij} = Z_{ij} \hat{k}$$

et

$$X_{ij} = Y_{ij} = 0$$

(A-5)

Sur la base de ces résultats les composantes de \underline{F}_j deviendront:

$$\begin{aligned}\underline{F}_j &= (1/R_{ij}^3) [(-m_{jx}), (-m_{jy}), (2m_{jz})] \\ &= (\alpha_j/R_{ij}^3) [(-E_{ox}), (-E_{oy}), (2E_{oz})] \quad (A-6)\end{aligned}$$

Si nous portons cette dernière expression dans l'équation (1.40), on déduit

$$\begin{aligned}\mu_{ix} &= \alpha_i E_{ox} (1 - \alpha_j / R^3_{ij}) = \frac{\alpha_i E_{ox}}{1 + \alpha_j R^{-3}_{ij}} \\ \mu_{iy} &= \alpha_i E_{oy} (1 - \alpha_j / R^3_{ij}) = \frac{\alpha_i E_{oy}}{1 + \alpha_j R^{-3}_{ij}} \\ \mu_{iz} &= \alpha_i E_{oz} (1 + 2\alpha_j / R^3_{ij}) = \frac{\alpha_i E_{oz}}{1 - 2\alpha_j R^{-3}_{ij}}\end{aligned}\tag{A-7}$$

D'après la figure A.2, on peut exprimer les composantes E_{ox} , E_{oy} et E_{oz} à l'aide des cosinus directeurs de la direction \underline{E}_0 :

$$\begin{aligned}E_{ox} &= E_0 \cos\theta \\ E_{oy} &= E_0 \cos\vartheta \\ E_{oz} &= E_0 \cos\Omega\end{aligned}\tag{A-8}$$

A-8 combinée avec A-7, nous donne:

$$\left(\frac{\delta\mu_i}{\delta E_0}\right) = \frac{\alpha_i \cos\theta \hat{i}}{1 + \alpha_j R^{-3}_{ij}} + \frac{\alpha_i \cos\vartheta \hat{j}}{1 + \alpha_j R^{-3}_{ij}} + \frac{\alpha_i \cos\Omega \hat{k}}{1 - 2\alpha_j R^{-3}_{ij}}\tag{A-9}$$

De la même manière, on peut exprimer les composantes du vecteur \underline{g} . Finalement, on obtient:

$$\left(\frac{\delta\mu_i}{\delta E_0} \cdot \underline{g}\right) = \frac{\alpha_i \cos^2\theta}{1 + \alpha_j R^{-3}_{ij}} + \frac{\alpha_i \cos^2\vartheta}{1 + \alpha_j R^{-3}_{ij}} + \frac{\alpha_i \cos^2\Omega}{1 - 2\alpha_j R^{-3}_{ij}}\tag{A-10}$$

et de la même manière, on obtient

$$\left(\frac{\delta \mu_J}{\delta E_0} \cdot \underline{\underline{e}} \right) = \frac{\alpha_J \cos^2 \theta}{1 + \alpha_I R^{-3}_{IJ}} + \frac{\alpha_J \cos^2 \vartheta}{1 + \alpha_I R^{-3}_{IJ}} + \frac{\alpha_J \cos^2 \Omega}{1 - 2\alpha_I R^{-3}_{IJ}} \quad (\text{A-11})$$

On voudrait prendre les valeurs moyennes de ces deux dernières expressions en considérant la polarisabilité et le champ comme constants. Or, on sait que la moyenne statistique du carré d'un cosinus est 1/3, donc

$$\left\langle \frac{\delta \mu_I}{\delta E_0} \cdot \underline{\underline{e}} \right\rangle = \frac{(2/3) \alpha_I}{1 + \alpha_J R^{-3}_{IJ}} + \frac{(1/3) \alpha_I}{1 - 2\alpha_J R^{-3}_{IJ}} \quad (\text{A-12})$$

En introduisant la polarisabilité moyenne α_{OI} de la façon suivante

$$\left\langle \frac{\delta \mu_I}{\delta E_0} \cdot \underline{\underline{e}} \right\rangle - \alpha_{OI} = (\alpha_I - \alpha_{OI}) + \frac{(2/3) \alpha_I}{1 + \alpha_J R^{-3}_{IJ}} + \frac{(1/3) \alpha_I}{1 - 2\alpha_J R^{-3}_{IJ}} - \alpha_I \quad (\text{A-13})$$

rendant les deux derniers termes au même dénominateur, on pourra réécrire cette expression comme suit:

$$\left\langle \frac{\delta \mu_I}{\delta E_0} \cdot \underline{\underline{e}} \right\rangle - \alpha_{OI} = (\alpha_I - \alpha_{OI}) + \frac{2 \alpha_I \cdot \alpha_J^2}{(R^3_{IJ} + \alpha_J) (R^3_{IJ} - 2\alpha_J)} \quad (\text{A-14})$$

et de même pour

$$\left\langle \frac{\delta \mu_J}{\delta E_0} \cdot \underline{\underline{e}} \right\rangle - \alpha_{OJ} = (\alpha_J - \alpha_{OJ}) + \frac{2 \alpha_J \cdot \alpha_I^2}{(R^3_{IJ} + \alpha_I) (R^3_{IJ} - 2\alpha_I)} \quad (\text{A-15})$$

Finalement, la somme membre à membre de ces deux dernières expressions nous donne l'équation (1.42) que l'on recherchait:

$$\begin{aligned}
 & \left\langle \frac{\delta(\underline{\mu}_I + \underline{\mu}_J)}{\delta E_0} \cdot \underline{\hat{g}} \right\rangle - \alpha_{0I} - \alpha_{0J} = (\alpha_I - \alpha_{0I}) + (\alpha_J - \alpha_{0J}) \\
 & + 2\alpha_I \alpha_J^2 / (R_{IJ}^3 + \alpha_J) \cdot (R_{IJ}^3 - 2\alpha_J) \\
 & + 2\alpha_J \alpha_I^2 / (R_{IJ}^3 + \alpha_I) \cdot (R_{IJ}^3 - 2\alpha_I)
 \end{aligned}
 \tag{A-16}$$

ANNEXE B

EXEMPLE DE CALCUL POUR DEDUIRE B_R

Prenons le cas du C_2H_4 mesuré à une température de 303°K. Les longueurs corrigées des cellules A et B sont respectivement $L_A = 6,0307 \pm 0,0005$ cm et $L_B = 6,0501 \pm 0,0008$ cm. Comme application, on prendra les résultats de la première ligne du tableau (4.29) correspondant à un nombre $K_A = 19580 \pm 4$ franges observées lors de la rentrée du gaz dans la cellule A alors que le passage a entraîné $\Delta K_A = -165 \pm 8$ franges. Sur la base de ces résultats, nous faisons les calculs suivants:

$$n_1 - 1 = \frac{K_A \lambda}{4L_A} = (5,163 \pm 0,023) \cdot 10^{-2} \quad (B.1)$$

Pour le calcul de D_A/n_1-1 , nous commençons par calculer le terme D_A comme suit:

$$D_A = \frac{\Delta K_A \lambda}{4L_A} = (0,044 \pm 0,002) \cdot 10^{-2} \quad (B.2)$$

ensuite, nous déduisons le rapport:

$$D_A/(n_1-1) = (0,84 \pm 0,04) \cdot 10^{-2} \quad (B.3)$$

De la même manière, on obtient n_2-1 et D_B/n_2-1 et finalement nous sommes pour avoir:

$$Y(I) = D_A/(n_1-1) + D_B/(n_2-1) \quad (B.4)$$

que l'on mettra en graphique en fonction de:

$$X(I) = (n_1-1) + (n_2-1) \quad (B.5)$$

Nous traitons les couples de valeurs $[X(I), Y(I)]$ par la méthode des moindres carrés et nous choisissons le polynôme qui représente le mieux les valeurs expérimentales. Ensuite, on peut déterminer nos coefficients du viriel de l'indice de réfraction comme expliqué dans la section (4.4).

ANNEXE C

CALCUL DU MOMENT QUADRUPOLAIRE DU C₂H₄

Nous présentons le calcul fait pour obtenir le moment Q du C₂H₄ à partir du gaz pur. Pour cela, on utilise les paramètres de viscosité se trouvant au tableau (5.1). Reprenons l'équation (5.8a):

$$\begin{aligned} B_{OR} &= B_e - B_R \\ &= B_{OR}(R) + \Delta B_{OR}(Q-Q) + \Delta B_{OR}(\alpha\alpha) + \Delta B_{OR}(k) \\ &\quad + \Delta B_{OR}(\alpha Q) + \Delta B_{OR}(\text{anis}) \end{aligned} \quad (C.1)$$

on aura

$$\begin{aligned} 33,44 &= 258,55 \cdot 10^{50}Q^2 + 60,48 \cdot 10^{100}Q^4 \\ &\quad + 18,04 \cdot 10^{50}Q^2 + 4,23 \cdot 10^{50}Q^2 \\ &\quad + 57,27 \cdot 10^{100}Q^4 + 1,19 \cdot 10^{50}Q^2 \end{aligned} \quad (C.2)$$

que l'on peut réécrire sous la forme:

$$117,75 \cdot 10^{100}Q^4 + 282,01 \cdot 10^{50}Q^2 - 33,44 = 0 \quad (C.3)$$

$$Q^2 = \frac{-282,01 \cdot 10^{30} \pm (79530 \cdot 10^{100} + 15750 \cdot 10^{100})^{1/2}}{235,55 \cdot 10^{100}} \quad (C.4)$$

Nous éliminons la valeur négative et nous obtenons:

$$Q^2 = 0,1129 \cdot 10^{-30} \quad (C.5)$$

qui nous donne la valeur du moment quadrapolaire:

$$Q = 3,36 \cdot 10^{-26} \text{ ues-cm}^2 \quad (C.6)$$

ANNEXE D

Texte du programme pour l'évaluation de la fonction $H(n)$

PROGRAM SIMPSON(DONNEES,TAPE1=DONNEES)

```
C -----
C AUTEUR   : JEAN HAMELIN
C DATE    : ETE 1985
C ENDROIT  : U.Q.T.R.
C SYSTEM   : CYBER 174
C MANUEL DE REFERENCE : 'ELEMENT DE CALCUL DIFFERENTIEL ET
C                               INTEGRAL' DE SMITH,GRANVILLE,LONGLEY
C
C BUT, PROGRAMME QUI CALCUL L AIRE SOUS LA COURBE PAR
C     INTEGRATION SELON L APROXIMATION DE SIMPSON.
C -----

DOUBLE PRECISION A,B,C,Y(9999),H,X
INTEGER N,I,G,NUMBER
REAL RO,K,T,EPSI,EK

REWIND (1)

NUMBER=98
N=9999
WRITE(1,999)
WRITE(*,10)
READ(*,*)A,B
999 FORMAT('SIMPSON',/,'101')
998 FORMAT(/,'ENTRER RO,EK ET J',/)
    WRITE(*,998)
    READ(*,*)RO,EK,J
10 FORMAT(////,'INTEGRAL SELON SIMPSON',/,

+           '-----',///,
+           'ENTRER LA BORNE INFERIEUR ET SUPERIEUR',/)
C=(B-A)/N
X=A
DO 20 I=1,N,1

C -----
C ENTRER L EQUATION DE LA COURBE ICI,
C
C     K=1.38042E-16
C     T=303.
C     EPSI=EK*K
C     Y(I)=(EXP(((RO/X)**12-(RO/X)**6)*(-4*EPSI)/(K*T)))/(X**J)
C -----
```

```

NUMBER=NUMBER+1
IF (NUMBER.EQ.99) THEN
    WRITE(1, '(2E14.7)') X, Y(I)
    NUMBER=0
ENDIF
20 X=X+C
   G=4
   DO 50 I=2, N-1, 1
       IF (G.EQ.4) GOTO 40
       G=4
       Y(I)=Y(I)*2.
       GOTO 50
40   G=2
       Y(I)=Y(I)*4.
50 CONTINUE
   H=0
   DO 60 I=1, N, 1
60   H=H+Y(I)
       H=H*C/3.
       YA=2*((EK/T)**(.5))
       XH=12*(RO** (J-1))*(YA**4)*H
       WRITE(*, 70) H
       WRITE(*, 80) XH
70  FORMAT(///, 'L AIRE EST DE ', E10.4, '/')
80  FORMAT(///, 'LA FT H CORRESP EST:', E15.7, '/')
   STOP
   END
EOI ENCOUNTERED.
/

```

ANNEXE E

Texte du programme pour le calcul numérique de $B_{OR}(NUM)$

```
PROGRAM TEST(INPUT,OUTPUT,BORN,TAPE1=BORN)
DIMENSION T1(11),T2(11),AVB(11),DEVB(11),B(5000)
*,FN3(10),F33(10)
DATA F33/0.01,0.03,0.1,0.3,1.0,3.0,10.0,30.0,100.0,300.0/
READ *,T
READ *,TE1,DTET1
READ *,TE2,DTET2
N3=10
READ *,N,DR
READ *,N1,N2
DRR=DR/FLOAT(N3)
F3=FLOAT(N3)
DR=0.0
DO 102 K=1,N3
102 DR=DR+F33(K)
FN3(1)=2.5
DO 103 K=2,N3
103 FN3(K)=FN3(K-1)+F33(K-1)
AV=0.0
PI=3.1415926536
DPI=6.2831853072
FAC=DPI**4.0*PI**2.0*DR
W=66.825
PRINT 2,T,W
PRINT 15,N
15 FORMAT(*          N = *, 15)
2  FORMAT(*1      T = *,F10.3,*          W = *,F10.3)
DO 5 K=1,N1
5  T1(K)=TE1+DTET1*FLOAT(K-1)
PRINT 6,(T1(I),I=1,N1)
PRINT 21

6  FORMAT(*1          THETA 1 *,11F10.3)
21 FORMAT(//,*  THETA 2*)
DO 7 K=1,N2
TET2=TE2+DTET2*FLOAT(K-1)
DO 8 L=1,N1
AVB(L)=DEVB(L)=0.0
TET1=TE1+DTET1*FLOAT(L-1)
DO 1 J=1,N
ALF1=DPI*RANF(0.0)
ALF2=DPI*RANF(0.0)
GAM1=DPI*RANF(0.0)
GAM2=DPI*RANF(0.0)
```

```

      BET1=PI*RANF(0.0)
      BET2=PI*RANF(0.0)
      BZ=0.0
      DO 100 J1=1,N3
      R=FN3(J1)+F33(J1)*RANF(0.0)
      BOR=FAC*FUNC(W,T,TET1,TET2,R,ALF1,ALF2,BET1,BET2,GAM1,GAM2)
      BOR=BOR*F33(J1)
      BZ=BZ+BOR
100  CONTINUE
      B(J)=BZ/DR
      AVB(L)=AVB(L)+B(J)
1    CONTINUE
      AVB(L)=AVB(L)/FLOAT(N)
      DO 9 J=1,N
9     DEVB(L)=DEVB(L)+(AVB(L)-B(J))*(AVR(L)-B(J))
      DEVB(L)=SQRT(DEVB(L)/FLOAT(N-1))
8     CONTINUE
      PRINT 10
      PRINT 11 ,TET2,(AVB(I),I=1,N1)
      DO 22 J=1,N1
      IF(DEVB(J).EQ.0.0) GO TO 22
22    WRITE(1,23) TET2,T1(J),AVB(J),DEVB(J)
23    FORMAT(4E20.13)
10   FORMAT(///,130H
1      *      *      *      *      *      *      *      *
2      *      *      )
11   FORMAT(5X,F10.3,4X,11F10.3)
      PRINT 12,(DEVB(I),I=1,N1)
12   FORMAT(19X,11F10.3)
7    CONTINUE
      REWIND 1
      END
      FUNCTION FUNC(W,T,TET1,TET2,R,ALF1,ALF2,BET1,BET2,GAM1,GAM2)
      DIMENSION A(3,3),B(3,3),X(3,3)
      SA1=SIN(ALF1)
      CA1=COS(ALF1)
      SA2=SIN(ALF2)
      CA2=COS(ALF2)
      SB1=SIN(BET1)
      CB1=COS(BET1)
      SB2=SIN(BET2)
      CB2=COS(BET2)
      SG1=SIN(GAM1)
      CG1=COS(GAM1)
      SG2=SIN(GAM2)
      CG2=COS(GAM2)
      R4=2.5*R**(-4.0)
      A1=-R4*SB1*CG1*(TET1*(3.0*CB1*CB1-0.6)+TET2*(3.0*SB1*SB1*SG1*SG1
*      -0.6))
      A2=R4*SB1*SG1*(TET1*(3.0*CB1*CB1-0.6)+TET2*(3.0*SB1*SB1*SG1*SG1
*      -1.8))

```

```

A3=R4*CB1*(TET1*(3.0*CB1*CB1-1.8)+TET2*(3.0*SB1*SB1*SG1*SG1-0.6))
B1=R4*SB2*CG2*(TET1*(3.0*CB2*CB2-0.6)+TET2*(3.0*SB2*SB2*SG2*SG2
* -0.6))
B2=-R4*SB2*SG2*(TET1*(3.0*CB2*CB2-0.6)+TET2*(3.0*SB2*SB2*SG2*SG2
* -1.8))
B3=-R4*CB2*(TET1*(3.0*CB2*CB2-1.8)+TET2*(3.0*SB2*SB2*SG2*SG2-0.6))
B(1,1)=CG2*CB2*CA2-SA2*SG2
B(1,2)=CG2*CB2*SA2+SG2*CA2
B(1,3)=-SB2*CG2
B(2,1)=-SG2*CB2*CA2-SA2*CG2
B(2,2)=-SG2*CB2*SA2+CA2*CG2
B(2,3)=SB2*SG2
B(3,1)=SB2*CA2
B(3,2)=SB2*SA2
B(3,3)=CB2
A(1,1)=CG1*CB1*CA1-SA1*SG1
A(1,2)=-SG1*CB1*CA1-SA1*CG1
A(1,3)=SB1*CA1
A(2,1)=CG1*CB1*SA1+SG1*CA1
A(2,2)=-SG1*CB1*SA1+CA1*CG1
A(2,3)=SB1*SA1
A(3,1)=-SB1*CG1
A(3,2)=SB1*SG1
A(3,3)=CB1
X(1,1)=A1*B1
X(1,2)=A1*B2
X(1,3)=A1*B3
X(2,1)=A2*B1
X(2,2)=A2*B2
X(2,3)=A2*B3
X(3,1)=A3*B1
X(3,2)=A3*B2
X(3,3)=A3*B3
CP=0.0
DO 1 J=1,3
DO 1 K=1,3
DO 1 L=1,3
1 CP=CP+B(J,L)*A(L,K)*X(K,J)
FSQ=A1*A1+A2*A2+A3*A3+CP
CA21=COS(ALF2-ALF1)
C2A21=COS(2.0*(ALF2-ALF1))
SA21=SIN(ALF2-ALF1)
S2A21=SIN(2.0*(ALF2-ALF1))
CO=1.5*(3.0*CB1*CB1-1.0)*(3.0*CB2*CB2-1.0)-12.0*SB1*SB2*CB1*CB2
* *CA21+0.75*SB1*SB1*SB2*SB2*C2A21
S2G1=SIN(2.0*GAM1)
C2G1=COS(2.0*GAM1)
S2G2=SIN(2.0*GAM2)
C2G2=COS(2.0*GAM2)
C1=0.375*((3.0*CB1*CB1-1.0)*SB2*SB2*C2G2+(3.0*CB2*CB2-1.0)*SB1*SB1
* *C2G1)+SB1*SB2*CB2*(CB1*C2G1*CA21+S2G1*SA21)
* +SB1*SB2*CB1*(CB2*C2G2*CA21-S2G2*SA21)
* +SB1*SB1/16.0*((1.0+CB2*CB2)*C2G2*C2A21-2.0*CB2*S2G2*S2A21)
* +SB2*SB2/16.0*((1.0+CB1*CB1)*C2G1*C2A21+2.0*CB1*S2G1*S2A21)

```

```

C2=3.0/32.0*SB1*SB1*SB2*SB2*C2G1*C2G2-SB1*SB2/12.0*(CA21
*   *(S2G1*S2G2+CB1*CB2*C2G1*C2G2)
*   +SA21*(S2G1*C2G2*CB2-S2G2*C2G1*CB1))
*   +1.0/192.0*(C2A21*(C2G1*C2G2*(1.0+CB1*CB1))*(1.0+CB2*CB2)
*   +4.0*CB1*CB2*S2G1*S2G2)+2.0*S2A21*(S2G1
*   *C2G2*CB1*(1.0+CB2*CB2)-S2G2*C2G1*CB2*(1.0+CB1*CB1)))
ULJ=920.0/T*((4.066/R)**12.0-(4.066/R)**6.0)
UQ=10000.0/1.3805/T/R**5.0*(C0*TET1*TET1-(C0+6.0*C1)*TET1*TET2
*   +(C0/4.0+3.0*C1+36.0*C2)*TET2*TET2)

```

```

ENERGY=ULJ+UQ
IF(ENERGY.GT.600.0)GO TO 200
FUNC=2.0*W/T*R*R*SB1*SB2*FSQ*EXP(-ENERGY)
GO TO 201
200  FUNC=0.0
201  CONTINUE
      RETURN
      END
EOI ENCOUNTERED.

```

Texte du programme pour le calcul de D/n-1 en fonction de n-1

```

PROGRAM REFRAC(DONBR,TAPES=DONBR,OUTPUT,ABR,BR,BBR,
# TAPE1=ABR,TAPE2=BR,TAPE3=BBR)
  REAL NA,NB,KA,KB,LA,LB,LM,LDA
  INTEGER K,N
  DIMENSION XNA(50),XNB(50)
  DIMENSION KA(50),KB(50),VAB(50),VBA(50),NA(50),
# NB(50),DA(50),DB(50),DNA(50),DNB(50),X(50),Y(50),
# DDA(50),ddb(50),DX(50),DY(50),FA(50),
# FB(50),GA(50),GB(50)
  LECTURE DE CONSTANTES
  LDA=0.000063299
  DLDA=0.000000001

```

```

  LOA=6.0300
  LOB=6.0494
  DLA=0.0005
  DLB=0.0008
  DLM=0.0005
  DKA=4.0
  DKB=4.0
  DVAB=8.0
  DVBA=8.0
  LA=LOA+.0007288
  LB=LOB+.0007315
  LM=(LA+LB)/2.

```

```

  C INITIALISATION
  READ*,IA
  READ(5,*) L1
  WRITE(2,3)
  WRITE(2,5) L1
  WRITE(1,9)
  WRITE(1,5) L1
  WRITE(3,10)
  WRITE(3,5) L1
  DO 300 N=1,L1

```

```

  C LECTURE DES DONNEES
  READ(5,*) KA(N),KB(N),VAB(N),VBA(N)

```

```

  C CALCUL
  NA(N)=((KA(N)*LDA)/(4*LA)+1.)
  XNA(N)=NA(N)-1
  NB(N)=((KB(N)*LDA)/(4*LB)+1.)
  XNB(N)=NB(N)-1

```

```

  DA(N)=(VAB(N)*LDA)/(4*LM*(NA(N)-1))
  DB(N)=(VBA(N)*LDA)/(4*LM*(NB(N)-1))
  C CALCUL D INCERTUDE SUR INDICE REFRACTION
  DNA(N)=(NA(N))*(((DKA/KA(N))**2)+((DLDA/LDA)**2)
# +((DLA/LA)**2))*(.5)
  DNB(N)=(NB(N))*(((DKB/KB(N))**2)+((DLDA/LDA)**2)
# +((DLB/LB)**2))*(.5)

```

```

  C CALCUL D INCERTITUDE SUR DA ET DB
  FA(N)=((DNA(N)/(NA(N)-1))**2)
  FB(N)=((DNB(N)/(NB(N)-1))**2)
  GA(N)=((DVAB/VAB(N))**2)
  GB(N)=((DVBA/VBA(N))**2)
  G=((DLDA/LDA)**2)
  H=((DLA/(LA+LB))**2)+((DLB/(LA+LB))**2)
  DDA(N)=(DA(N))*((GA(N)+FA(N)+G+H)**(0.5))

```



```

      DDB(N)=(DB(N)*((GB(N)+FB(N)+G+H)**(0.5)))
C      CALCUL DE L ABSCISSE
      X(N)=(NA(N)-1)+(NB(N)-1)
C      CALCUL DE L ORDONNE
      Y(N)=DA(N)+DB(N)
C      INCERTITUDE SUR X ET Y
      DX(N)=((DNA(N)**2)+(DNB(N)**2))**.5)
      DY(N)=((DDA(N)**2)+(ddb(N)**2))**.5)
      WRITE(2,7) X(N),Y(N)
      WRITE(1,15) XNA(N),DA(N)
      WRITE(3,16) XNB(N),DB(N)
300    CONTINUE
      IF(JA.NE.0)THEN
        DO 1900 L=1,L1
          WRITE(1,15) DNA(L),DDA(L)
          WRITE(2,7) DX(L),DY(L)
          WRITE(3,16) DNB(L),ddb(L)
1900    CONTINUE
        ENDIF

      PRINT 1000
1000   FORMAT(1X,8X,' NA-1 ',13X,'INCERT ABS',8X,'DA/NA-1'
      * ,13X,'INCERT ABS')
      DO 600 J=1,N
        PRINT 700,XNA(J),DNA(J),DA(J),DDA(J)
600    CONTINUE
      PRINT*,
      PRINT 800
800    FORMAT(9X,' NB-1 ',13X,'INCERT ABS',9X,'DB/NB-1'
      * ,13X,'INCERT ABS')
      DO 900 K=1,N
        PRINT 1100,XNB(K),DNB(K),DB(K),ddb(K)
900    CONTINUE
      PRINT*,
      PRINT 1200
9    FORMAT(2X,'DA/NA-1 FT DE NA-1')
10   FORMAT(2X,'DB/NB-1 FT DE NB-1')
3    FORMAT(2X,'DA/NA-1+DB/NB-1 FT DE NA-1+NB-1')
5    FORMAT(I4)
1200  FORMAT(7X,'(NA-1)+(NB-1)',7X,'INCERT ABS',9X
      * , 'DA/NA-1+DB/NB-1',5X,'INCERT ABS')
      DO 1500 I=1,N
        PRINT 1300,X(I),DX(I),Y(I),DY(I)
7    FORMAT(2E14.7)
15   FORMAT(2E14.7)
16   FORMAT(2E14.7)
1500  CONTINUE
700   FORMAT(5X,E15.9,4X,E15.9,4X,E15.9,4X,E15.9)
1100  FORMAT(5X,E15.9,4X,E15.9,4X,E15.9,4X,E15.9)
1300  FORMAT(5X,E15.9,4X,E15.9,4X,E15.9,4X,E15.9)
      STOP
      END

```

ANNEXE G

Texte du programme pour le calcul du moment quadripolaire Q.

```

PROGRAM BOUK(INPUT,OUTPUT)
REAL H8,H11,H13,H14,H16,BOR,BOR1,BOR2,BOR3,BOR4
XN=6.023E+23
XP=3.1415927
A=1.99
B=.18E-01

C=0.0
X=.143
D=.1
ALF=42.51E-25
T=303.0
XK=1.38042E-16
DALF=.02E-25
DT=.05
READ*,RO,EK,H8,H11,H13,H14,H16
READ*,AE,DAE,BOR12,DBOR12
READ*,I,J
Y=2.*(EK/T)**(.5)
E=EK*XK
BOR=(AE**2.)*H8/(4.*XK*T*(Y**4)*(RO**5))
BOR1=4.*(X**2)*BOR/5.0
BOR2=(AE**2)*ALF*H11/(10.*E*(Y**2)*(RO**8))
BOR3=3321.*(AE**3)*H16/(80640.*XP*XN*E*E*(RO**13))
XH=H14-(5.*H8/(6.*(Y**2)))
BOR4=(AE**2)*D*XH/(280.*E*(RO**5))
BORQ=3.*(AE**2)*H13/(64.*((XK*T)**2)*(RO**10)*(Y**4))
BORQ3=BORQ+BOR3
Z=BOR+BOR1+BOR2+BOR4
ZX=Z-BOR
DEL=((Z**2)+(4.*BOR3*BOR12))**(.5)
DEL2=((Z**2)+(4.*BORQ3*BOR12))**(.5)
XMQ=((DEL-Z)/(2.*BOR3))**(.5)
IF(J.EQ.1) GO TO 100
BORX=BOR*(XMQ**2)
BORN=(A+B*BORX+C*(BORX**2))*1.0E+52
ZN=BORN+BOR1+BOR2+BOR4
DELN=((ZN**2)+(4.0*BOR3*BOR12))**(.5)
XMQN=((DELN-ZN)/(2.*BOR3))**(.5)
100 XMQ2=((DEL2-Z)/(2.*BORQ3))**(.5)
ZY=(ZX*(XMQ**2))+(BOR3*(XMQ**4))
ZY2=(ZX*(XMQ2**2))+(BORQ3*(XMQ2**4))
R=(4.*(Y**4)*XK*(RO**5)/H8)**(.5)
V=(R**2)
XA=V*T*(DBOR12**2)/(4.*(AE**2)*BOR12)
XB=V*BOR12*(DT**2)/(4.*(AE**2)*T)
XC=V*BOR12*T*(DAE**2)/(AE**4)
DMQ=(XA+XB+XC)**(.5)
IF(I.EQ.1) THEN
PRINT 20
20  FORMAT(1X,'          C2H4 PURE ')
ELSE
PRINT 30
30  FORMAT(1X,'          C2H4+ARGON')
ENDIF
PRINT 2,BOR
2  FORMAT(1X,'BOR(R)= ',E15.5)
PRINT 3,BOR1

```

```

3      FORMAT(1X,'BOR(K)= ',E15.5)
      PRINT 4,BOR2
4      FORMAT(1X,'BOR($$)= ',E15.5)
      PRINT 5,BOR3
5      FORMAT(1X,'BOR(Q-UIND)= ',E15.5)
      PRINT 6,BOR4
6      FORMAT(1X,'BOR(ANI)= ',E15.5)
      YMQ=(BOR12/BOR)**(.5)
      PRINT 21,BORQ
21     FORMAT(1X,'BOR(Q-Q)= ',E15.5)
      PRINT 24,BORN
24     FORMAT(1X,'BOR(Q-Q,NUM)=',E15.5)

      PRINT 12,YMQ
12     FORMAT(1X,'MQ(R)= ',E15.5)
      PRINT 7,XMQ
7      FORMAT(1X,'MQ(CORR)= ',E15.5)
      PRINT 22,XMQ2
22     FORMAT(1X,'MQ(CORR+Q-Q)=',E15.5)
      PRINT 25,XMQN
25     FORMAT(1X,'MQ(CORR,Q-QNUM)=',E15.5)
      PRINT 15,DMQ
15     FORMAT(1X,'INCERT(MQ)= ',E15.5)
      PRINT 8,ZY
8      FORMAT(1X,'VBOR= ',E15.5)
      PRINT 23,ZY2
23     FORMAT(1X,'VBOR(Q-Q)= ',E15.5)
      PRINT 9,BOR12
9      FORMAT(1X,'BE-BR-BIR=',E15.5)
      PRINT 16,UBOR12
16     FORMAT(1X,'INCERT(BE-BR)=',E15.5)
      STOP
      END

```

ANNEXE H

Texte du programme pour le calcul de (L-L) en fonction de P/RT

```

GET, LORENTZ
/COPY, LORENTZ
PROGRAM BOUK(LOLO,TAPE1=LOLO,OUTPUT,RESUL,TAPE2=RESUL)
DIMENSION DX(100),DY(100)
DIMENSION X(100),Y(100),N(100),K(100),P(100)
DIMENSION DN(100),V(100)
REAL N
REAL L,LAM,K,P,T,R
A=0.068046
R=82.057
DT=0.01
LAM=6.3299E-05
DLAM=1.0E-09
XR=.0014603
L=12.0794+XR
DL=0.0009
DK=4.0
DP=0.005
  READ*,IA
  READ*,T
  READ(1,*) M
  WRITE(2,5)
5  FORMAT(* L-L EN FT DE P/RT *)
  WRITE(2,8) M
8  FORMAT(I4)
  DO 100 I=1,M
    READ(1,*) P(I),K(I)
    X(I)=(P(I)*A)/(R*T)
    DX(I)=X(I)*(((DT/T)**2+(DP/P(I))**2)**(.5))
    N(I)=((K(I)*LAM)/(4*L))+1
    DN(I)=(((DK/K(I))**2+(DLAM/LAM)**2+(DL/L)**2)**(.5))*
* N(I)
    V(I)=1.0/X(I)
    Y(I)=((N(I)**2-1)*V(I))/(N(I)**2+2)
    DY(I)=(8*((DN(I)/N(I))**2)+(DX(I)/X(I))**2)**(.5)
    WRITE(2,10) X(I),Y(I)
10  FORMAT(2E14.7)
100 CONTINUE
    IF(IA.NE.0)THEN
      DO 300 J=1,M
        WRITE(2,20) DX(J),DY(J)
20  FORMAT(2E14.7)
300 CONTINUE
      ENDIF
      STOP
    END
EOI ENCOUNTERED.
/GET,MELANGE
/

```