

T0093
1976 IDS

1976.3
(043) DE

Numero ordre C.N.R.S.
A.O

THÈSE
présentée à
**L'UNIVERSITE SCIENTIFIQUE ET MEDICALE
ET L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE
DE GRENOBLE**
pour obtenir le grade
DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

par

Hassan DANDACHE

SUJET

BIBLIOTHÈQUE
GROUPE DE LABORATOIRES
DU
CENTRE NATIONAL DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE
DE GRENOBLE

Etude de la compressibilité osmotique et du volume molaire dans les mélanges isotopiques $^3\text{He} - ^4\text{He}$ au voisinage du point tricritique.

Soutenu le 16 Septembre 1976 devant la commission d'Examen

M. A. LACAZE Président
M. RENARD
M. PAPOULAR }
J.P. LAHEURTE } Examineurs

Monsieur Gabriel CAU : Président
Monsieur Pierre JULLIEN : Vice Président

MEMBRES DU CORPS ENSEIGNANT DE L'U.S.M.G.

PROFESSEURS TITULAIRES

| | |
|---------------------------|---|
| MM. ARNAUD Paul | Chimie |
| AUBERT Guy | Physique |
| AYANT Yves | Physique approfondie |
| Mme BARBIER Marie-Jeanne | Electrochimie |
| MM. BARBIER Jean-Claude | Physique Expérimentale |
| BARBIER Reynold | Géologie appliquée |
| BARJON Robert | Physique nucléaire |
| BARNOUD Fernand | Biosynthèse de la cellulose |
| BARRA Jean-René | Statistiques |
| BARRIE Joseph | Clinique chirurgicale |
| BEAUDOING André | Clinique de Pédiatrie et Puériculture |
| BERNARD Alain | Mathématiques Pures |
| Mme BERTRANDIAS Françoise | Mathématiques Pures |
| MM. BERTRANDIAS Jean-Paul | Mathématiques Pures |
| BEZES Henri | Pathologie chirurgicale |
| BLAMBERT Maurice | Mathématiques Pures |
| BOLLIET Louis | Informatique (IUT B) |
| BONNET Georges | Electrotechnique |
| BONNET Jean-Louis | Clinique ophtalmologique |
| BONNET-EYMARD Joseph | Clinique gastro-entérologique |
| Mme BONNIER Marie-Jeanne | Chimie générale |
| MM. BOUCHERLE André | Chimie et toxicologie |
| BOUCHEZ Robert | Physique nucléaire |
| BOUSSARD Jean-Claude | Mathématiques appliquées |
| BOUTET DE MONTVEL Louis | Mathématiques pures |
| BRAVARD Yves | Géographie |
| CABANEL Guy | Clinique rhumatologique et hydrologique |
| CALAS François | Anatomie |
| CARLIER Georges | Biologie végétale |
| CARRAZ Gilbert | Biologie animale et pharmacodynamie |
| CAU Gabriel | Médecine légale et toxicologie |
| CAUQUIS Georges | Chimie organique |
| CHABAUTY Claude | Mathématiques Pures |
| CHARACHON Robert | Clinique Oto-rhino-laryngologique |
| CHATEAU Robert | Clinique de neurologie |
| CHIBON Pierre | Biologie animale |
| COEUR André | Pharmacie chimique et chimie analytique |
| CONTAMIN Robert | Clinique gynécologique |
| COUDERC Pierre | Anatomie pathologique |
| Mme DEBELMAS Anne-Marie | Matière médicale |
| MM. DEBELMAS Jacques | Géologie générale |
| DEGRANGE Charles | Zoologie |
| DELORMAS Pierre | Pneumophtisiologie |

| | |
|----------------------------|--|
| MM. DEPORTES Charles | Chimie minérale |
| DESRE Pierre | Métallurgie |
| DESSAUX Georges | Physiologie animale |
| DODU Jacques | Mécanique appliquée (IUT A) |
| DOLIQUE Jean-Michel | Physique des plasmas |
| DREYFUS Bernard | Thermodynamique |
| DUCROS Pierre | Cristallographie |
| DUGOIS Pierre | Clinique de dermatologie et syphiligraphie |
| GAGNAIRE Didier | Chimie physique |
| GALLISSOT François | Mathématiques Pures |
| GALVANI Octave | Mathématiques Pures |
| GASTINEL Noël | Analyse numérique |
| GAVEND Michel | Pharmacologie |
| GEINDRE Michel | Electroradiologie |
| GERBER Robert | Mathématiques Pures |
| GERMAIN Jean-Pierre | Mécanique |
| GIRAUD Pierre | Géologie |
| JANIN Bernard | Géographie |
| KAHANE André | Physique générale |
| KLEIN Joseph | Mathématiques pures |
| KOSZUL Jean-Louis | Mathématiques pures |
| KRAVTCHENKO Julien | Mécanique |
| KUNTZMANN Jean | Mathématiques appliquées |
| LACAZE Albert | Thermodynamique |
| LACHARME Jean | Biologie végétale |
| Mme LAJZEROWICZ Janine | Physique |
| MM. LAJZEROWICZ Joseph | Physique |
| LATREILLE René | Chirurgie générale |
| LATURAZE Jean | Biochimie pharmaceutique |
| LAURENT Pierre | Mathématiques appliquées |
| LEDRU Jean | Clinique médicale B |
| LLIBOUTRY Louis | Géophysique |
| LOISEAUX Pierre | Sciences nucléaires |
| LONGQUEUE Jean-Pierre | Physique nucléaire |
| LOUP Jean | Géographie |
| Melle LUTZ Elisabeth | Mathématiques Pures |
| MM. MALGRANGE Bernard | Mathématiques Pures |
| MALINAS Yves | Clinique obstétricale |
| MARTIN-NOEL Pierre | Clinique cardiologique |
| MAZARE Yves | Clinique médicale A |
| MICHEL Robert | Minéralogie et Pétrographie |
| MICOUD Max | Clinique maladies infectieuses |
| MOURIQUAND Claude | Histologie |
| MOUSSA André | Chimie nucléaire |
| MULLER Jean-Michel | Thérapeutique (néphrologie) |
| NEEL Louis | Physique du Solide |
| OZENDA Paul | Botanique |
| PAYAN Jean-Jacques | Mathématiques Pures |
| PEBAY-PEYROULA Jean-Claude | Physique |
| RASSAT André | Chimie systématique |
| RENARD Michel | Thermodynamique |
| REVOL Michel | Urologie |
| RINALDI Renaud | Physique |
| DE ROUGEMONT Jacques | Neuro-chirurgie |
| SEIGNEURIN Raymond | Microbiologie et Hygiène |
| SENGEL Philippe | Zoologie |

| | |
|--------------------|--------------------------------|
| MM. SIBILLE Robert | Construction mécanique (IUT A) |
| SOUTIF Michel | Physique générale |
| TANCHE Maurice | Physiologie |
| TRAYNARD Philippe | Chimie générale |
| VAILLANT François | Zoologie |
| VALENTIN Jacques | Physique nucléaire |
| VAUQUOIS Bernard | Calcul électronique |
| Mme VERAÏN Alice | Pharmacie galénique |
| MM. VERAÏN André | Physique |
| VEYRET Paul | Géographie |
| VIGNAIS Pierre | Biochimie médicale |
| YOCCOZ Jean | Physique nucléaire théorique |

PROFESSEURS ASSOCIES

| | |
|--------------------|------------------------|
| MM. CLARK Gilbert | Spectrométrie physique |
| CRABBE Pierre | CERMO |
| ENGLMAN Robert | Spectrométrie physique |
| HOLTZBERG Frédéric | Basses températures |
| DEMBICKI Eugéniuz | Mécanique |
| MATSUSHIMA Yozo | Mathématiques Pures |

PROFESSEURS SANS CHAIRE

| | |
|-----------------------------|--------------------------------|
| Mlle AGNIUS-DELORD Claudine | Physique pharmaceutique |
| ALARY Josette | Chimie analytique |
| MM. AMBROISE-THOMAS Pierre | Parasitologie |
| BELORIZKY Elie | Physique |
| BENZAKEN Claude | Mathématiques appliquées |
| BIAREZ Jean-Pierre | Mécanique |
| BILLET Jean | Géographie |
| BOUCHET Yves | Anatomie |
| BRUGEL Lucien | Energétique (IUT A) |
| BUISSON René | Physique (IUT A) |
| BUTEL Jean | Orthopédie |
| COHEN ADDAD Pierre | Spectrométrie physique |
| COLOMB Maurice | Biochimie |
| CONTE René | Physique (IUT A) |
| DEPASSEL Roger | Mécanique des fluides |
| FONTAINE Jean-Marc | Mathématiques Pures |
| GAUTHIER Yves | Sciences Biologiques |
| GAUTRON René | Chimie |
| GIDON Paul | Géologie et Minéralogie |
| GLENAT René | Chimie organique |
| GROULADE Joseph | Biochimie médicale |
| HACQUES Gérard | Calcul numérique |
| HOLLARD Daniel | Hématologie |
| HUGONOT Robert | Hygiène et Médecine préventive |
| IDELMAN Simon | Physiologie animale |
| JOLY Jean-René | Mathématiques Pures |
| JULLIEN Pierre | Mathématiques appliquées |
| Mme KAHANE Josette | Physique |
| MM. KRAKOWIACK Sacha | Mathématiques appliquées |
| KUHN Gérard | Physique (IUT A) |
| LE ROY Philippe | Mécanique (IUT A) |
| LUU DUC Cuong | Chimie organique |

| | |
|------------------------|--------------------------|
| MM. MAYNARD Roger | Physique du solide |
| Mme MINIER Colette | Physique (IUT A) |
| MM. PELMONT Jean | Biochimie |
| PERRIAUX Jean-Jacques | Géologie et Minéralogie |
| PFISTER Jean-Claude | Physique du solide |
| Mlle PIERY Yvette | Physiologie animale |
| MM. RAYNAUD Hervé | M.I.A.G. |
| REBECQ Jacques | Biologie (CUS) |
| REYMOND Jean-Charles | Chirurgie générale |
| RICHARD Lucien | Biologie végétale |
| Mme RINAUDO Marguerite | Chimie macromoléculaire |
| MM. ROBERT André | Chimie papetière |
| SARRAZIN Roger | Anatomie et chirurgie |
| SARROT-REYNAULD Jean | Géologie |
| SIROT Louis | Chirurgie générale |
| Mme SOUTIF Jeanne | Physique générale |
| MM. STREGLITZ Paul | Anesthésiologie |
| VIALON Pierre | Géologie |
| VAN CUTSEM Bernard | Mathématiques appliquées |

MAITRES DE CONFERENCES ET MAITRES DE CONFERENCES AGREGES

| | |
|----------------------------|---|
| MM. AMBLARD Pierre | Dermatologie |
| ARMAND Gilbert | Géographie |
| ARMAND Yves | Chimie (IUT A) |
| BACHELOT Yvan | Endocrinologie |
| BARGE Michel | Neuro chirurgie |
| BARJOLLE Michel | M.I.A.G. |
| BEGUIN Claude | Chimie organique |
| Mme BERIEL Hélène | Pharmacodynamie |
| MM. BOST Michel | Pédiatrie |
| BOUCHARLAT Jacques | Psychiatrie adultes |
| Mme BOUCHE Liane | Mathématiques (CUS) |
| MM. BRODEAU François | Mathématiques (IUT B) |
| CHAMBAZ Edmond | Biochimie médicale |
| CHAMPETIER Jean | Anatomie et organogénèse |
| CHARDON Michel | Géographie |
| CHERADAME Hervé | Chimie papetière |
| CHIAVERINA Jean | Biologie appliquée (EFP) |
| CONTAMIN Charles | Chirurgie thoracique et cardio-vasculaire |
| CORDONNIER Daniel | Néphrologie |
| COULOMB Max | Radiologie |
| CROUZET Guy | Radiologie |
| CYROT Michel | Physique du solide |
| DELOBEL Claude | M.I.A.G. |
| DENIS Bernard | Cardiologie |
| DOUCE Roland | Physiologie végétale |
| DUSSAUD René | Mathématiques (CUS) |
| Mme ETERRADOSSI Jacqueline | Physiologie |
| MM. FAURE Jacques | Médecine légale |
| FAURE Gilbert | Urologie |
| GAUTIER Robert | Chirurgie générale |
| GENSAC Pierre | Botanique |
| GIDON Maurice | Géologie |
| GROS Yves | Physiques (IUT A) |

| | |
|---------------------------|--------------------------------|
| MM. GUITTON Jacques | Chimie |
| HICTER Pierre | Chimie |
| IVANES Marcel | Electricité |
| JALBERT Pierre | Histologie |
| JUNIEN-LAVILLAVROY Claude | O.R.L. |
| KOLCDIE Lucien | Hématologie |
| LE NOC Pierre | Bactériologie-virologie |
| LEROY Philippe | IUT A |
| MACHE Régis | Physiologie végétale |
| MAGNIN Robert | Hygiène et médecine préventive |
| MALLION Jean-Michel | Médecine du travail |
| MARECHAL Jean | Mécanique (IUT A) |
| MARTIN-BOUYER Michel | Chimie (CUS) |
| MICHOULIER Jean | Physique (IUT A) |
| NEGRE Robert | Mécanique (IUT A) |
| NEMOZ Alain | Thermodynamique |
| NOUGARET Marcel | Automatique (IUT A) |
| PARAMELLE Bernard | Pneumologie |
| PECCOUD François | Analyse (IUT B) |
| PEFFEN René | Métallurgie (IUT A) |
| PERRET Jean | Neurologie |
| PERRIER Guy | Géophysique - Glaciologie |
| PHELIP Xavier | Rhumatologie |
| RACHAIL Michel | Médecine interne |
| RACINET Claude | Gynécologie et obstétrique |
| RAMBAUD André | Hygiène et hydrologie |
| RAMBAUD Pierre | Pédiatrie |
| Mme RENAUDET Jacqueline | Bactériologie |
| MM. ROBERT Jean-Bernard | Chimie Physique |
| ROMIER Guy | Mathématiques (IUT B) |
| SHOM Jean-Claude | Chimie générale |
| STOEBNER Pierre | Anatomie pathologique |
| VROUSOS Constantin | Radiologie |

MAITRE DE CONFERENCES ASSOCIES

| | |
|----------------|---------------------|
| M. COLE Antony | Sciences nucléaires |
|----------------|---------------------|

Fait à SAINT MARTIN D'HERES, AVRIL 1976.

R E M E R C I E M E N T S

Je tiens à témoigner ma respectueuse gratitude à Monsieur le Professeur A. LACAZE, Directeur du Laboratoire de Recherches sur Les Très Basses Températures qui m'a accueilli dans ses laboratoires et m'a encouragé par la confiance qu'il m'a toujours accordée. Je suis très sensible à l'honneur qu'il me fait en présidant le Jury de cette thèse et je l'en remercie.

Je tiens à assurer de ma profonde reconnaissance Messieurs M. PAPOULAR, J.L. BRET et A. BRIGGS qui ont toujours manifesté un grand intérêt pour ce travail. Je voudrais les remercier pour les nombreux conseils, encouragements et pour l'aide constante et effective qu'ils n'ont pas cessé de me prodiguer.

Messieurs M. RENARD, Professeur et J.P. LAHEURTE, Maître de Conférence qui ont suivi constamment ce travail au cours de discussions nombreuses et amicales, ont bien voulu accepter de faire partie de mon Jury de thèse. Leur présence m'est très agréable et je les en remercie vivement.

Je remercie H. MEYER, Professeur à l'Université de Durham (North cardina) pour les nombreux conseils qu'il m'a accordés, et les discussions enrichissantes que nous avons eues lors de son séjour à Grenoble.

J'associe dans une même pensée amicale les techniciens et chercheurs du Laboratoire des Très Basses Températures qui ont contribué à la réussite de ce travail.

Je n'oublierai pas mes amis et camarades à Grenoble avec qui j'ai eu des relations plus que fraternelles. Qu'ils trouvent ici l'assurance de mon profond attachement.

Enfin c'est Madame MAHIEUX qui a assuré avec beaucoup de soin la dactylographie de cette thèse et je l'en remercie sincèrement.

Que Madame TREVISSON qui s'est chargée de sa reproduction soit assurée de ma gratitude.

Je tiens aussi à remercier le C.N.R.S. Libanais et le C.N.R.S. Français pour l'aide matérielle qu'ils m'ont accordée.

S O M M A I R E

| | | |
|-----|--|----|
| I | CHAPITRE | 1 |
| 1 | - Introduction et présentation du travail | 2 |
| 2 | - Nature du point tricritique - Exposants et lois d'échelles | 3 |
| 3 | - Plan de la thèse | 5 |
| II | CHAPITRE: METHODES D'ACCES A LA COMPRESSIBILITE OSMOTIQUE DES MELANGES ; DESCRIPTION DE LA METHODE GRAVIFIQUE | 10 |
| 1 | - Introduction | 12 |
| 2 | - Méthode de la tension de vapeur saturante | 13 |
| 3 | - Méthode de la diffusion de la lumière | 19 |
| 4 | - Méthode gravifique | 20 |
| | A- Relation entre le gradient de concentration et l'inverse de la compressibilité osmotique | 21 |
| | B- Relation entre la constante diélectrique et la fréquence de résonance | 22 |
| | C- Relation entre la constante diélectrique et la concentration | 29 |
| | a) Constante diélectrique d' ³ He et ⁴ He purs | 29 |
| | b) Constante diélectrique des mélanges | 30 |
| | D- Remarques sur les propriétés de transport ; Influence négligeable du gradient de température | 32 |
| | E- Conditions d'observations | 35 |
| | a) Précision sur la fréquence | 35 |
| III | CHAPITRE :APPAREILLAGE | 38 |
| 1 | - Système de refroidissement | 40 |
| | A- Technique de circulation continue | 40 |
| | B- Etapes du refroidissement | 42 |
| 2 | - Boîte à mélange | 43 |
| | a) Mesure de la tension de vapeur | 43 |
| | b) Conditions nécessaires pour effectuer des mesures dans la zone linéaire | 45 |
| | c) Capacité de mesure | 46 |

| | |
|--|-----|
| 3 - Thermométrie ; estimation du gradient de température | 46 |
| 4 - Oscillateurs de mesure | 50 |
| A- Précautions générales | 53 |
| B- Câbles de liaison | 57 |
| 5 - Préparation des mélanges | 59 |
| A- Mesures de concentration | 59 |
| B- Détail de la préparation des mélanges | 60 |
| C- Condensation des mélanges | 62 |
| | |
| IV CHAPITRE : VOLUME MOLAIRE ET COMPRESSIBILITE OSMOTIQUE DES MELANGES | 64 |
| Introduction | 65 |
| 1 - Mesure de la constante diélectrique et détermination du volumé molaire des mélanges | 68 |
| A- Mesure de la constante diélectrique en fonction de la température et de la concentration | 68 |
| B- Volumé molaire des mélanges | 74 |
| 2 - Compressibilité osmotique $\left(\frac{\partial X}{\partial \Delta}\right)_{T,P}$ | 79 |
| A- Tension de vapeur | 79 |
| a) Résultats | 79 |
| b) Discussion des résultats | 80 |
| B- Méthode gravifique | 84 |
| a) Méthode d'analyse des résultats | 85 |
| b) Mesures | 88 |
| c) Complémentarité de la méthode gravifique et des mesures de pression de vapeur saturante | 93 |
| C- Evaluation des effets perturbateurs | 94 |
| a) Variation de la constante diélectrique avec la température | 94 |
| b) Différence de pression hydrostatique au niveau des deux capacités | 95 |
| D- Mesures auxiliaires | 97 |
| a) Temps de relaxation | 97 |
| b) Apparition du film superfluide | 104 |

| | |
|----------------------|-----|
| 3 - Conclusion | 108 |
| BIBLIOGRAPHIE | 110 |
| LEGENDE DES FIGURES | 113 |
| APPENDICE A | 116 |
| APPENDICE B | 132 |
| APPENDICE C | 138 |
| LEGENDE DES TABLEAUX | 147 |

CHAPITRE I

I N T R O D U C T I O N

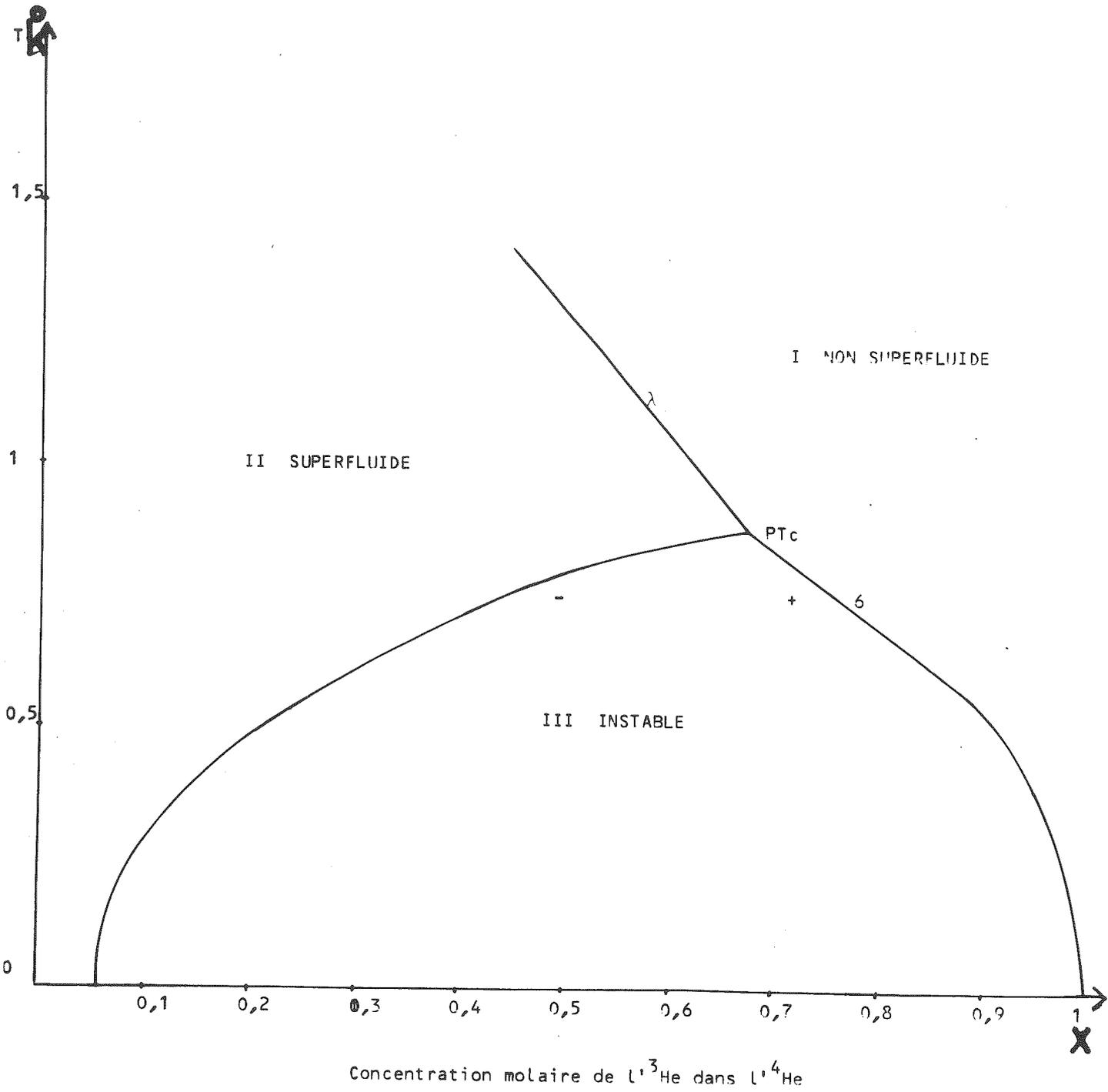


Figure IA: DIAGRAMME DE SEPARATION DE PHASE

C H A P I T R E I

INTRODUCTION

1 - PRESENTATION DU SUJET

Ces dernières années - depuis 1970-71 - ont vu s'accumuler une grande quantité de résultats expérimentaux sur la thermodynamique des mélanges isotopiques d'hélium, dans la région du point tricritique. Le diagramme de phase lui-même, avec son point anguleux caractéristique, sommet de la courbe de démixtion, a été établi ⁽¹³⁾ (voir fig.IA). La singularité - évanescence (voir section suivante) - de la chaleur spécifique a été étudiée en détail ⁽²¹⁾. La divergence forte de la fonction de réponse osmotique - équivalent de la compressibilité isotherme d'un fluide pur ou de la susceptibilité d'un ferromagnétique - a été vérifiée suivant deux méthodes indépendantes : d'une part, à partir des isothermes de pression de vapeur saturante par MEYER et al. ⁽¹⁾, d'autre part, par diffusion de lumière cohérente sur la fluctuation de concentration par LEIDERER et al. ⁽⁷⁾. (Cette dernière technique relève du phénomène d'opalescence critique, exactement comme pour un fluide pur au voisinage de son point critique liquide-vapeur, les fluctuations de concentration remplaçant ici les fluctuations de densité)

Enfin, très récemment, des études de propriétés de transport liées à la dynamique des fluctuations de concentration, ont été entreprises, par diffusion inélastique de lumière laser ⁽⁵⁷⁾ et à partir de mesures d'atténuation ultrasonore ⁽³⁸⁾.

Notre travail a consisté à explorer une nouvelle voie d'accès à la mesure de la compressibilité osmotique. Il s'agit d'une méthode

directe (39) de détermination du gradient vertical de concentration dans le champ de pesanteur par mesure de la constante diélectrique du mélange. Cette méthode dont nous discutons par ailleurs l'application à d'autres régions du diagramme de phase nous a permis de recouper les résultats antérieures de MEYER et de LEIDERER. Elle nous a demandé la mise au point d'une électronique de précision. Ayant pu ainsi mesurer la constante diélectrique du mélange avec une précision relative de 10^{-7} et absolue de 10^{-5} , nous en avons profité pour étudier, en utilisant la relation de Clausius-Mossoti, le volume molaire en fonction de la température et de la concentration. Dans le premier cas, nous avons confirmé les caractéristiques du minimum de volume déjà connu par mesures volumétriques directes (17,4). Dans le second, nous croyons avoir observé pour la première fois une légère anomalie de l'ordre de 3‰ du volume molaire pour $X = 0.67$.

2 - NATURE DU POINT TRICRITIQUE - EXPOSANTS ET LOIS D'ECHELLE (40)

Dès 1970, GRIFFITHS (31,41) a mis en place les fondements de la théorie du point tricritique. Un point tricritique (PTC) est un point critique d'ordre supérieur : il implique trois champs "pertinents", au lieu de deux dans le cas d'un point critique ordinaire. Cette définition est formulable* soit en termes géométriques dans l'espace des champs :

- le PTC est à la jonction de trois lignes de points critiques, chacune de ces lignes terminant elle-même une surface de coexistence : fig.1B).

* soit en termes thermodynamiques :

- le développement "à la Landau" pour l'énergie libre du système en fonction du paramètre d'ordre (par exemple l'aimantation d'un sous-réseau, s'il s'agit d'un métamagnétique) :

$$F(\vec{M}) - F(0) = AM^2 + B_4 M^4 + \dots + B_p M^p + K(\nabla M)^2 \quad (1)$$

devra être poussé au degré $p = 6$, au lieu de $p = 4$ pour un point critique ordinaire. Si le terme en M^4 est positif, la transition est du 2ème ordre, s'il est négatif, elle est du premier ordre, s'il est nul à la

transition, on a un régime tricritique : Fig. IC.

Le point tricritique le mieux connu est certainement celui des mélanges isotopiques d'hélium (fig. IA). Il en existe aussi dans certains métamagnétiques tels que FeCl_2 ⁽⁴²⁾. Un cas attrayant, récemment redécouvert ⁽⁴³⁾, est celui des mélanges classiques à trois ou à quatre composantes (exemple = H_2O , CO_2 , CH_3OH).

Sur la figure IA la compétition entre ordre superfluide ("M") et ordre osmotique ("m") se manifeste clairement par l'induction à température relativement élevée, d'une démixtion : le système trouve plus avantageux de pallier la dilution en l'accumulant dans une phase normale, moins riche en ^4He , de façon à maintenir un ordre superfluide important dans l'autre phase. En revanche, l'effet du potentiel chimique (champ "h") est de bloquer les fluctuations de M et de forcer une transition du 1er ordre au-dessous du point tricritique.

Cet argument physique est tout à fait général. Il est associé à une nouvelle classe de lois d'échelle à caractère universel : le "scaling" tricritique.

L'existence d'un nouveau champ pertinent (ici le champ conjugué au paramètre d'ordre superfluide), fait apparaître un nouvel exposant critique : l'exposant θ de "crossover". Cet exposant lie entre elles deux familles d'exposants, respectivement affectées des indices t et u ⁽⁴¹⁾.

Les exposants α_t , β_t , γ_t etc. sont les exposants tricritiques proprement dits. Ils correspondent à une approche du PTC à champ constant, par exemple $T = T_t$. Ils sont donnés à trois dimensions par le développement de Landau (éq. 1), limité au degré $p = 6$. On a : $\alpha_t = \frac{1}{2}$, $\beta_t = \frac{1}{4}$, $\gamma_t = 1$. Les exposants α_u etc. sont dits "auxiliaires" et correspondent à une approche le long de la ligne de coexistence. Ce sont ceux qui nous intéresseront dans la présente étude :

β_u est l'exposant du "gap" de miscibilité. On montre que $\beta_u = 1$, ce qui correspond au sommet anguleux de la courbe de coexistence ⁽¹³⁾.

α_u est l'exposant de la singularité de chaleur spécifique ;
 $\alpha_u = -1$: il s'agit d'une singularité évanescence (21).

Quant à γ_u , c'est l'exposant de la fonction de réponse osmotique :

$$\left(\frac{\partial X}{\partial \Delta} \right)_T \sim (T - T_t)^{-\gamma_u} ; \quad \gamma_u = 1$$

Notons que les deux familles d'exposants : (α_t, \dots) et (α_u, \dots) obéissent, chacune pour son compte, aux lois d'échelle ordinaires, en particulier à la loi de Rushbrooke :

$$\alpha + 2\beta + \gamma = 2 \quad (2)$$

Nous venons de voir que, à 3 dimensions ($d = 3$), les exposants tricritiques sont classiques. En d'autres termes, la dimensionalité caractéristique, celle pour laquelle la loi d'échelle de Josephson :

$$d\nu = 2 - \alpha \quad (3)$$

est vérifiée, est $= d_c = 3$. (ν est l'exposant de la longueur de corrélation). Ce résultat (44) découle du critère de Ginzburg qui établit le seuil de validité d'un modèle de champ moyen tel que celui de Landau, et des exposants classiques associés.

Rappelons que, pour un point critique ordinaire par contre, on a : $d_c = 4$: à 3 dimensions, les exposants critiques correspondants sont non classiques (45).

3 - PLAN DE LA THESE

Dans le chapitre II, nous exposerons les trois méthodes d'accès à la compressibilité osmotique mises en oeuvre à ce jour : méthode de la tension de vapeur, méthode de diffusion de la lumière, et notre méthode gravifique qui sera exposée en détail : nous donnons la relation

entre le gradient de concentration et la compressibilité osmotique ; la relation entre la fréquence de résonance et la constante diélectrique d'une part, la relation entre la constante diélectrique et la concentration d'autre part.

Nous ferons quelques remarques sur les propriétés de transport pour retrouver par une autre méthode la relation entre le gradient de concentration dans le champ de gravité et la compressibilité osmotique ; ceci nous permettra également d'estimer l'influence (faible) d'un gradient parasite de température.

Bien entendu, c'est à partir des résultats déjà existants, fournis par les deux premières méthodes (pression saturante et lumière) que nous avons déterminé les conditions expérimentales nécessaires à la détection du signal dans notre propre méthode gravifique : stabilité de fréquence, stabilité et homogénéité de température.

Dans le 3ème Chapitre, nous faisons une description détaillée de l'appareillage. Dans une première section, nous décrivons le système de refroidissement qui nous permet de rester plusieurs jours à la température de l'³He liquide. Dans la seconde, nous exposons la conception de la boîte à mélange qui nous permet de mesurer à la fois la tension de la vapeur et la constante diélectrique. Dans la troisième section, l'objet de notre étude est le système thermométrique qui assure une stabilité de 1/100 mK° et une précision de 0,5 à 1,2 mK° sur la valeur absolue de la température. Dans la quatrième, nous discutons la conception des oscillateurs de mesure stables en fréquence à 10⁻⁷ près ; enfin dans la section 5, nous exposons la méthode de préparation des mélanges et la mesure des concentrations à 10⁻³ près.

Le IVe chapitre est consacré exclusivement aux résultats de nos mesures. L'objet de la première section est la mesure de la constante diélectrique et du volume molaire. Nous donnons les variations de ce dernier en fonction de la température et de la concentration et nous montrons que le maximum de l'excès de volume se situe au voisinage de x = 67% où il s'accompagne d'une anomalie due à un effet d'encombrement moléculaire. Dans la seconde section, nous donnons les résultats des mesures de la compressibilité osmotique et de son exposant γ égal à 1

dans la phase normale, obtenus par notre méthode gravifique et confirmés par nos propres mesures de tension de vapeur. Au cours de l'expérimentation, nous avons fait des mesures systématiques de temps de relaxation. D'autre part, nous avons observé l'apparition du film superfluide à une température caractéristique à chaque concentration (supérieure à la température de séparation de phase). Comme nous le montrons dans la 3^{ème} section, nos résultats recourent ceux obtenus antérieurement par des méthodes différentes.

Deux appendices à la fin de cette thèse sont consacrés pour l'un au travail théorique et à la mesure effectuée sur le coefficient de thermodiffusion dans les mélanges dilués en ^4He , et pour l'autre, au travail théorique concernant les effets hydrodynamiques associés à la barodiffusion.

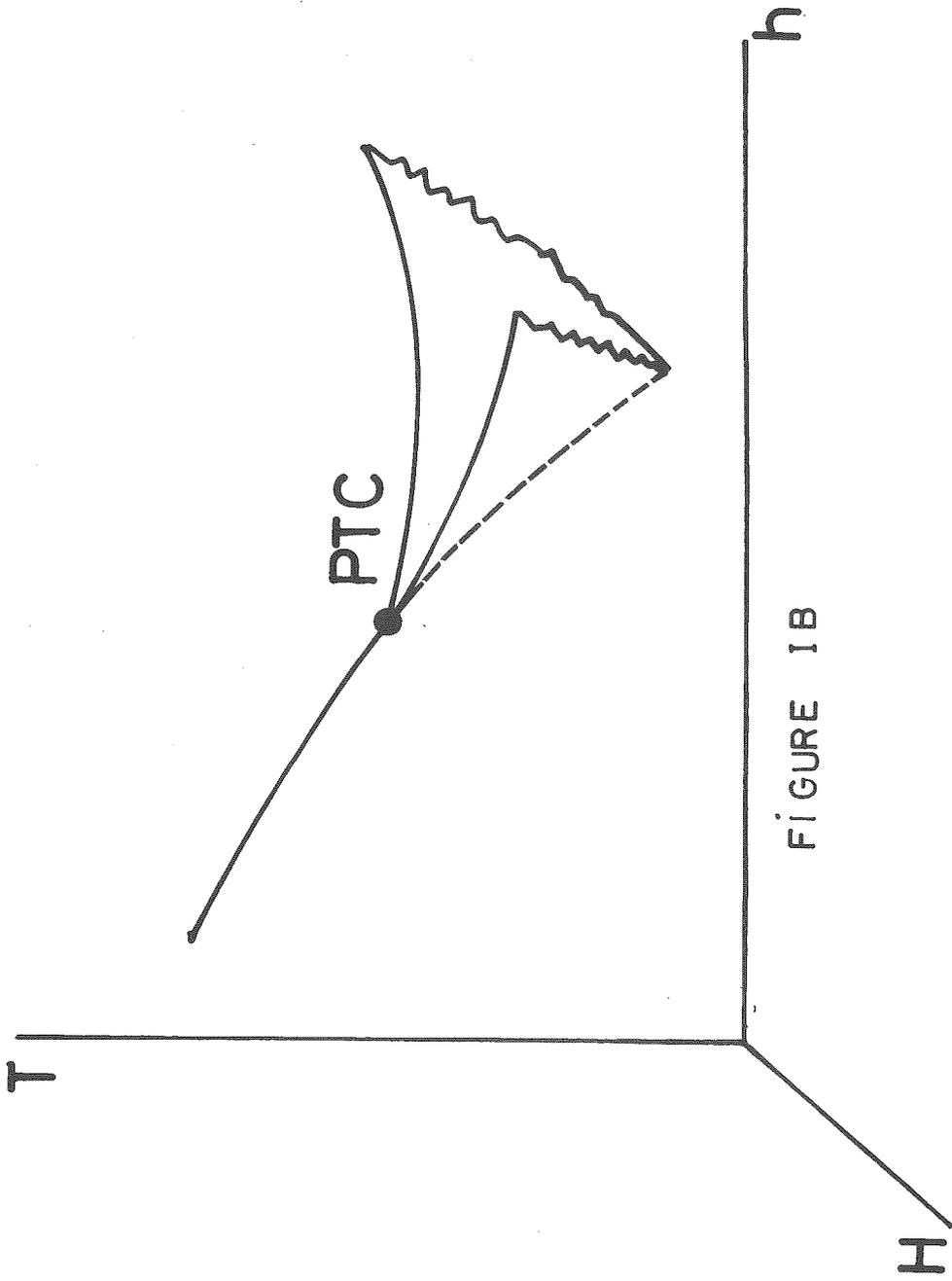
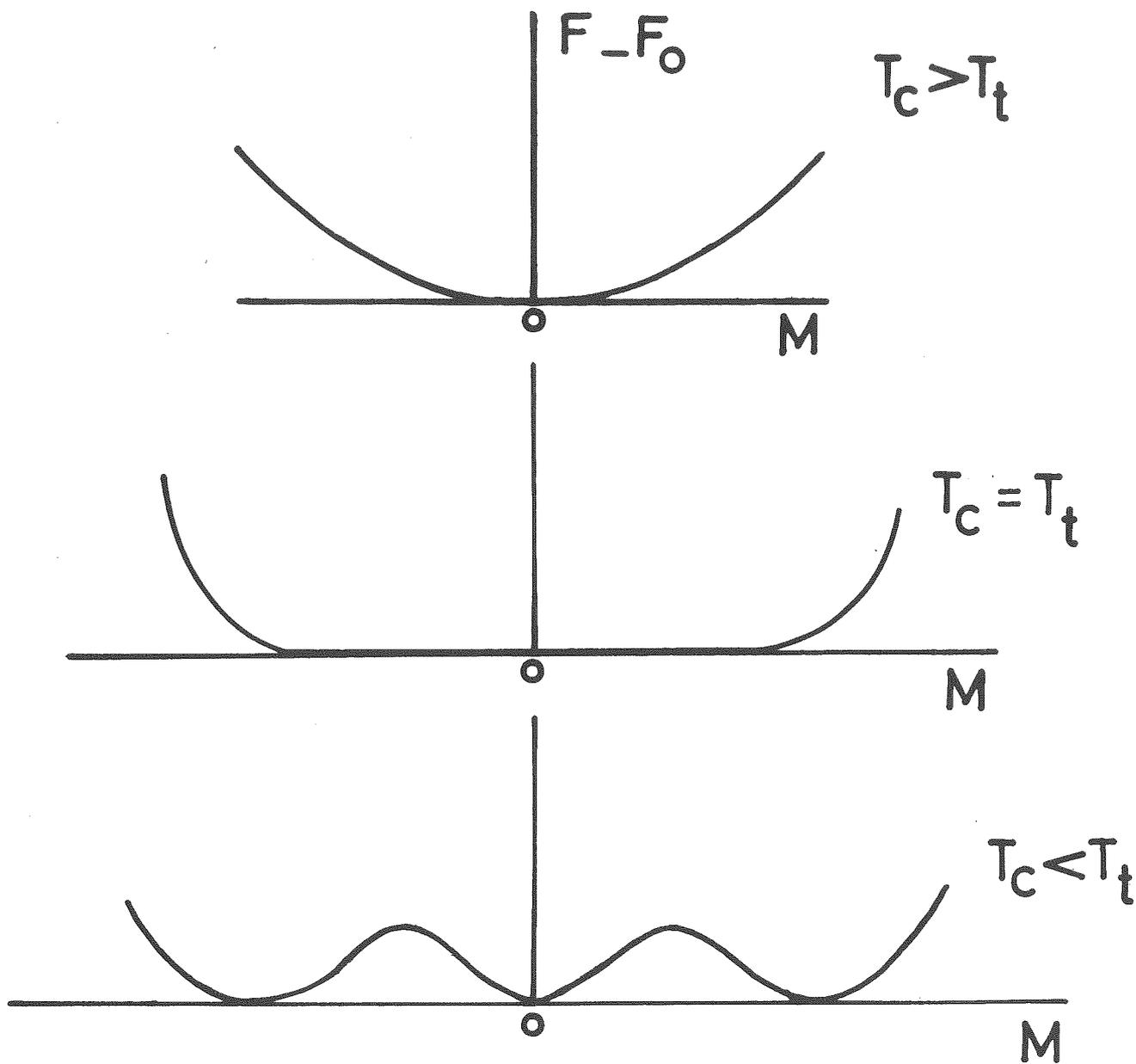


FIGURE 1B

Lignes critiques et surfaces de coexistence dans un système métamagnétique ; h est le champ extérieur conjugué à l'aimantation totale \vec{m} ; \vec{H} le champ alterné, conjugué de l'aimantation \vec{m} d'un sous-réseau. La ligne en pointillé est la ligne de transitions du 1er ordre.



Energie libre en fonction du parametre d'ordre:
isothermes critiques

l'isotherme en forme de meplat correspond
a la temperature tricritique

FIGURE IC

C H A P I T R E I I

METHODES D'ACCES A LA COMPRESSIBILITE OSMOTIQUE DES MELANGES ;

DESCRIPTION DE LA METHODE GRAVIFIQUE

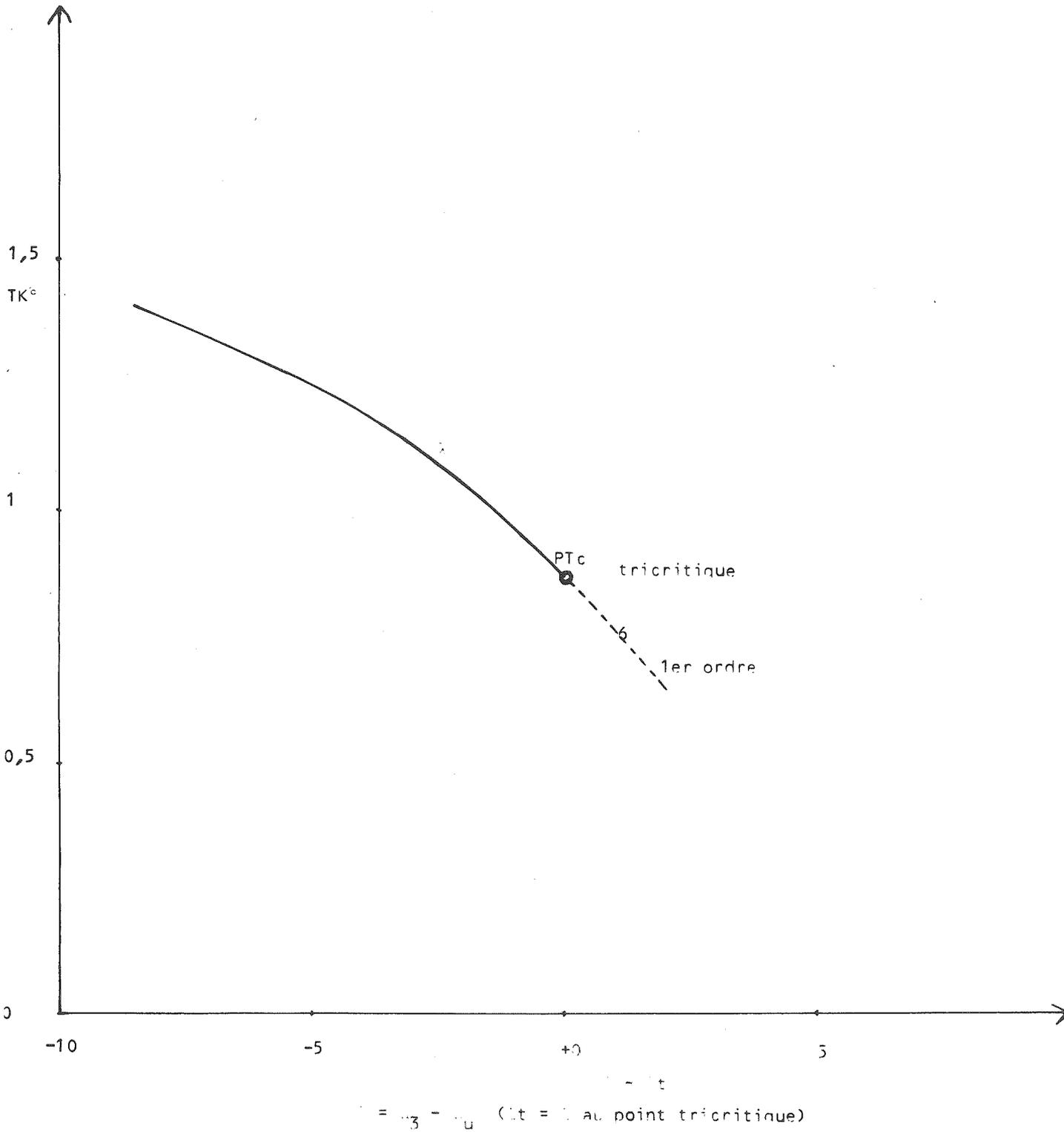


Figure II : DIAGRAMME DE SEPARATION DE PHASE (Complémentaire de la fig. I)

C H A P I T R E II

METHODES D'ACCES A LA COMPRESSIBILITE OSMOTIQUE DES MELANGES ; DESCRIPTION DE LA METHODE GRAVIFIQUE

1 - INTRODUCTION

Ces dernières années, de nombreux travaux ont été effectués sur les mélanges d' ^3He et d' ^4He ⁽¹⁸⁾, visant à la compréhension du phénomène tricritique et à la détermination de diverses grandeurs thermodynamiques : chaleur spécifique et fonction de réponse osmotique notamment. En effet, dans le plan (T, X) à une concentration $X = 0,673$ et à une $T = 0,872$ K les deux branches de séparation de phase - l'une, plus riche en ^3He et normale, l'autre moins riche en ^3He et superfluide - se rejoignent en formant un angle, ainsi que le montre la (Figure IA). En ce même point, la ligne λ coupe ce diagramme. Griffiths ⁽³¹⁾ l'appela point tricritique : c'est la limite d'une ligne de transitions de premier ordre et d'une ligne de points critiques (ligne λ), comme on le voit sur la (Figure II) complémentaire de la (Figure IA) (voir chap. I).

Trois différentes méthodes ont été utilisées pour accéder à la fonction de réponse, ou compressibilité osmotique $\left(\frac{\partial X}{\partial \Delta}\right)_{T,P}$ dans la région tricritique : tout d'abord, la méthode de la tension de vapeur, puis celle de la diffusion de la lumière et enfin notre méthode gravifique. Nous allons donc exposer ces trois méthodes en détaillant la nôtre et en précisant quelque peu la méthode de pression de vapeur puisque nous allons l'utiliser. Nous donnerons aussi un bref compte-rendu des mesures optiques.

2 - METHODE DE LA TENSION DE VAPEUR SATURANTE

Les travaux de H. MEYER ⁽¹⁾ et al. sont axés sur la mesure de la pression de vapeur P_{sat} du mélange. Le pouvoir de résolution est de l'ordre de $4 \cdot 10^{-5}$ mm Hg. L'idée est de monter directement au-dessus de la surface libre du mélange liquide une membrane qui se déforme sous l'effet de la variation de pression. Cette membrane porte l'armature d'une capacité qui forme un élément d'un circuit oscillant à diode tunnel. La fréquence de résonance est de l'ordre de 14 MHz. Une légère variation de pression entraîne une variation de la distance entre les deux armatures, donc une variation de la valeur de cette capacité et par conséquent, une variation de la fréquence de résonance. Typiquement, on a un rapport $\sim 2 \cdot 10^{-4}$ mm Hg/Hz.

$\left. \frac{\partial P_{\text{sat}}}{\partial X} \right)_T$ subit une discontinuité à la séparation de phase et à la ligne λ , on peut ainsi construire expérimentalement le diagramme de séparation de phase et la ligne λ .

D'autre part, on peut relier thermodynamiquement la pression de la vapeur saturante (P_{sat}) à la compressibilité osmotique à température constante du mélange d' ^3He et d' ^4He $\left. \frac{\partial X}{\partial \Delta} \right)_T$. Exposons cette relation entre P_{sat} et $\left. \frac{\partial X}{\partial \Delta} \right)_T$. Δ est la différence de potentiels chimiques $\Delta = \mu_3 - \mu_4$.

Les potentiels chimiques de l' ^3He et de l' ^4He dans le mélange liquide sont donnés par les travaux de TACONIS et De BRUYN OUBOUTER ⁽²⁾ par les relations suivantes :

$$\mu_3 = \mu_3^0 + RT \ln X + \mu_3^E \quad (\text{II.1})$$

$$\mu_4 = \mu_4^0 + RT \ln(1-X) + \mu_4^E \quad (\text{II.2})$$

Du point de vue notation, les indices 3 et 4 représentent respectivement le potentiel chimique pour les deux isotopes dans le mélange d'hélium ; μ_i^E l'excès du potentiel chimique par rapport au cas d'une solution idéale ; μ_i^0 représente le potentiel chimique du liquide pur ; l'indice v représente la phase vapeur.

Les conditions d'équilibre entre les phases vapeur et liquide sont données par :

$$\mu_{3v} = \mu_3 \quad \text{et} \quad \mu_{4v} = \mu_4 \quad (\text{II.3})$$

Le potentiel chimique de l' ^3He dans le mélange vapeur est donné par (2) :

$$\mu_{3v} = \mu_{3v}^0 + RT \ln X_v + RT \ln \frac{P_{\text{sat}}}{P_3^0} + (P_{\text{sat}} - P_3^0) B_{33} \quad (\text{II.4})$$

il a été estimé (2) que $2 B_{34} = B_{33} + B_{44}$.

B_{ij} est le coefficient du viriel pour l' ^3He , P_3^0 est la pression de vapeur saturante de l' ^3He pur.

En substituant les équations (II.1) et (II.4) dans la relation d'équilibre des phases (II.3), on trouve :

$$\mu_3^E = RT \ln \left(\frac{P_3}{X P_3^0} \right) + (P_{\text{sat}} - P_3^0) B_{33} \quad \text{avec} \quad P_3 = X_v P_{\text{sat}} \quad (\text{II.5})$$

Les différentielles des relations (II.1) et (II.2) donnent :

$$\left(\frac{\partial \mu_3}{\partial X} \right)_T = \frac{RT}{X} + \left(\frac{\partial \mu_3^E}{\partial X} \right)_T \quad (\text{II.7})$$

$$\left(\frac{\partial \mu_4}{\partial X} \right)_T = \frac{RT}{1-X} + \left(\frac{\partial \mu_4^E}{\partial X} \right)_T \quad (\text{II.8})$$

C'est ainsi que par une simple différence de (II.7) et (II.8), on obtient :

$$\left(\frac{\partial \Delta}{\partial X} \right)_T = \frac{RT}{X(1-X)} + \frac{\partial}{\partial X} \left[(\mu_3^E - \mu_4^E) \right]_T \quad (\text{II.9})$$

La relation de Gibbs-Duhem à température constante est :

$$0 + V dp + \sum X_i d\mu_i = 0 \quad (\text{II.10})$$

donc

$$X \frac{d\mu_3^E}{dX} + (1-X) \frac{d\mu_4^E}{dX} = V \left(\frac{dp}{dX} \right)_{\text{sat}, T} - V_{\text{idéal}} \left(\frac{dp_{\text{idéal}}}{dX} \right)_T \quad (\text{II.11})$$

Les termes du 2ème membre sont négligeables ⁽²⁾, donc :

$$X \left(\frac{\partial \mu_3^E}{\partial X} \right)_T + (1-X) \left(\frac{\partial \mu_4^E}{\partial X} \right)_T = 0 \quad (\text{II.12})$$

On peut obtenir $\left(\frac{\partial \mu_3^E}{\partial X} \right)_T$ à partir de la relation (II.5) ; en effet :

$$\left(\frac{\partial \mu_3^E}{\partial X} \right)_T = B_{33} \left(\frac{\partial P_{\text{sat}}}{\partial X} \right)_T + RT \left\{ \frac{1}{X_V} \left(\frac{\partial X_V}{\partial X} \right)_T + \frac{1}{P_{\text{sat}}} \left(\frac{\partial P_{\text{sat}}}{\partial X} \right)_T - \frac{1}{X} \right\} \quad (\text{II.13})$$

ainsi, en substituant les relations (II.13) et (II.12) dans la relation (II.9), on peut obtenir :

$$\left(\frac{\partial \Delta}{\partial X} \right)_T = \frac{1}{1-X} \left\{ B_{33} \left(\frac{\partial P_{\text{sat}}}{\partial X} \right)_T + RT \left[\frac{\partial}{\partial X} (\ln P_{\text{sat}}) \right)_T + \frac{\partial \ln X_V}{\partial X} \right)_T \right\} \quad (\text{II.14})$$

Cette formule (II.14) est donnée dans MEYER et al. ⁽¹⁾. Le terme dominant de cette relation (II.14) est :

$$\frac{RT}{1-X} \left(\frac{\partial \ln P_{\text{sat}}}{\partial X} \right)_T$$

d'où la formule :

$$\left(\frac{\partial \Delta}{\partial X} \right)_T \approx \frac{RT}{1-X} \left(\frac{\partial \ln \mathcal{R}}{\partial X} \right)_T \quad \mathcal{R} = \frac{P_{\text{sat}}}{P_3^0} \quad (\text{II.15})$$

C'est la formule utilisée par MEYER ⁽³⁾ pour interpréter ses résultats obtenus à $P = P_{\text{sat}}$. Montrons que cette formule, correspondant à $P = P_{\text{sat}}$, donne bien avec une excellente approximation, la

dérivée thermodynamique nominale $\frac{\partial \Delta}{\partial X})_{T,P}$, autrement dit que les petites variations de pression sont négligeables, en effet :

$$\Delta = \Delta(T,P,X)$$

$$\text{donc } d\Delta = \frac{\partial \Delta}{\partial X})_{T,P} dX + \frac{\partial \Delta}{\partial T})_{P,X} dT + \frac{\partial \Delta}{\partial P})_{T,X} dP$$

$$\text{donc } \frac{\partial \Delta}{\partial X})_{T,P} = \frac{\partial \Delta}{\partial X})_T - \frac{\partial V}{\partial X})_{T,P} \frac{\partial P}{\partial X})_T \quad (\text{II.16})$$

Ce résultat est obtenu en utilisant la relation de Maxwell :

$$\frac{\partial V}{\partial X})_{T,P} = \frac{\partial \Delta}{\partial P})_{T,X} \quad V \text{ est le volume molaire.}$$

D'après l'étude de KERR ⁽⁴⁾ sur la variation de volume molaire et celle de SYDORIAK et ROBERTS ⁽⁵⁾ sur les mesures de pression, on peut estimer que le dernier terme de la relation (II.16) est négligeable par rapport aux autres, dans la gamme des températures et des concentrations au voisinage du point tricritique.

Donc avec une bonne approximation :

$$\frac{\partial \Delta}{\partial X})_{T,P} = \frac{\partial \Delta}{\partial X})_T$$

Ainsi, on peut conclure qu'à partir de la mesure de la pression de la vapeur saturante, on peut mesurer la compressibilité osmotique

$$\frac{\partial X}{\partial \Delta})_{T,P} \sim \left(\frac{T-T_c}{T_c} \right)^{-\gamma}$$

et par conséquent, l'exposant tricritique γ .

La difficulté dans l'analyse de ces mesures est de chercher $\frac{\partial P_{\text{sat}}}{\partial X})_T$ ce qui exigerait que les mesures soient faites à des concentrations très proches. MEYER et al. ⁽¹⁾ sont parvenus à résoudre cette difficulté en reliant $\frac{\partial P_{\text{sat}}}{\partial X})_T$ à son anomalie sur la ligne de séparation de phase (σ) et sur la ligne λ , à partir des relations thermodynamiques données par MEYER ⁽¹⁾ :

$$\left(\frac{\partial P_{\text{sat}}}{\partial X}\right)_{T,\sigma} = \left[\left(\frac{dP_{\text{sat}}}{dT}\right)_{\sigma} - \left(\frac{\partial P_{\text{sat}}}{\partial T}\right)_X\right] \left(\frac{dT}{dX}\right)_{\sigma} \quad \text{pour } T < T_c \quad (\text{II.17})$$

$$\left(\frac{\partial P_{\text{sat}}}{\partial X}\right)_T = \frac{dP_{\text{sat}}}{dX} \Big|_{\alpha} - \left(\frac{\partial P_{\text{sat}}}{\partial T}\right)_X \left(\frac{dT}{dX}\right)_{\alpha} \quad \text{pour } T > T_c \quad (\text{II.18})$$

avec $\left(\frac{\partial \Delta}{\partial X}\right)_{T,P} = 0$ à T_{λ} , ce qui est une bonne approximation près du point tricritique.

Ici, σ représente la ligne de séparation de phase et $\alpha = T - T_{\lambda}$. D'après ⁽¹⁾ $\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\sigma}$ a pratiquement la même valeur pour toutes les solutions, à une température donnée.

Ainsi, la mesure de la (t v s) fournit la composition osmotique en $f(T-T_c)$. Les mesures de MEYER ⁽⁶⁾ (voir figure III) donnent :

$$\left(\frac{\partial X}{\partial \Delta}\right)_T = A \left(\frac{T - T_c}{T_c}\right)^{-\gamma} \quad (\text{II.19})$$

Dans la phase normale ⁽⁶⁾ et pour $T > T_c$:

$$\gamma = 1,05 \pm 0,07 \quad A = 11,8 \cdot 10^{-3} \text{ joules/mole} \quad (\text{II.19a})$$

sur la courbe de coexistence ⁽⁶⁾ :

$$+) \quad \gamma^+ = 1,05 \quad A^+ = 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ joules/mole} \quad (\text{II.19b})$$

$$-) \quad \gamma^- = 1 \quad A^- = 1,6 \cdot 10^{-1} \text{ joules/mole}$$

(+ : phase n ; - : phase s)

Nous montrerons au chapitre IV que nos propres mesures de pression de vapeur saturante recourent bien celles de MEYER et al.

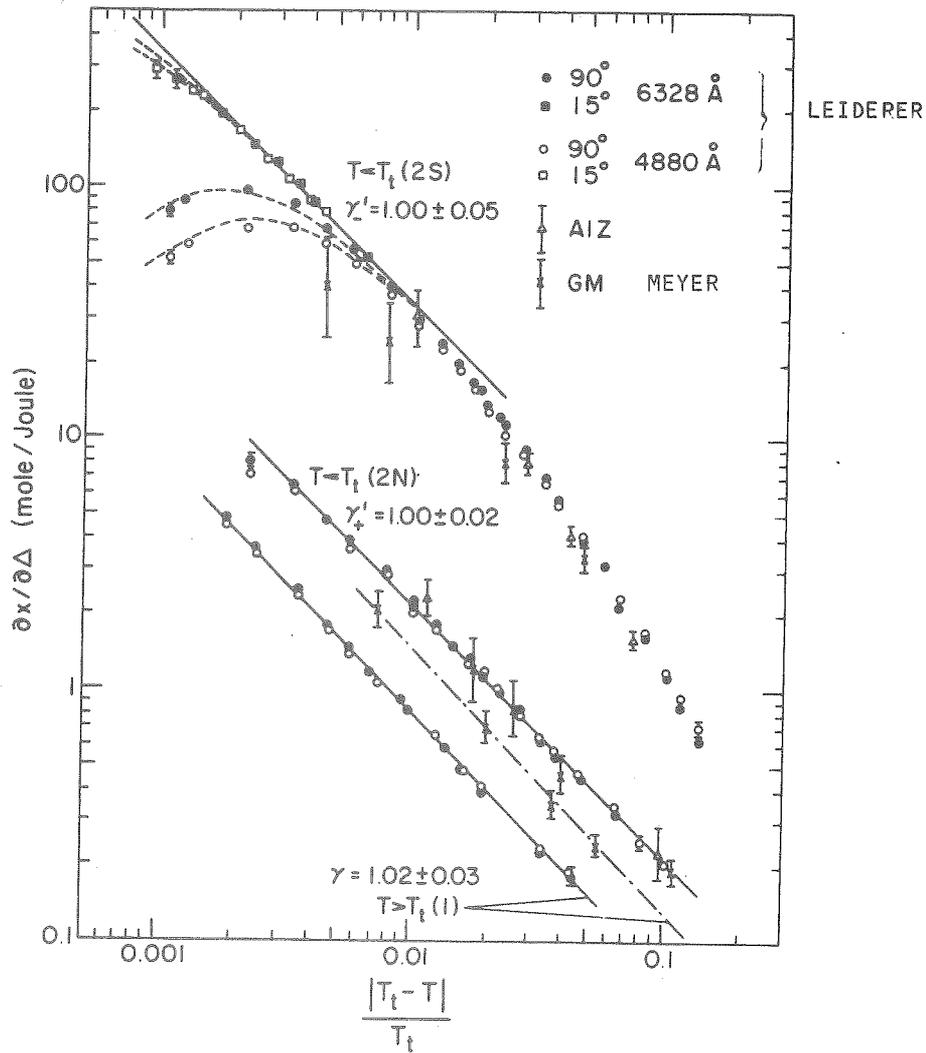


FIGURE III : MESURE DE LA COMPRESSIBILITE OSMOTIQUE $\left(\frac{\partial x}{\partial \Delta}\right)_{T,P}$
 EFFECTUEE PAR LES DEUX METHODES (LEIDERER, MEYER)
 DANS LES PHASES SUPERFLUIDES (2S) et NORMALE (2N)

3 - METHODE DE LA DIFFUSION DE LA LUMIERE

P. LEIDERER ⁽⁷⁾ et al. ont mesuré l'intensité de la lumière diffusée dans le mélange isotopique d'Hélium au voisinage du point tricritique (X_c, T_c) ; l'intensité de la lumière diffusée donne la compressibilité osmotique du mélange $\left(\frac{\partial X}{\partial \Delta}\right)_{T,P}$. En effet, près de la température tricritique et dans la limite des petits vecteurs d'onde ($q \rightarrow 0$), l'intensité de la lumière diffusée est reliée à la compressibilité osmotique par la relation suivante ⁽⁷⁾ :

$$h = A(\lambda) \frac{K_B T}{V^2} \left[\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial X}\right)_{T,P}^2 \left(\frac{\partial X}{\partial \Delta}\right)_{T,P} + \beta_{TX} \right] \quad (\text{II.20})$$

$$\text{avec } A(\lambda) = \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^4 \left[\frac{(4\pi\alpha N_0)^2}{6\pi}\right] \quad \text{et } \beta_{TX} = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,X}$$

V est le volume molaire ; αN_0 est la polarisabilité molaire de l'hélium, λ la longueur d'onde. La compressibilité isotherme β_{TX} est négligeable au voisinage du point tricritique ⁽⁸⁾. Donc à une divergence de $\left(\frac{\partial X}{\partial \Delta}\right)_T$ correspond une divergence d'ordre identique de l'intensité h . Par conséquent, il est possible de mesurer l'exposant tricritique γ dans les trois régions de la (figure III).

$$\left(\frac{\partial X}{\partial \Delta}\right)_{T,P} = A \left(\frac{T - T_c}{T_c}\right)^{-\gamma}$$

Dans la phase normale et pour $T > T_c$: $\gamma = 1,02 \pm 0,03$

$$\text{avec } A = 7,7 \cdot 10^{-3} \text{ joules/mole}$$

Sur la courbe de coexistence : +) $\gamma_+ = 1,00 \pm 0,02$ $A^+ = (2,2 \pm 0,2) 10^{-2} \text{ J/mole}$

$$\gamma_- = 1,00 \pm 0,05 \quad A^- = (3,2 \pm 0,6) 10^{-1} \text{ J/mole}$$

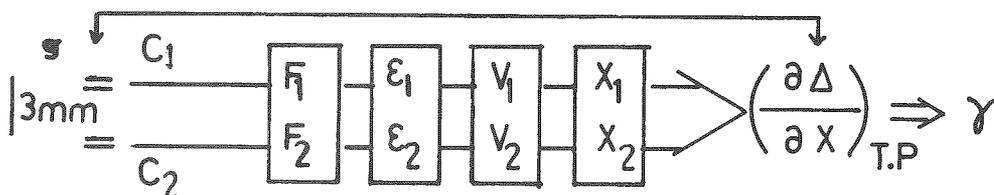
On vérifie que ces résultats sont bien compatibles avec ceux de MEYER et al. Comme nous le verrons au chapitre IV, nos propres résultats, obtenus par la méthode gravimétrique, confirment ceux de MEYER et de LEIDERER.

4 - METHODE GRAVIFIQUE

Les résultats des deux précédentes méthodes suggèrent l'existence d'un gradient de concentration de l'³He dû à la gravité, et qui diverge au fur et à mesure que l'on approche du point tricritique. Ceci nous a incité à trouver une méthode de mesure directe de ce gradient.

La différence de la constante diélectrique dans le mélange d'hélium, à deux hauteurs et à la même température, est directement reliée à ce gradient de concentration. De ce fait notre méthode consiste à monter deux capacités, chacune forme un élément d'un circuit oscillant à diode tunnel, avec une distance de 3 mm entre elles. Ceci nous permet de mesurer la compressibilité osmotique $\left(\frac{\partial X}{\partial \Delta}\right)_{T,P}$ et par conséquent, l'exposant tricritique γ .

Nous allons exposer plus en détail les relations entre les grandeurs mesurables (fréquences de résonance) et la fonction de réponse qui est la compressibilité osmotique $\left(\frac{\partial X}{\partial \Delta}\right)_{T,P}$. Il est possible de schématiser nos étapes par la figure suivante.



Ce diagramme représente clairement les différentes étapes de notre méthode. En effet, le "moteur" est la gravité qui donne naissance à un gradient de concentration d'amplitude reliée à $\left(\frac{\partial X}{\partial \Delta}\right)_{T,P}$. Ce gradient de concentration donne une différence entre les deux constantes diélectriques. Celles-ci sont mesurées à l'aide des fréquences de résonance.

A - Relation entre le gradient de concentration $\left(\frac{\partial X}{\partial Z}\right)_T$ et $\left(\frac{\partial \Delta}{\partial X}\right)_T$.

L'énergie de Gibbs pour le mélange a la forme suivante :

$$dg = -s dT + v dp + \Delta dX \quad \Delta = \mu_3 - \mu_4 \quad (II.21)$$

X est fonction de Δ, p, T . Au voisinage du point tricritique p et Δ sont fonctions de l'altitude Z. Donc on peut écrire $\left(\frac{\partial X}{\partial Z}\right)_T$ sous la forme suivante :

$$\left(\frac{\partial X}{\partial Z}\right)_T = \left(\frac{\partial X}{\partial \Delta}\right)_{T,P} \left(\frac{\partial \Delta}{\partial Z}\right)_T + \left(\frac{\partial X}{\partial P}\right)_{\Delta,T} \left(\frac{\partial P}{\partial Z}\right)_T \quad (II.22)$$

Griffiths a démontré que le second terme du 2e membre de la relation est proportionnel à $\left(\frac{\partial X}{\partial \Delta}\right)_{T,P}$ et de même ordre de grandeur que le premier terme dans le voisinage du point tricritique et de la séparation de phase. Donc on peut écrire la relation (II.22) sous la forme suivante :

$$\left(\frac{\partial X}{\partial Z}\right)_T = \left(\frac{\partial X}{\partial \Delta}\right)_{P,T} \left[\left(\frac{\partial \Delta}{\partial Z}\right)_T - \left(\frac{\partial \Delta}{\partial P}\right)_{X,T} \left(\frac{\partial P}{\partial Z}\right)_T \right] \quad (II.23)$$

En utilisant la relation de Maxwell :

$$\left(\frac{\partial \Delta}{\partial P}\right)_{X,T} = \left(\frac{\partial V}{\partial X}\right)_{P,T} \quad \text{et}$$

en tenant compte de la dépendance de $\left(\frac{d\Delta}{dZ}\right)_T$ et de $\left(\frac{\partial P}{\partial Z}\right)_T$ en fonction de Z on peut écrire (II.23) sous la forme :

$$\left(\frac{\partial X}{\partial Z}\right)_T = \left(\frac{\partial X}{\partial \Delta}\right)_{P,T} \left[m_4 - m_3 + \left(\frac{\partial V}{\partial X}\right)_{P,T} \rho \right] g \quad (II.24)$$

g est l'accélération de la pesanteur; m_4 et m_3 sont respectivement les masses molaires des deux isotopes ; V est le volume molaire de la solution et ρ est la densité. Par un calcul grossier, d'après les résultats de KERR ⁽⁴⁾, on vérifie que le produit $\left(\frac{\partial V}{\partial X}\right)_{T,P} \rho$ ne varie que légèrement en fonction de X et T et il reste de l'ordre de $1,05 \pm 0,15$ J/mole dans la zone qui nous intéresse $0,5 < X < 0,8$ et $0,6 < T < 1,4$ K. Donc $\left(\frac{\partial V}{\partial X}\right)_{T,P} \rho$ est de même ordre de grandeur que

$m_4 - m_3$ et par conséquent :

$$\left. \frac{\partial X}{\partial Z} \right)_T = \left. \frac{\partial X}{\partial \Delta} \right)_{T,P} A(X,T) g \quad (\text{II.25})$$

avec $A \approx 2(m_4 - m_3)$, résultat déjà obtenu par MEYER et GRIFFITHS (1,31).

On peut obtenir cette relation à partir de l'approximation linéaire d'Onsager sous une forme générale nous permettant de nous assurer que les fluctuations résiduelles de température ne nous gêneront pas. Nous exposerons ce calcul à la fin de ce chapitre.

B - Relation entre la constante diélectrique et la fréquence de résonance.

Nous représentons notre circuit oscillant à diode tunnel Bd5 sur la figure suivante (cf schéma IV). On peut écrire l'impédance totale de ce circuit comme la somme de deux termes :

$$Z = Z_i + Z_t$$

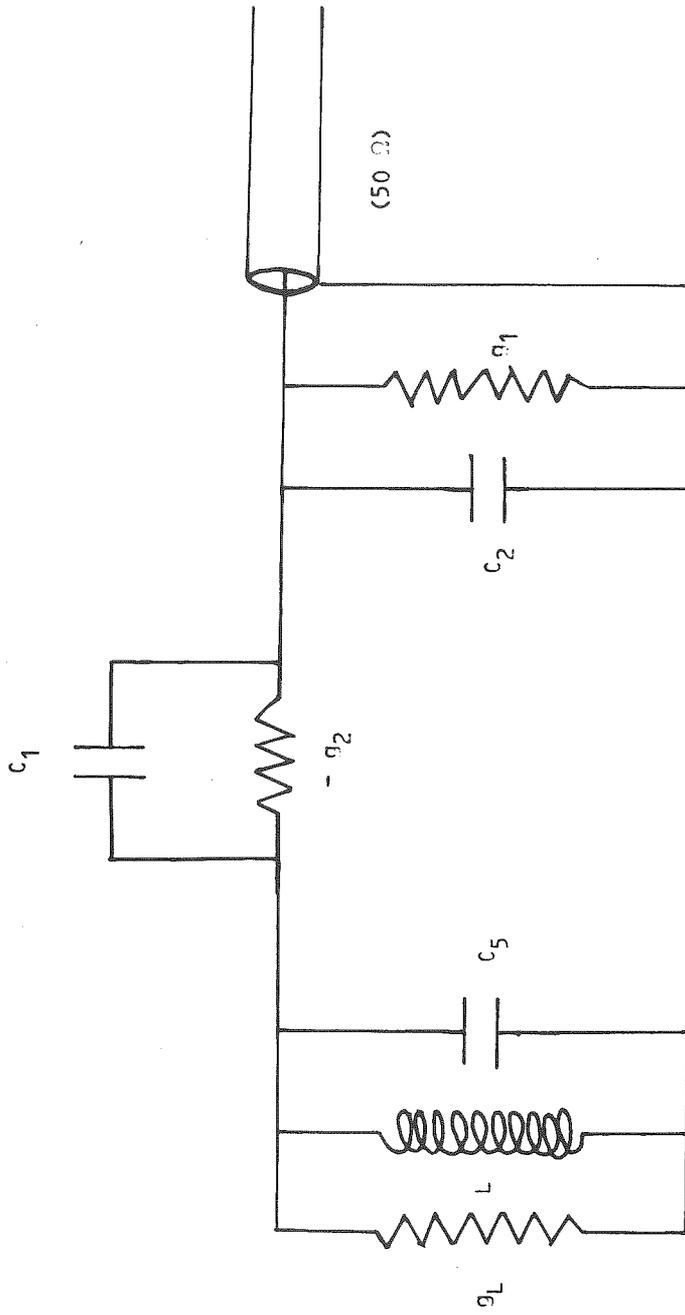
L'impédance Z_t est celle d'une partie du circuit composée de la capacité de mesure C_s , de la self L et d'une conductance en parallèle g_L . g_L représente la conductance équivalente, correspondant à la résistance du fil de self et à la perte de la capacité de mesure.

Z_i est l'impédance de l'autre partie de ce circuit qui comprend la diode tunnel, les deux capacités C_1 et C_2 et une conductance équivalente g_1 correspondant à la perte des capacités, à la résistance qui est dans le bain et à l'impédance du câble coaxial (50 Ω).

La diode tunnel est représentée par une conductance négative ($-g_2$).

$$Z_i = \frac{1}{g_1 + jC_2\omega} + \frac{1}{-g_2 + jC_1\omega}$$

Il est bien connu que la condition pour avoir une amplitude d'oscillation constante est donnée par l'annulation de la partie réelle de l'impédance totale.



- $g_1 = 2 \cdot 10^{-2} \text{ v}$
- $g_2 \geq g_L$
- $g_2 = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ v}$
- $C_1 = 4700 \text{ PF}$
- $C_2 = 50 - 60 \text{ PF}$
- $L = 1,4 \cdot 10^{-4} \text{ Henry}$

Figure IV : SCHEMA EQUIVALENT DE L'OSCILLATEUR A DIODE TUNNEL.

De même, la fréquence d'oscillation est donnée par l'annulation de la partie imaginaire de l'impédance totale Z.

On peut écrire les deux conditions de la façon suivante :

$$\operatorname{Re} \frac{1}{Z_i} + g_L = 0 \quad (\text{II.26})$$

$$\operatorname{Im} \frac{1}{Z_i} + \omega c_s - \frac{1}{\omega L} = 0 \quad (\text{II.27})$$

avec

$$\operatorname{Re} \frac{1}{Z_i} = \frac{-(g_1 - g_2) (g_1 g_2 + c_1 c_2 \omega^2) + \omega^2 (c_1 + c_2) (c_1 g_1 - c_2 g_2)}{(g_1 - g_2)^2 + (c_1 + c_2)^2 \omega^2} \quad (\text{II.28})$$

$$\operatorname{Im} \frac{1}{Z_i} = \frac{(c_1 + c_2) \omega (g_1 g_2 + c_1 c_2 \omega^2) + (g_1 - g_2) (c_1 g_1 - c_2 g_2) \omega}{(g_1 - g_2)^2 + (c_1 + c_2)^2 \omega^2} \quad (\text{II.29})$$

Ainsi la première condition sera :

$$\frac{(g_1 g_2) (g_2 - g_1) + \omega^2 (c_1^2 g_1 - c_2^2 g_2)}{(g_1 - g_2)^2 + (c_1 + c_2)^2 \omega^2} + g_L = 0 \quad (\text{II.30})$$

En utilisant l'approximation suivante :

$$(g_1 g_2) \ll (c_1 c_2) \omega^2, \quad (g_1 - g_2)^2 \ll \omega^2 (c_1 + c_2)^2 \quad \text{et} \quad c_1 \ll c_2$$

La formule (II.30) devient :

$$g_2 - g_L = \left(\frac{c_1}{c_2} \right)^2 g_1 \quad (\text{II.31})$$

En pratique, cette condition est satisfaite pour des diodes tunnel ayant une conductance suffisante pour que l'oscillation prenne naissance. Son amplitude croît jusqu'à ce que des zones non linéaires soient atteintes, c'est-à-dire jusqu'à ce que g_2 se trouve réduit et devienne égal à la valeur définie par l'égalité (II.31). Il est très difficile de calculer g_L mais on peut avoir une idée de son ordre de grandeur étant donné que l'on peut obtenir g_2 à partir de la courbe caractéristique de la diode. g_2 est de l'ordre $\approx 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ S}$.

$$c_1 \approx 21 \text{ PF} \quad , \quad c_2 \approx 4700 \text{ PF} \quad \text{et} \quad g_1 \approx 2.10^{-2} \text{ } \Omega$$

donc $g_2 - g_L \approx 3,8.10^{-7} \text{ } \Omega$

* Pour chercher la fréquence de résonance il nous faut remplir la seconde condition qui a la forme suivante :

$$\omega \frac{c_1 c_2 \omega^2 (c_1 + c_2) + c_1 g_1^2 + c_2 g_2^2}{(g_1 - g_2)^2 + (c_1 + c_2)^2 \omega^2} + \omega c_s - \frac{1}{\omega L} = 0 \quad (\text{II.32})$$

$$\Rightarrow \frac{c_1 c_2 (c_1 + c_2) \omega^2 + c_1 g_1^2 + c_2 g_2^2}{(g_1 - g_2)^2 + (c_1 + c_2)^2 \omega^2} + c_s = \frac{1}{L \omega^2}$$

Au lieu de résoudre cette équation du 4ème degré qui est très complexe et qui ne nous permet d'obtenir une relation simple pour ω que lorsqu'on utilise des approximations dont nous ne connaissons pas la valeur avec exactitude, nous avons appliqué cette formule (II.32) sans le recours d'aucune approximation aux deux cas suivants : d'une part, en présence du liquide dans la capacité de mesure c_s et d'autre part, lorsqu'elle est vide.

Les termes qui varient dans ces relations sont ω et c_s , c'est-à-dire que la fréquence sera ω_0 dans le cas où la cellule de mesure est vide, et qu'elle sera ω dans le cas où elle est pleine de liquide.

En ce qui concerne la capacité de mesure, sa variation d'un cas à l'autre est commandée par ϵ , la constante diélectrique.

$$c_s^{\text{vide}} = \epsilon c_s^{\text{liquide}}$$

Les deux valeurs de la fréquence de résonance seront :

$$\text{- cas vide} \quad L \omega_0^2 = \frac{1}{c_s + \frac{c_1 c_2 (c_1 + c_2) \omega_0^2 + c_1 g_1^2 + c_2 g_2^2}{(g_1 - g_2)^2 + (c_1 + c_2)^2 \omega_0^2}} \quad (\text{II.33})$$

Figure V : ALLURE GENERALE DE f(x)

$$f(x) = \frac{a+bx}{c+dx}$$

- a = 1,7 · 10⁻⁴ Ω⁻²
- b = 0,9 · 10⁻¹⁷ f²
- c = 4 · 10⁻⁴ Ω⁻²
- d = 0,22 · 10⁻¹⁶ f²

0,425

0,42

-26-

0,415

10⁻³

f(x)

0,425

0,42

0,415

0,41

0,3

0,8

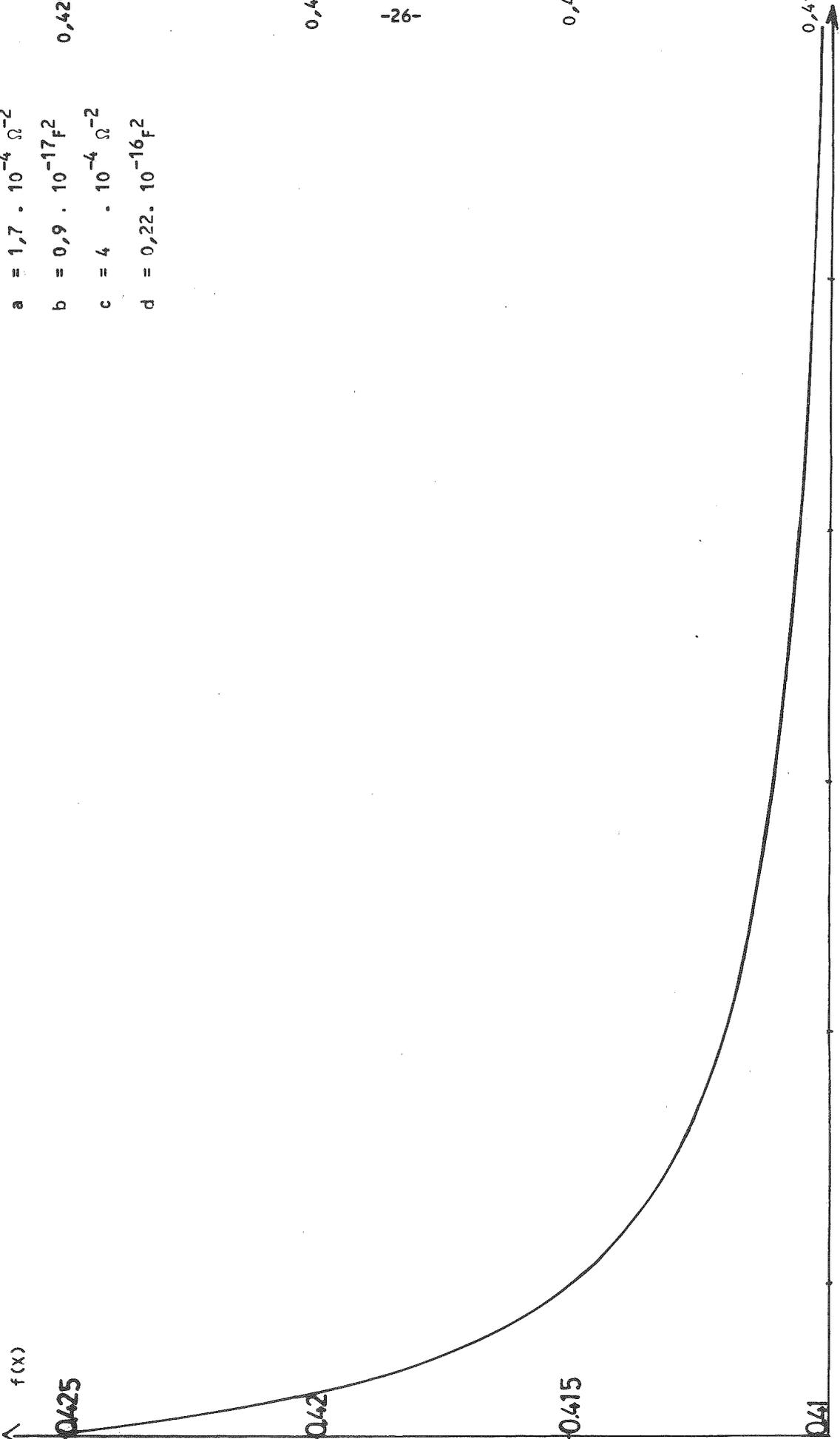
1,3

1,3

2,3

x

2,8



$$- \text{cas plein } L\omega^2 = \frac{1}{\varepsilon c_s + \frac{c_1 g_1^2 + c_2 g_2^2 + c_1 c_2 (c_1 + c_2) \omega^2}{(g_1 - g_2)^2 + (c_1 + c_2)^2 \omega^2}} \quad (\text{II.34})$$

En faisant le rapport des deux égalités (II.33) et (II.34) et en divisant par c_s , on obtient :

$$\left(\frac{\omega_0}{\omega}\right)^2 = \frac{\varepsilon + \frac{a + b\omega^2}{c + d\omega^2}}{1 + \frac{a + b\omega_0^2}{c + d\omega_0^2}} \quad (\text{II.35})$$

avec

$$a = \frac{c_1 g_1^2 + c_2 g_2^2}{c_s}$$

$$b = \frac{c_1 c_2 (c_1 + c_2)}{c_s}$$

$$c = (g_1 - g_2)^2$$

$$d = (c_1 + c_2)^2$$

donc

$$\omega^2 \varepsilon - \omega_0^2 = \omega_0^2 f(\omega_0^2) - \omega^2 f(\omega^2) \text{ avec } f(X) = \frac{a + bX}{c + dX} \quad (\text{II.36})$$

Ainsi la fonction $f(X)$ résume le problème de la mesure des fréquences.

L'allure générale de $f(X)$ est donnée par la figure suivante (cf figure V).

$\frac{b}{d}$ est la valeur asymptotique horizontale et comme $bX \gg a$ et $dX \gg c$, $f(X) \approx \frac{b}{d}$ est une bonne approximation. La formule (II.36) devient alors :

$$\varepsilon = \left(\frac{\omega_0}{\omega}\right)^2 + \left| \left(\frac{\omega_0}{\omega}\right)^2 - 1 \right| \left[\frac{b}{d} + \frac{\Delta}{1 + \frac{d}{c} \omega_0^2} \left(1 + \frac{d}{c} \omega^2\right) \right] \quad (\text{II.36a})$$

$\Delta = \frac{ad - bc}{cd}$ est la différence maximale entre la valeur exacte de $f(X)$ et la droite asymptotique $\frac{b}{d}$. Donc :

$$\varepsilon = \left(\frac{\omega_0}{\omega}\right)^2 + \left[\left(\frac{\omega_0}{\omega}\right)^2 - 1 \right] K^* \quad (\text{II.37})$$

où K^* représente le crochet dans la formule (II.36a).

La formule (II.37) a été obtenue par MEYER et BOGHOSIAN (9) avec K^* constante égal à $\frac{b}{d}$.

Estimation numérique et autres sources d'erreur :

Etant donné que dans notre cas les valeurs a, b, c, d sont données

$$a \approx 1,7 \cdot 10^{-4} \text{ v}^2$$

$$b \approx 0,9 \cdot 10^{-17} \text{ F}^2$$

$$c \approx 4 \cdot 10^{-4} \text{ v}^2$$

$$d \approx 0,22 \cdot 10^{-16} \text{ F}^2$$

on peut conclure que $\frac{b}{d} \approx 0,4$.

$$\Delta = \frac{(c_1 g_1 + c_2 g_2)^2}{c_s (g_1 - g_2)^2 (c_1 + c_2)}$$

$$\Delta \approx 1,6 \cdot 10^{-2}$$

$$\frac{d}{c} \approx 5,57 \cdot 10^{-14}$$

$$\omega^2 \approx 1,3662 \cdot 10^{14} \text{ à } 1,3660 \cdot 10^{14}$$

$$\omega_0^2 \approx 1,4133 \cdot 10^{14} \text{ à } 1,4131 \cdot 10^{14}$$

donc la valeur de l'asymptote $\frac{b}{d}$ est d'un facteur 1000 fois supérieur à celle du second terme

$$\frac{\Delta}{\left(1 + \frac{d}{c} \omega_0^2\right) \left(1 + \frac{d}{c} \omega^2\right)}$$

Ainsi K^* a une valeur constante à $1 \cdot 10^{-7}$ près dans une même manipulation.
 Cette variation de 10^{-7} correspond aux valeurs maximales de ω_0^2 et ω^2 durant une même manipulation.

(Une autre source d'erreur sur K^* provient de la capacité parasite sur c_s . Si nous notons c_a cette capacité, l'erreur introduite est d'ordre c_a/c_s donc faible. En tout état de cause, c'est la valeur expérimentale effective de K^* , en haut et bas, qui intervient dans nos mesures.) On peut conclure que la constante diélectrique est donnée par :

$$\epsilon = \left(\frac{\omega_0}{\omega}\right)^2 + \left[\left(\frac{\omega_0}{\omega}\right)^2 - 1 \right] K^* \quad (\text{II.38})$$

avec une valeur K^* constante pour chaque concentration de mélange.

C - Relation entre la constante diélectrique et la concentration

a) Constante diélectrique de l'hélium pur :

La relation entre la constante diélectrique ϵ de l'hélium pur et le volume molaire V ou la densité ρ , est donnée par la formule de CLAUSIUS-MOSSOTTI ⁽¹⁰⁾ :

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{4\pi\alpha}{3V} = \frac{4\pi\alpha\rho}{3M} \quad (\text{II.39})$$

Dans cette relation, α est la polarisabilité molaire en cm^3/mole , M est la masse molaire en g/mole , V est le volume molaire en cm^3/mole .

La polarisabilité molaire de l' ^3He est donnée par KERR et SHERMAN ⁽¹¹⁾ :

$$\alpha_3 (\text{cm}^3/\text{mole}) = 0,123413 - 0,002376 \rho_3 (\text{g}/\text{cm}^3) \quad (\text{II.40})$$

ρ_3 est la densité de l' ^3He pur.

En ce qui concerne la polarisabilité molaire de l' ^4He , elle est donnée par une expression semblable à celle de l' ^3He ⁽¹⁰⁾ :

$$\alpha_4 (\text{cm}^3/\text{mole}) = 0,123413 - 0,0014 \rho_4 (\text{g}/\text{cm}^3) \quad (\text{II.41})$$

ρ_4 est la densité de l' ^4He pur.

Etant donné que les masses molaires de ${}^3\text{He}$ et de ${}^4\text{He}$ sont bien connues, $M_3 = 3,016$ g /mole et $M_4 = 4,0026$ g /mole, on peut ainsi mesurer le volume molaire V ou la densité ρ à partir de la constante diélectrique et réciproquement. On trouvera une étude détaillée du volume molaire des mélanges d'hélium dans le chapitre IV.

b) Constante diélectrique des mélanges :

Une remarque pour commencer : LANDAU et LIFCHITZ ⁽¹²⁾ ont donné une expression de la constante diélectrique de mélanges à dispersion fine (émulsion, mélange poudreux) :

$$\epsilon_{\text{mél}}^{1/3} = (x\epsilon_1)^{1/3} + [(1-x)\epsilon_2]^{1/3} \quad (\text{II.42})$$

ϵ_1 et ϵ_2 sont les constantes diélectriques des deux constituants du mélange. x est la concentration du premier constituant. La théorie utilisée pour parvenir à ce résultat est fondée sur le champ moléculaire. Mais malheureusement cette formule n'est pas applicable au cas du mélange de ${}^3\text{He} - {}^4\text{He}$. En effet, par une simple confrontation avec l'expérience, on s'aperçoit que cette formule donne une valeur trop faible. La différence entre la valeur obtenue expérimentalement et la valeur donnée par la formule (II.42) est de l'ordre de 10^{-3} , différence prohibitive pour nous compte-tenu de notre précision sur ϵ ($\sim 10^{-5}$).

* Par ailleurs, GRAF et al. ⁽¹³⁾ ont trouvé le diagramme de séparation de phase en mesurant la constante diélectrique dans le mélange ${}^3\text{He} - {}^4\text{He}$. Pour y parvenir, ils ont appliqué CLAUSIUS-MOSOTTI au cas de ce mélange.

$$\frac{\epsilon_m - 1}{\epsilon_m + 2} = \frac{4\pi\alpha_m}{V_m} \quad (\text{II.43})$$

ϵ_m est la constante diélectrique du mélange, α_m est la polarisabilité molaire et V_m le volume molaire du mélange. De même, dans le cas de la solution diluée de ${}^3\text{He}$ dans ${}^4\text{He}$, EDWARDS et al. ⁽¹⁴⁾ ont utilisé cette formule pour mesurer le volume molaire en prenant la polarisabilité molaire du mélange $\alpha_m = 0,1234$ cm³/mole.

Le volume molaire dans la solution d'hélium est donné par la formule :

$$V_m = [1 + X\alpha(X.T)] V_4(T) \quad (\text{II.44})$$

V_4 est le volume molaire de l' ^4He pur, et X la concentration molaire de l' ^3He . α est le coefficient de dilatation relative de BARDEEN, BAYM et PINES (15). Ainsi EDWARDS ont pu vérifier l'exactitude de la théorie de BARDEEN, BAYM et PINES et l'extension par EBNER (16) de cette théorie.

Nous voyons donc que CLAUSIUS MOSSOTTI est parfaitement applicable au cas du mélange ^3He - ^4He .

Pour notre part, nous avons mesuré la constante diélectrique du mélange ^3He - ^4He pour une concentration avoisinant la concentration du point tricritique. Nous avons pu en utilisant la formule de CLAUSIUS MOSSOTTI vérifier la diminution du volume molaire du mélange par rapport au volume idéal (voir chapitre IV).

Ce phénomène a déjà été observé au cours des mesures directes faites en utilisant un pycnomètre, d'une part par KERR (4) et d'autre part par PTUKHA (17).

Dans la formule de Clausius-Mossotti (II.43) que nous avons utilisée pour parvenir à cette vérification, nous prenons :

$$\begin{aligned} \alpha_m &= X\alpha_3 + (1 - X)\alpha_4 \quad \text{et} \\ V_m &= XV_3 + (1 - X)V_4 - \delta(XPT) \end{aligned} \quad (\text{II.45})$$

Dans la région diluée, en ^3He , BARDEEN, BAYM et PINES ont expliqué cette diminution δ , mais malheureusement dans la région du point tricritique, il n'y a pas actuellement de théorie susceptible de l'expliquer. Néanmoins, on peut expérimentalement aboutir à une forme empirique pour δ (18) :

$$\delta = X(1 - X) \delta' (P, T)$$

δ' étant donné par (4) et (17).

Nous avons pris $\alpha_m = 0,123217 \text{ cm}^3/\text{mole}$; d'après les formules II.41 et II.40, pour le volume molaire de l' ^4He pur V_4 , nous avons utilisé

les résultats obtenus par KERR et TAYLOR ⁽³³⁾. Pour le volume molaire de l' ^3He , nous avons utilisé les résultats de KERR ⁽¹⁹⁾ :

$$V_3 \text{ cm}^3/\text{mole} = 36,9087 - 0,7880 T + 0,8375 T^2 - 0,1175 T^3 + 0,0604 T^4$$

Cette formule est valable pour une température comprise entre :

$$0,3 < T < 1,8 \text{ K}^\circ$$

La richesse de la relation de Cl-M est donc grande : non seulement, elle nous permet de vérifier la variation du volume molaire, mais aussi de relier la constante diélectrique à la concentration X de l' ^3He dans le mélange, à condition d'estimer $\delta'(P,T)$ à partir des résultats ⁽⁴⁾ et ⁽¹⁷⁾ comme nous venons de la montrer.

D- Remarques sur les propriétés de transfert - Influence négligeable du gradient de température.

A partir de la thermodynamique irréversible, et en tenant compte de l'effet gravifique, on peut tout d'abord retrouver la formule (II.25) :

$$\left. \frac{\partial X}{\partial z} \right)_T = \left(\frac{\partial X}{\partial \Delta} \right)_{T,P} A(X,T)g \quad (\text{II.25})$$

et de plus, cela nous permet de vérifier que les fluctuations résiduelles de température ne nous gêneront pas. En effet, dans un mélange binaire d'hélium comme dans tout mélange binaire, nous avons six variables dans le cas général, soit une de plus que pour un fluide pur, puisqu'il y a un degré de liberté supplémentaire : la concentration. Nous nous limitons ici au cas d'un fluide dépourvu de mouvement macroscopique. A partir des six relations, trois équations d'accélération (Navier, Stokes), une de continuité pour la densité totale, une de continuité pour la concentration et une d'évolution de l'entropie, on peut obtenir l'équation de la production d'entropie par mole σ . Elle est de la forme ⁽²⁰⁾ :

$$\sigma = - (\vec{q} - \Delta \vec{i}) \frac{\nabla T}{T^2} + - \frac{\nabla \Delta}{T} \vec{i} \quad (\text{II.46})$$

Toutes ces grandeurs $(\vec{q}, \Delta, \vec{i})$ sont données par mole du mélange ; \vec{q} est le

flux de chaleur, \vec{i} est le flux de masse molaire, $\Delta = \mu_3 - \mu_4$; μ_3 et μ_4 sont respectivement le potentiel chimique d' ^3He et d' ^4He en présence de gravité, dans une mole de mélange.

On peut écrire ces potentiels sous la forme :

$$\mu_3 = \mu_3^0 + M_3 g Z$$

$$\mu_4 = \mu_4^0 + M_4 g Z$$

μ_3^0 et μ_4^0 sont respectivement le potentiel chimique d'une mole d' ^3He et d' ^4He en l'absence de gravité dans le mélange. M_3 et M_4 sont respectivement la masse molaire de l' ^3He et de l' ^4He . g est l'accélération de la pesanteur et Z l'altitude.

Dans les conditions de l'approximation linéaire d'Onsager (faibles fluctuations), on peut écrire les flux en fonction des forces sous la forme suivante :

$$\begin{cases} \vec{i} = -\alpha_T \frac{\nabla \Delta}{T} - \beta T^2 \frac{\nabla T}{T^2} \\ \vec{q} - \Delta \vec{i} = -\delta T \frac{\nabla \Delta}{T} - \gamma T^2 \frac{\nabla T}{T^2} \end{cases} \quad (\text{II.47})$$

Le théorème de réciprocité d'Onsager donne $\delta = \beta T$.

Les trois coefficients α, β, γ s'expriment en principe à partir de l'expression microscopique de transport appropriée.

On peut écrire le système précédent sous la forme :

$$\begin{cases} \vec{i} = -ND \left[K_g g + \nabla X + \frac{K_T}{T} \nabla T + \frac{K_P}{P} \nabla P \right] \\ \vec{q} = \left[K_T \frac{\partial \Delta}{\partial X} \right)_{T,P} - T \frac{\partial \Delta}{\partial T} \right)_{P,X} + \Delta \right] \vec{i} - K \nabla T \end{cases} \quad (\text{II.48})$$

avec $D = \frac{\alpha}{N} \left(\frac{\partial \Delta}{\partial X} \right)_{P,T}$ coefficient de diffusion.

N est le nombre total de moles par unité de volume. On a $[l + L]$:

$$N \frac{K_T}{T} D = \alpha \left(\frac{\partial \Delta}{\partial T} \right)_{X,P} + \beta$$

K_T est le rapport de thermodiffusion.

$$\frac{K_p}{p} = \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial X} \right)_{P,T}}{\left(\frac{\partial \Delta}{\partial X} \right)_{T,P}} \quad \text{rapport de barodiffusion.}$$

$$K = \gamma - \frac{\beta^2 T}{\alpha} \quad \text{coefficient de conductibilité thermique.} \quad (\text{II.49})$$

$$K_g = \left(\frac{\partial X}{\partial \Delta} \right)_{T,P} (M_3 - M_4) \quad \text{"force" de gravité.}$$

Comme la source de l'entropie est nécessairement positive, on peut conclure que K et α sont positifs et comme la dérivée thermodynamique $\left(\frac{\partial \Delta}{\partial X} \right)_{T,P}$ est aussi toujours positive, on en déduit également que D est positif. Par contre, K_T peut être positif ou négatif suivant les valeurs relatives de α , β et $\left(\frac{\partial \Delta}{\partial T} \right)_{X,P}$.

Dans les conditions d'une manipulation à température homogène $\nabla T = 0$ et pour les états stationnaires $\vec{i} = 0$, l'équation du flux de masse (II.48) donne :

$$\frac{\partial X}{\partial z} \Big|_T = - \left[K_g g + \frac{K_p}{p} \nabla p \right] = \left[(M_4 - M_3) + \frac{\partial V}{\partial X} \rho \right] g \frac{\partial X}{\partial \Delta} \Big|_{T,P} \quad (\text{II.50})$$

Telle est la formule trouvée par MEYER (1).

D'après l'expression du flux de masse à l'état stationnaire on peut voir clairement qu'un gradient de température peut créer un gradient de concentration. Par conséquent, l'effet gravifique est perturbé par la présence d'un gradient de température. Pour que cette perturbation soit négligeable, il faut que le gradient de température maximum soit inférieur à $2 \cdot 10^{-5}$ K/cm. En effet, il faut que :

$$\left(\frac{K_T}{T} \nabla T \right) \ll \left(K_g + \frac{K_p}{p} \nabla p \right) \quad (\text{II.51})$$

Par des mesures acoustiques dans les mélanges concentrés, MEYER et ROE (38) ont obtenu :

$$\left(\frac{K_T}{T} \frac{\partial \Delta}{\partial X} \right)_{T,P} = 7 \text{ joules/K mole} \quad (\text{II.52})$$

Ce résultat est vérifié dans une large plage de concentrations et de températures autour de (X_c, T_c) .

D'autre part (voir plus haut) :

$$K_g + \frac{K_p}{p} \nabla p = \frac{2g}{\left(\frac{\partial \Delta}{\partial X} \right)_{T,P}} \quad (\text{II.50})$$

substituant (II.50) dans l'inégalité précédente (II.51). Donc le gradient de température doit être inférieur à :

$$\nabla T \ll \frac{2g}{7} \approx 2,8 \cdot 10^{-5} \text{ K/cm} \quad (\text{II.52})$$

Or notre homogénéité de T (voir chapitre suivant) est de l'ordre de 1 $\mu\text{K/cm}$. Nous en concluons que cette homogénéité est suffisante pour ne pas perturber notre mesure de δX . Il est intéressant de discuter, à propos de cette perturbation due au gradient de température le signe de K_T . D'après le résultat (II.52), K_T est positif comme $(\partial X / \partial \Delta)_T$, la compressibilité osmotique. Physiquement, K_T positif traduit l'effet fontaine : l' ^4He migre vers l'endroit le plus chaud. A titre d'exemple numérique, à 10 mK de la température tricritique, on a $K_T \approx 6,4$. Notons que dans nos expériences (22) effectuées à 80% et 87% d' ^3He , nous avons également trouvé K_T positif (voir Appendice A).

E - CONDITIONS D'OBSERVATIONS

a) Précision sur la fréquence :

Nous avons vu le lien qui existe entre la fréquence et la

constante diélectrique d'une part, et la constante diélectrique et le volume d'autre part, ce dernier étant lui-même fonction de la concentration.

Il nous faut maintenant examiner quelle doit être la précision sur la fréquence pour nous permettre de détecter le gradient de concentration $d\hat{u}$ à la gravité. En effet :

$$V = xV_3 + (1-x)V_4 - x(1-x)\delta' \quad \text{donne}$$

$$dV = [V_3 - V_4 + (2x-1)\delta'] dx$$

$$\frac{3 d \epsilon}{(\epsilon+2)(\epsilon-1)} = - \frac{dV}{V} \quad (\text{II.54})$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial z} \right)_T = - \frac{(\epsilon+2)(\epsilon-1) [V_3 - V_4 + (2x-1)\delta']}{V} \left(\frac{dx}{dz} \right)_T \quad (\text{II.55})$$

* Mesure de la variation du volume molaire en fonction de la température :

La formule (II.54) nous donne :

$$\frac{\partial \epsilon}{\partial T} = - \frac{(\epsilon+2)(\epsilon-1)}{3V} \frac{\partial V}{\partial T} \quad (\text{II.56})$$

Ceci nous permet de déduire la précision sur ϵ , elle doit être $\approx 5 \cdot 10^{-5}/K^\circ$, puisque $\epsilon \approx 1,047$ et

$$\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} \approx 10^{-3} / L^\circ \text{ d'après KERR }^{(4)}.$$

Donc une précision de 10^{-5} sur la fréquence est suffisante pour voir cette variation.

* Mesure du gradient de concentration :

Dans ce cas, la précision sur la constante diélectrique doit être bien meilleure : de l'ordre de $5 \cdot 10^{-7}$. Pour aboutir à ce résultat, nous avons utilisé la formule (II.55) avec :

$$\left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_T \approx 10^{-5} \text{ à } 10^{-4} \text{ mole/cm d'après les mesures de MEYER }^{(1)},$$

dans la gamme de température $0,872 < T < 1,2$ K ; ainsi que $\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial X} \approx \frac{1}{3}$ d'après les mesures de KERR ⁽⁴⁾. On peut donc conclure qu'une précision de l'ordre $\approx 10^{-7}$ sur la fréquence nous permettra de mesurer les deux phénomènes.

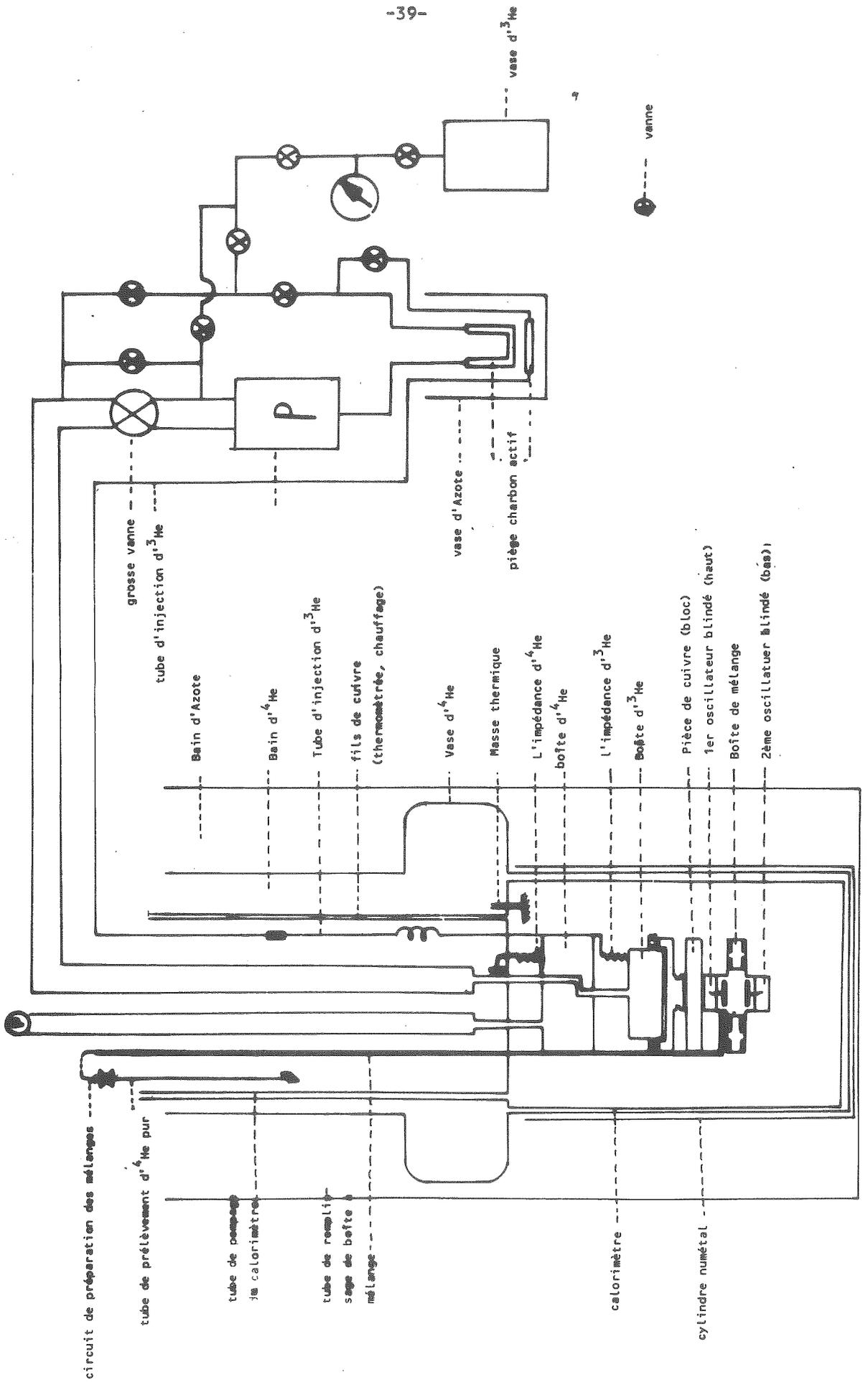
Le chapitre suivant, consacré à l'appareillage, décrit d'une part notre technique cryogénique, d'autre part notre système de mesure de fréquences, caractérisé par une stabilité de l'ordre de 10^{-7} .

Nous verrons dans le chapitre IV "Résultats" que nos mesures de la fonction de réponse $(\partial X / \partial \Delta)_T$ par la méthode gravifique sont en bon accord avec les mesures de pression de v.s. de MEYER et les mesures optiques de Leiderer, de même qu'avec nos propres mesures de pression saturante.

CHAPITRE III

A P P A R E I L L A G E

Figure VI SYSTEME DE REFOUILLISSEMENT



CHAPITRE III

APPAREILLAGE

1 - SYSTEME DE REFROIDISSEMENT - FIGURE VI

L'appareil cryogénique est destiné à refroidir les mélanges liquides d'Hélium dans une gamme de températures comprises dans l'intervalle 1,2 K° et 0,4 K°.

Typiquement, le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre pour chaque mélange est de deux à trois heures (voir chapitre IV.2c), auxquelles il faut ajouter la durée nécessaire pour condenser les 13 l du mélange qui est de 3 heures environ. En outre, il existe toujours des petites pertes et des flux de chaleur dus à la conduction qu'il faut compenser. Ceci étant, il nous a fallu prévoir un appareil susceptible de rester froid pendant plusieurs jours. Pour y parvenir, nous avons réalisé un système cryogénique à circulation continue.

A - Technique de circulation continue.

Notre technique antérieure ⁽²²⁾ consistait à remplir les boîtes d'⁴He et d'³He d'une quantité d'Hélium limitée par le volume de la boîte, et à repomper successivement ces quantités de l'ordre de quelques cm³. Par conséquent, la durée de la manipulation est limitée à quelques heures du fait même de la disparition de l'hélium dans les boîtes. De plus, la faible quantité d'³He et d'⁴He contenue dans la boîte suffit à peine pour parvenir à condenser le mélange.

Une technique de circulation continue nous a permis d'éliminer ce défaut.

Nous avons installé une impédance (tube cuivre-nickel) entre la boîte d' ^4He et le bain d' ^4He à 4,2 K° (26). Cette impédance est de 2 mètres de longueur, et 0,2 mm de diamètre, la valeur (Z) (26) de celle-ci est d'environ $0,5 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$:

$$Z = \frac{128 L}{\pi d^4} \quad \begin{array}{l} L = \text{longueur} \\ d = \text{diamètre} \end{array}$$

Elle permet de remplir en deux heures la boîte d' ^4He et de compenser dans cette même boîte la diminution du volume d' ^4He due au pompage. Cette méthode nous assure la présence continue d'un certain volume d' ^4He dans la boîte.

Il nous fallait obtenir le même résultat pour la boîte d' ^3He (figure VI). Nous y sommes parvenus en réinjectant l' ^3He extrait de la boîte par le pompage. Il est récupéré à la sortie de la pompe et conduit jusqu'à la boîte d' ^3He , son débit étant toutefois limité par une impédance de 8 cm de longueur et 0,3 mm de diamètre. Cette impédance est constituée d'un tube cuivre-nickel (0,3 x 0,5) dans lequel on a glissé un fil de diamètre presque identique de Constantan ($\emptyset \approx 0,26$).

La valeur de cette impédance est d'environ 10^{11} cm^{-3} .

De plus, nous avons utilisé une pompe de diffusion à mercure, type Spedivac qui fonctionne avec une pression de refoulement pouvant atteindre 30 torr. De ce fait, l'utilisation d'une pompe primaire n'est pas nécessaire. Cette pression de 30 torr est suffisante pour réinjecter l' ^3He . Ce dispositif est efficace si une température inférieure ou égale à 1,3 K° (température pour laquelle la tension de vapeur (27) d' ^3He est de 28,360 torr) est maintenue dans la boîte d' ^3He par un autre système. L' ^3He réinjecté qui s'est réchauffé dans le circuit à l'ambiante est

thermalisé dans le bain d' ^4He puis dans la boîte d' ^4He avant d'arriver à l'impédance qui le conduit à sa boîte. Par cette installation, nous sommes donc parvenus à garder un certain volume d' ^3He et d' ^4He dans leur boîte respective, et à augmenter ainsi considérablement le temps d'expérimentation puisque la seule contrainte est la quantité d' ^4He dans le bain. En effet, son niveau ne doit jamais être inférieur à celui de l'entrée de l'impédance menant à la boîte d' ^4He . Ceci nous a obligé à changer l'ancien vase d'une contenance de 6 litres et à en modifier sa conception. La contenance du vase a été augmentée par l'addition d'un bourrelet creux périphérique d'un volume de 5 litres. Ainsi le vase peut contenir ≈ 11 l d' ^4He liquide. Et nous avons par ce moyen pu augmenter de 20 heures environ les temps d'expérimentation. De plus, il nous est possible d'ajouter de l' ^4He dans le bain à 4,2 K° sans perturber la température de notre boîte de mélange. C'est ainsi que l'on a pu augmenter le temps d'expérimentation de plusieurs jours.

B - Etapes du refroidissement.

On obtient le refroidissement par étapes successives de l'ambiante à la température de l'azote liquide par conduction au moyen d'un gaz d'échange. On obtient ainsi la température de 77 K°.

Puis on siphonne l' ^4He du bain assurant ainsi la température de 4,2 K°. Le refroidissement des boîtes d' ^4He et d' ^3He et de mélange est assuré par la présence d'un gaz d'échange dans le calorimètre. Au moment du siphonnage on pompe sur la boîte d' ^4He pour la vider et créer une différence de pression entre la boîte et le bain. Puis on cesse le pompage et deux heures après, grâce à l'impédance, la boîte sera remplie d' ^4He liquide à 4,2 K°. A ce stade de l'expérimentation, les trois boîtes sont à 4,2 K°. On pompe alors le gaz d'échange du calorimètre pour assurer l'isolation entre le bain et les boîtes. Puis on pompe sur la boîte d' ^4He ce qui nous permet d'abaisser la température jusqu'à 1,2 K°. A ce moment, l' ^3He qui doit remplir la boîte se condense dans le grand tube de pompage qui y conduit. Les impuretés restent piégées au niveau du bain d' ^4He , évitant ainsi qu'elles obstruent l'impédance d' ^3He . La condensation de l' ^3He a apporté un léger flux de chaleur compensé par l'évaporation d'une certaine quantité d' ^4He dans la boîte.

Après cette opération, la température assurée par la circulation de l' ^4He est de $1,3\text{ K}^\circ$. Ceci nous met ainsi dans les conditions nécessaires pour permettre le bon fonctionnement de la circulation continue de l' ^3He . Cette opération nous permet d'obtenir la température de $0,4\text{ K}^\circ$. Le refroidissement de la boîte de mélange est assuré par un simple contact thermique. Nous avons installé une pièce de cuivre (Bloc) entre les boîtes d' ^3He et de mélange (figure VI). Cette pièce a une double utilité, d'une part, elle assure le contact thermique, et d'autre part, comme nous le verrons plus tard, elle permet de stabiliser la température de la boîte de mélange.

Par le biais de cette nouvelle technique cryogénique, nous pouvons compenser un flux de chaleur de l'ordre de $300\ \mu\text{W}$ à $0,8\text{ K}^\circ$, atteindre une température de $0,45\text{ K}^\circ$ dans la boîte de mélange et conserver cette température stable pendant une durée de plusieurs jours.

Après avoir examiné le fonctionnement du système cryogénique, voyons maintenant le problème posé par la boîte à mélange.

2 - BOITE A MELANGE

Elle répond à des normes très précises. Nous allons les exposer et expliquer pourquoi nous avons été amenés à les choisir.

En collaboration avec A. Briggs et sur les conseils du Professeur H. Meyer nous avons réalisé une boîte de mélange (fig. VII) qui nous permet :

- de mesurer la tension de vapeur
- d'effectuer des mesures dans le régime statique c'est-à-dire non convectif
- d'éliminer le problème du couplage entre les deux capacités

a) Mesure de la tension de vapeur :

Nous avons monté un tube de $0,3\text{ cm}$ de diamètre entre la boîte et l'ambiante. Celui-ci est en bon contact thermique avec la boîte d' ^4He et dans le bain à $4,2\text{ K}^\circ$.

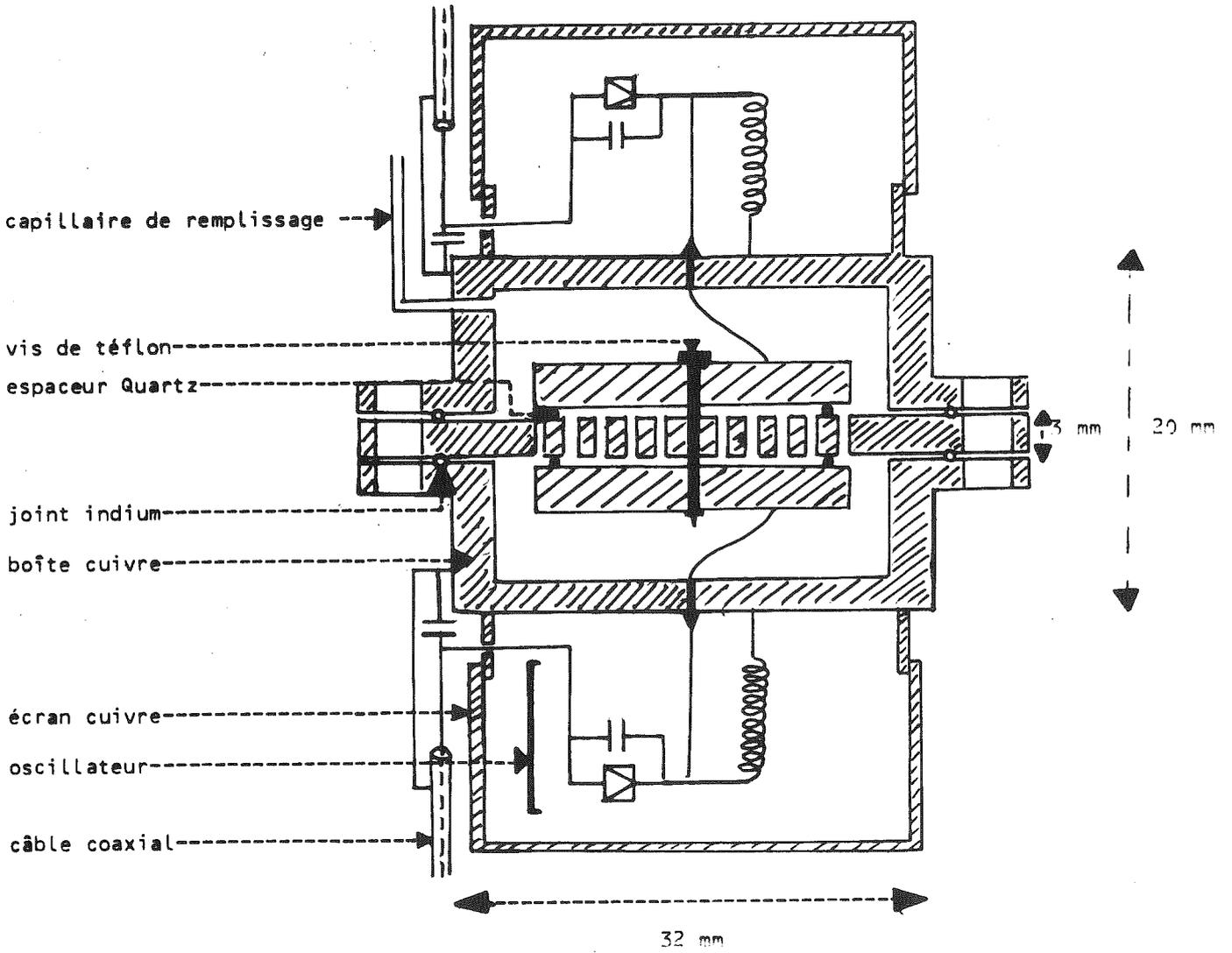


Figure VII : BOITE A MELANGE

L'effet thermo-moléculaire relié à la capillarité est négligeable (28) dans la zone comprise entre 1,2 K° et 0,85 K°. Etant donné que le volume disponible de cette boîte est de 13 cm³ l'effet de capillarité du tube est négligeable par rapport au volume de la boîte. Nous présenterons l'appareillage extérieur qui permet de mesurer la tension de la vapeur au § IV.

b) Conditions nécessaires pour effectuer des mesures dans la zone linéaire :

Dans le mélange d'⁴He et de l'³He liquide, comme dans n'importe quel mélange binaire, le critère de convection est donné par le nombre de Rayleigh R. (22) :

$$R = \gamma \frac{K_T}{T} \frac{\rho g d^4}{MD} (T_{\text{bas}} - T_{\text{haut}}) \quad \text{Il y a instabilité quand } R > 720.$$

M et γ sont respectivement la viscosité et le coefficient de dilatation massique du mélange, d est la distance entre les limites froide et chaude du liquide, g l'accélération de la pesanteur. D le coefficient de diffusion, K_T la thermodiffusion et ρ la densité du mélange.

Pour éviter la convection, il nous faut donc réduire au maximum tout gradient de température parasite. La suppression de ce gradient de température nous est d'autant plus nécessaire que cela permet non seulement d'être dans une zone linéaire, mais aussi de supprimer la présence d'un gradient parasite de concentration. Toujours en tenant compte du nombre de Rayleigh, il nous faut d'autre part diminuer la distance entre les deux capacités.

Cependant, comme le gradient de concentration que l'on mesure n'est que de l'ordre de 10⁻⁵ mole/cm, il ne faut pas trop diminuer cette distance. Ceci nous amène donc à choisir une distance de 3 mm et à fabriquer une boîte à mélange en cuivre pour réduire au maximum le gradient de température.

c) Capacités de mesure :

Pour éliminer le couplage entre les deux capacités, nous avons monté une plaquette centrale à la masse, constituant l'armature commune des deux capacités (figure VII). Nous avons éloigné au maximum les autres armatures des parois de la boîte. Cette plaquette centrale, si elle est nécessaire pour éviter le couplage, doit être malgré tout prévue pour permettre au liquide de passer dans la partie inférieure de la boîte à mélange. Nous avons donc dû la prévoir percée de trous. Ils sont de 1 mm de diamètre, espacés entre eux de 2,5 mm, suivant des cercles concentriques. Le diamètre de ces trous est relativement petit par rapport à l'épaisseur de la plaquette qui est de 3 mm. Ainsi, le couplage parasite entre les deux armatures reste négligeable. D'autre part, l'utilité de ces trous est double car lorsqu'ils sont pleins de liquide, ils homogénéisent la température.

Les armatures qui sont de part et d'autre de la plaquette centrale sont de cuivre, de 2,6 mm de diamètre et de 2,5 mm d'épaisseur. Les surfaces en regard des deux capacités sont de l'ordre de 5,3 cm². Elles sont dorées et isolées électriquement par des espaceurs en fil de quartz de 100 μ de diamètre, posés en forme de triangle. Nous avons serré les deux armatures à l'aide d'une vis en téflon qui les traverse en leur centre. Les fils partant de chaque armature sortent de part et d'autre de la boîte, à travers des perles qui assurent leur isolation électrique. Des joints d'indium glissés dans les gorges des deux parties de la boîte permettent après serrage d'obtenir une étanchéité parfaite.

3 - THERMOMETRIE ET ESTIMATION DU GRADIENT DE TEMPERATURE

La température du mélange est mesurée à l'aide d'une résistance de germanium et d'une résistance de silicium. Ces deux résistances sont fixées en bon contact thermique avec la boîte à mélange. L'une est placée en haut de la boîte, l'autre en bas. Elles sont mesurées au moyen d'un pont de Wheatstone à 3 fils, alimenté en courant alternatif à 200 Hz. Ces résistances sont étalonnées sur place au début et à la

fin de la série d'expériences en mesurant la tension de vapeur d' ^3He à l'aide d'un baratron, type 77H 30 ; c'est-à-dire qu'avant de commencer la mesure sur le mélange, on a rempli notre boîte de mélange d' ^3He et on a mesuré la tension de la vapeur ⁽²⁷⁾, et ainsi nous avons évité toutes sources d'erreurs liées au montage des thermomètres. La précision sur la mesure de pression de vapeur est de l'ordre de $5 \cdot 10^{-3}$ mm de mercure. Ceci nous permet d'estimer nos températures ⁽²⁷⁾ ; à titre d'exemple, aux températures de 1,14 K et 0,8 K, les erreurs correspondantes sont respectivement de 0,5 mK et 1,2 mK. Etant donné que la sensibilité de notre thermomètre est de l'ordre de 10^4 à 10^5 Ω/K dans les gammes de températures qui nous intéressent (1,2 et 0,6 K) et que le pont, pour une tension de mesure de 1 mV, est sensible à une variation de 0,1 Ω on peut toujours détecter confortablement une variation de 1/100 mK et on peut détecter dans les meilleures conditions 10^{-3} mK. Pour tester l'exactitude de l'étalonnage obtenu à partir des mesures sur le bulbe d'Hélium 3 , nous avons effectué un contrôle à l'aide des références de température (type SR.M. 167) ⁽²⁹⁾.

Celles-ci sont constituées par des échantillons de métaux dont la température de transition supraconductrice est bien connue à champ magnétique nul.

Le repérage de ces transitions se fait à l'aide d'un pont d'inductance mutuelle.

Par ailleurs, nous savons qu'il existe des zones linéaires ⁽²⁹⁾ reliant la température de transition au champ magnétique avec les coefficients suivants :

| Aluminium | Zinc | Cadmium | |
|-----------|-------|---------|------------------------------|
| 5.6 | 8.6 | 10.6 | mK°/G |
| 1.1746 | 0.844 | 0.515 | T de transition à champ nul. |

Il nous faut donc diminuer le champ magnétique environnant notre référence de température. Ce champ est dû à la fois au champ magnétique terrestre, et à un champ produit par les matériaux ferro-magnétiques du montage extérieur. Il est de l'ordre de 1 G à l'ambiante. Pour le diminuer, et par mesure de précaution supplémentaire, puisque nous

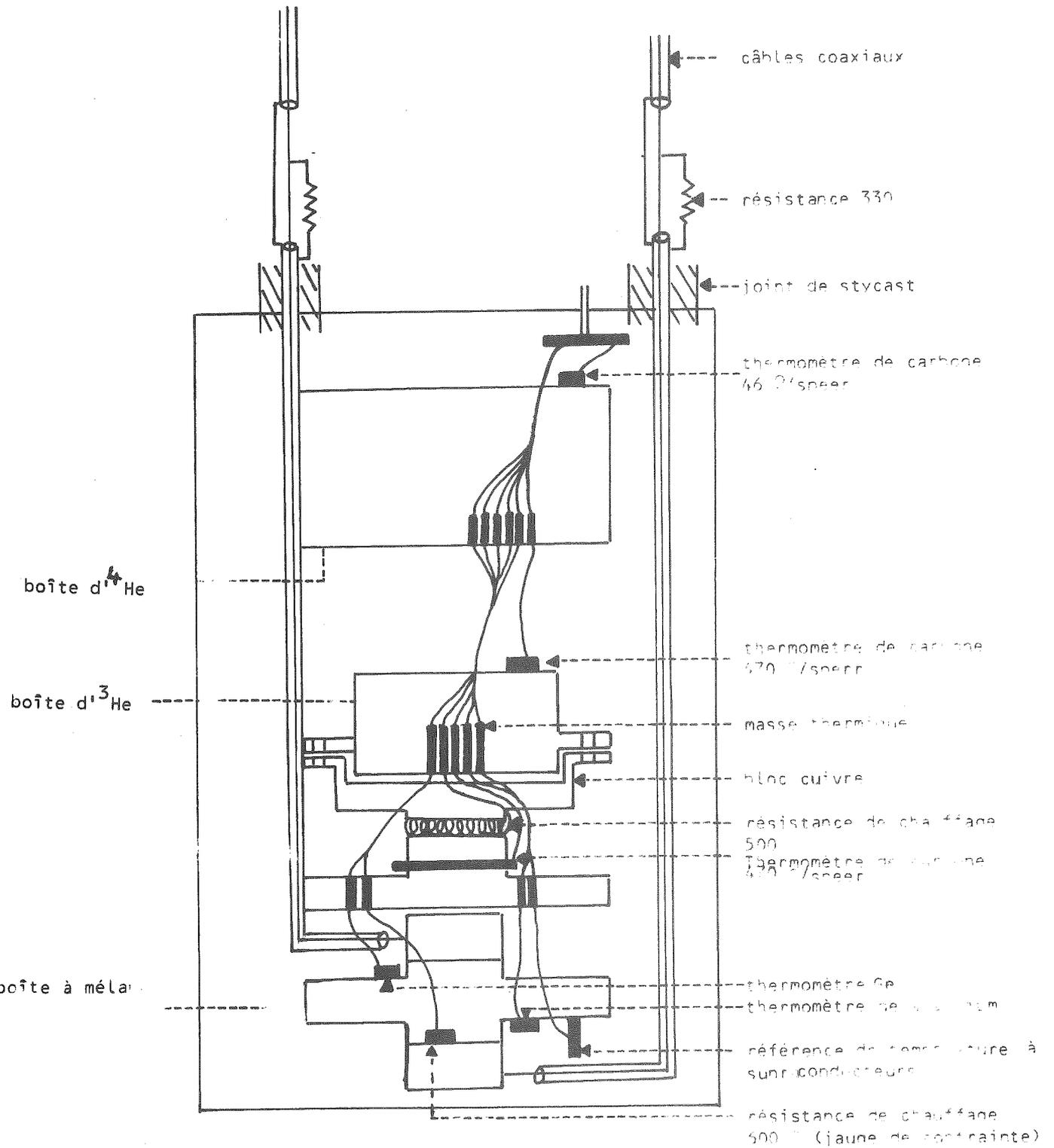


Figure VIII : SCHEMA DE THERMOMETRIE DANS LE CALORIMETRE

ignorons son comportement à basse température, nous avons monté un écran en mumétal que nous avons placé dans le bain d'azote liquide, car il perd son efficacité à la température de l'hélium liquide. Deux autres écrans sont placés directement au niveau des références de température. Celui qui est à l'extérieur est en plomb, celui qui est à l'intérieur est en conetic ⁽³⁰⁾. Le champ estimé au niveau de notre boîte est inférieur à 1/100 G ce qui nous assure de l'exactitude des mesures prises avec ces références.

La reproductibilité de ces références de température est de l'ordre de ⁽²⁹⁾ 2/10 mK°. Ces références de température ont une double utilité, elle nous permettent d'être assuré de l'exactitude de notre étalonnage et d'avoir une estimation de la reproductibilité de notre thermomètre. Tout concorde à 1,5 mK° près ce qui est la limite d'incertitude sur la température absolue.

D'autre part, nous avons monté un régulateur pour stabiliser la température de la boîte à mélange. Ce régulateur est constitué par un pont de Wheatstone du même type que le précédent suivi d'un étage de régulation. La sonde de température (résistance de carbone Speer 470 Ω) et la résistance de chauffage (fil de Constantan de 500 Ω) sont placées sur le bloc de cuivre (figure VIII) qui est situé entre la boîte d'³He et la boîte à mélange. Ceci nous permet de stabiliser la température de ce bloc et par conséquent celle de la boîte à mélange à 1/100 mK près pendant deux heures.

Une deuxième résistance de chauffage de 600 Ω (jauge de contrainte) est collée sur la boîte de mélange. Elle nous permet de mesurer le flux de chaleur permanent dégagé par les oscillateurs et d'évaluer le gradient maximum de température pouvant exister dans le Cuivre de la boîte à mélange. Nous avons opéré de la manière suivante : nous avons stabilisé la température de la boîte à mélange à 0,8 K° puis nous avons coupé l'alimentation des oscillateurs et recherché la puissance qu'il fallait injecter dans la résistance de 600 Ω pour que les conditions de régulation restent inchangées.

Ainsi, on a trouvé que ce flux est d'environ * 2 μ W.
D'autre part, nous avons pris une barre du même cuivre que celui de la boîte à mélange, de 5 cm de longueur et de 1 cm de diamètre, et nous avons mesuré sa conductibilité thermique. Nous avons trouvé que ce cuivre est d'une qualité moyenne. $K = 1,6 T W/cm$ (K est la conductibilité thermique, T la température). Cette loi est valable dans la gamme 1,2 K° et 0,6 K°. Etant donné que nos oscillateurs sont montés d'une manière identique, le flux différentiel maximal est inférieur à 1 μ W. Compte tenu de toutes ces données, le gradient de température est inférieur à 10^{-6} K/cm, ce qui est confirmé expérimentalement en étalonnant les thermomètres silicium et germanium, l'un par rapport à l'autre, tout d'abord en remplissant la boîte de mélange avec de l'⁴He en absence de flux de chaleur (c'est-à-dire que les oscillateurs sont arrêtés), puis en les remettant en fonctionnement après avoir vidé la boîte de mélange. Nous avons pu ainsi affirmer que le gradient de température dans la cuivre est inférieur à 10^{-6} K/cm.

4 - OSCILLATEURS DE MESURE

Les deux capacités de mesure qui se trouvent dans la boîte à mélange forment un des éléments des deux oscillateurs séparés identiques, à diode tunnel (BD5 General Electric).

La recherche d'un oscillateur très stable, reproductible qui fonctionne à 12 MHz en évitant les flux de chaleur provenant d'une part des courants induits à haute fréquence et d'autre part, de la conduction thermique des câbles coaxiaux nous a conduit à construire le circuit représenté figure X, en prenant les précautions suivantes.

* On peut vérifier l'ordre de grandeur du flux de chaleur dissipé par un diode tunnel B D5 d'après sa caractéristique à 4,2 K° (voir figure IX). Le fonctionnement se fait à $V = 75$ mV et $i = 17$ μ A donc $W = 1,4$ μ W.

Figure IX

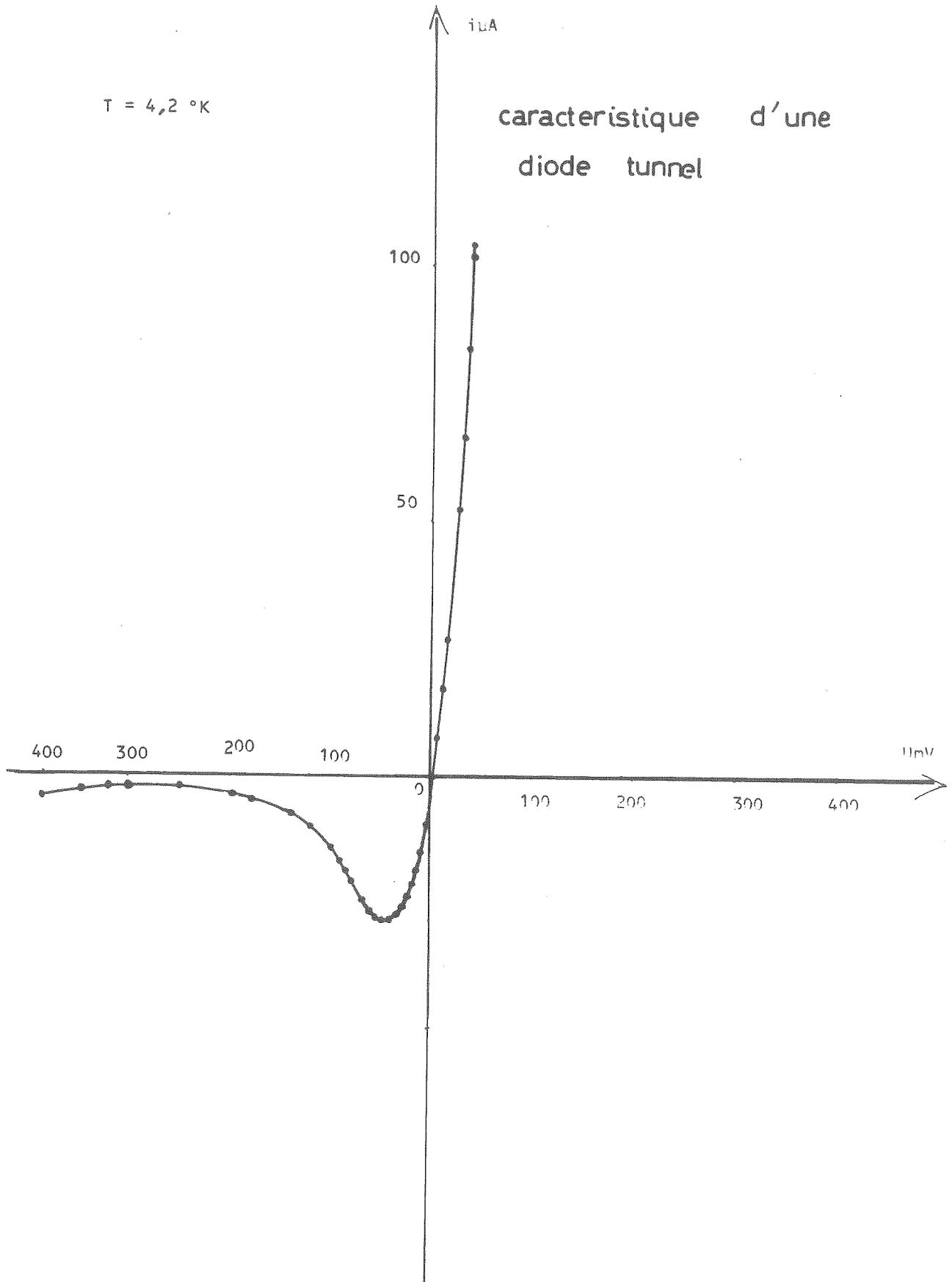
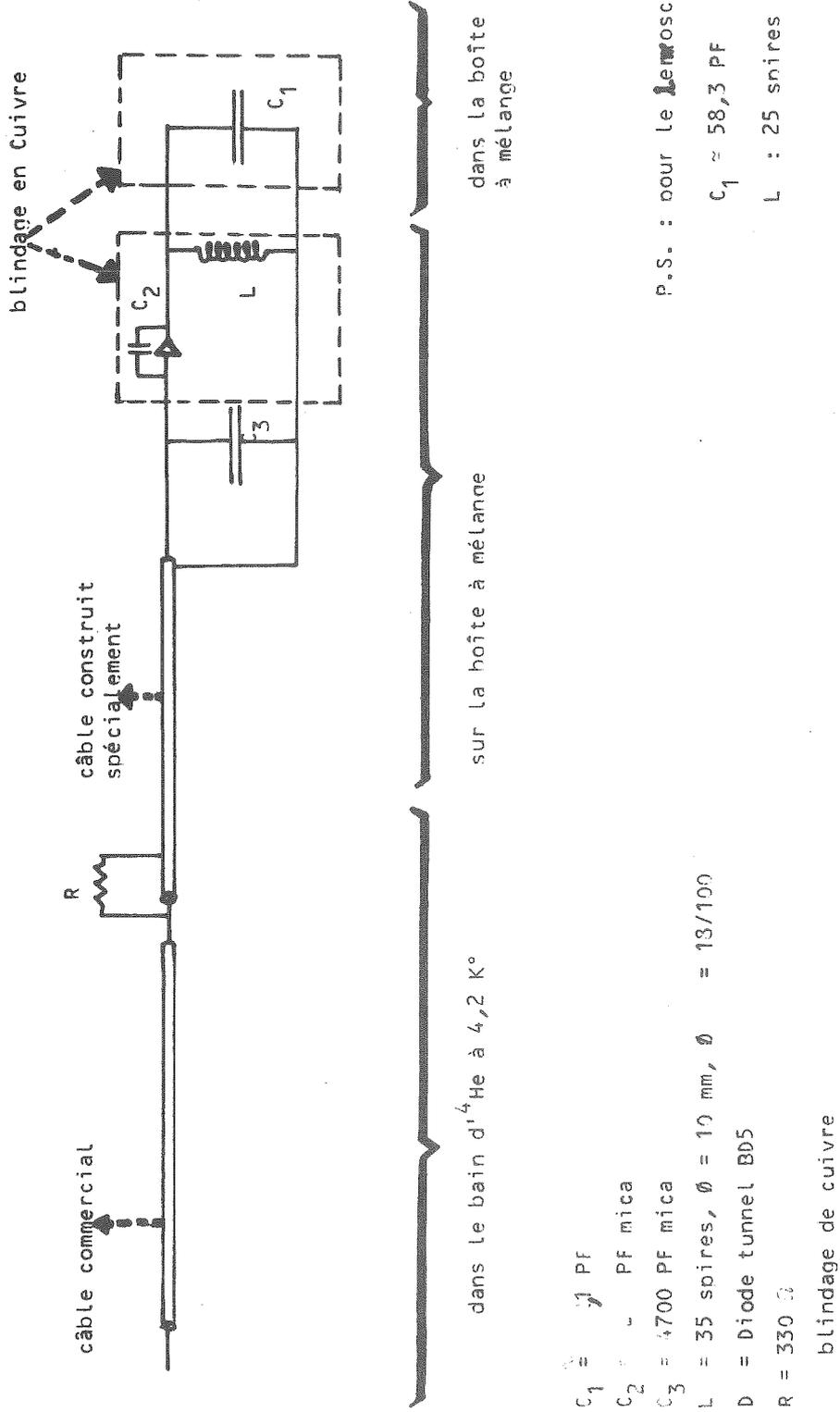


Figure X : circuit d'un oscillateur



A - Précautions générales.

Tout d'abord, il ne faut pas qu'il y ait de couplages parasites entre les oscillateurs sinon il se produit des battements qui entraînent des instabilités sur les mesures de fréquence. Pour cette raison et du fait que les câbles coaxiaux de liaison à la boîte à mélange ont des pertes élevées, nous avons dû éliminer toute boucle de masse entre leur blindage en les isolant électriquement du cryostat. Ils ne sont mis à la masse qu'en un seul point sur la boîte à mélange.

D'autre part, nous avons réduit au maximum la longueur du fil de liaison entre chaque armature et le circuit de l'oscillateur correspondant. De ce fait la capacité parasite du fil de liaison se trouve réduite. Si cette liaison est trop longue, la fréquence des oscillateurs n'est pas stable, mais de plus, il se peut qu'il n'y ait pas d'oscillations. Ceci nous a amené à placer les oscillateurs directement sur la boîte à mélange.

Par ailleurs, toutes vibrations mécaniques des éléments des oscillateurs provoquent une instabilité de la fréquence. Pour les éviter, nous avons fixé les éléments de manière à réduire au maximum ces vibrations.

Malgré ces précautions des couplages capacitifs parasites avec l'extérieur existent ainsi que des couplages entre ces deux oscillateurs. Pour les supprimer nous avons blindé séparément les deux oscillateurs (voir figure VII).

Une contraction des éléments de l'oscillateur amenée par une variation de température induit une variation de la fréquence de résonance. Donc, un mauvais contact thermique introduit une non-reproductibilité de la fréquence lors d'un cyclage en température. Ainsi, il est nécessaire d'assurer un parfait contact thermique.

Etant donné que la dilatation existe inévitablement, ceci nous a amené à choisir lorsque cela était possible, des matériaux ayant de faibles coefficients de dilatation, principalement pour les espaceurs de la capacité de mesure. Les capacités au mica qui sont les plus

robustes à basse température ont un coefficient de température relativement faible à basse température. On a fait une mesure de la valeur d'une capacité de 22 pF, en utilisant un pont capacitif (voir tableau 1).

| TK° | C.PF |
|------|---------|
| 1.73 | 21.8574 |
| 1.75 | 21.8574 |
| 1.8 | 21.8574 |
| 1.9 | 21.8574 |
| 2.18 | 21.8575 |
| 2.36 | 21.8578 |
| 2.76 | 21.8579 |
| 4.2 | 21.8579 |
| 77 | 21.8968 |
| 293 | 22.0154 |

TABLEAU 1

VARIATION D'UNE CAPACITE AU MICA DE 22 pF EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

Les selfs sont constituées par du fil de cuivre bobiné et collé à la cyanolite sur des cylindres en fibre de verre-époxy. Ce matériau a été choisi pour son coefficient de dilatation qui est légèrement inférieur à celui du cuivre. De ce fait, les spires serrent fortement le cylindre à basse température et ne peuvent vibrer. Ces différentes mesures que nous avons prises n'éliminent pas complètement la variation de la fréquence de résonance en fonction de la température mais cette variation est reproductible au cours d'une même manipulation.

Figure XI a : VARIATION DE LA FREQUENCE A VIDE EN FONCTION DU COURANT
OSCILLATEUR DU HAUT

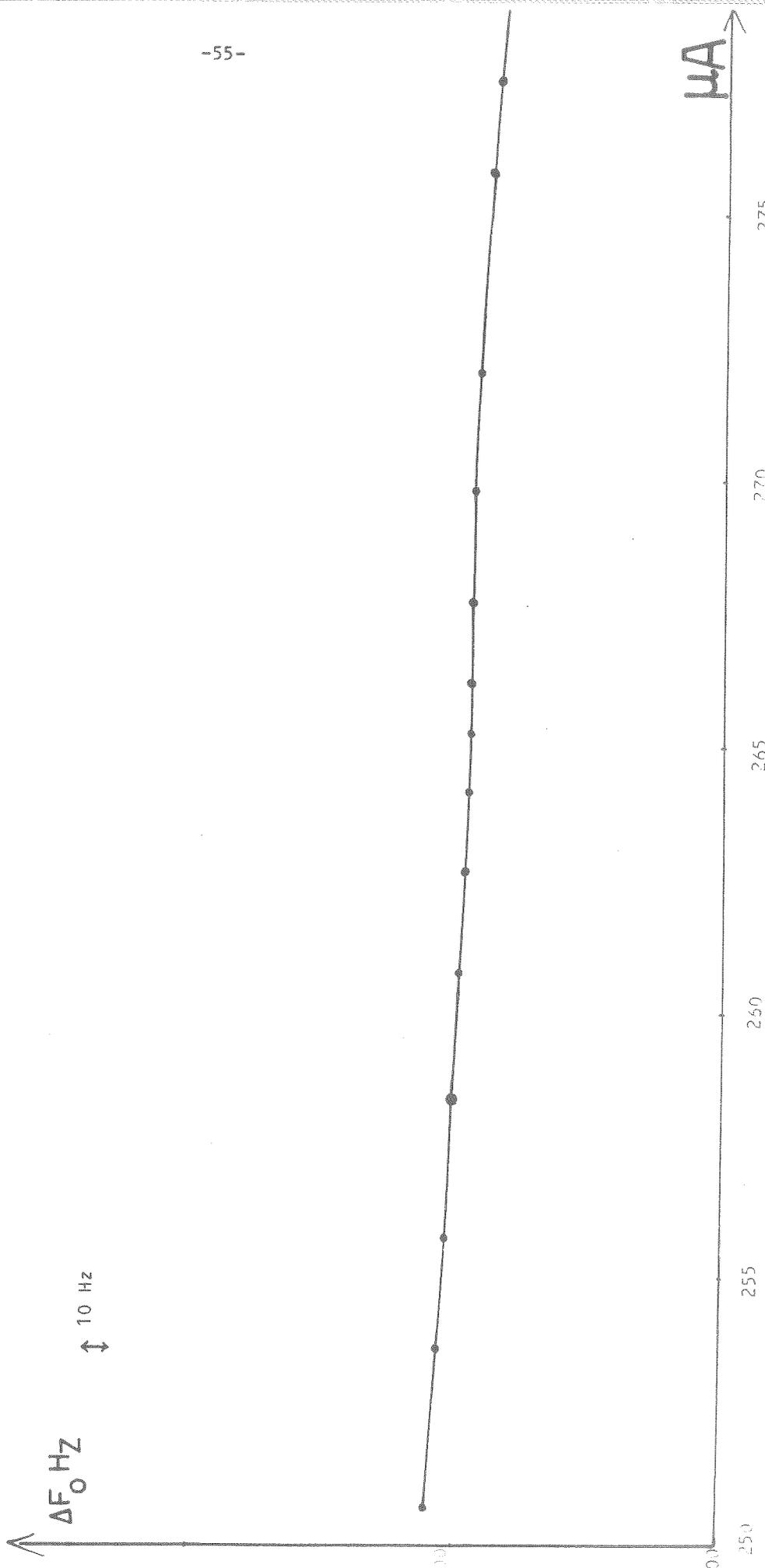
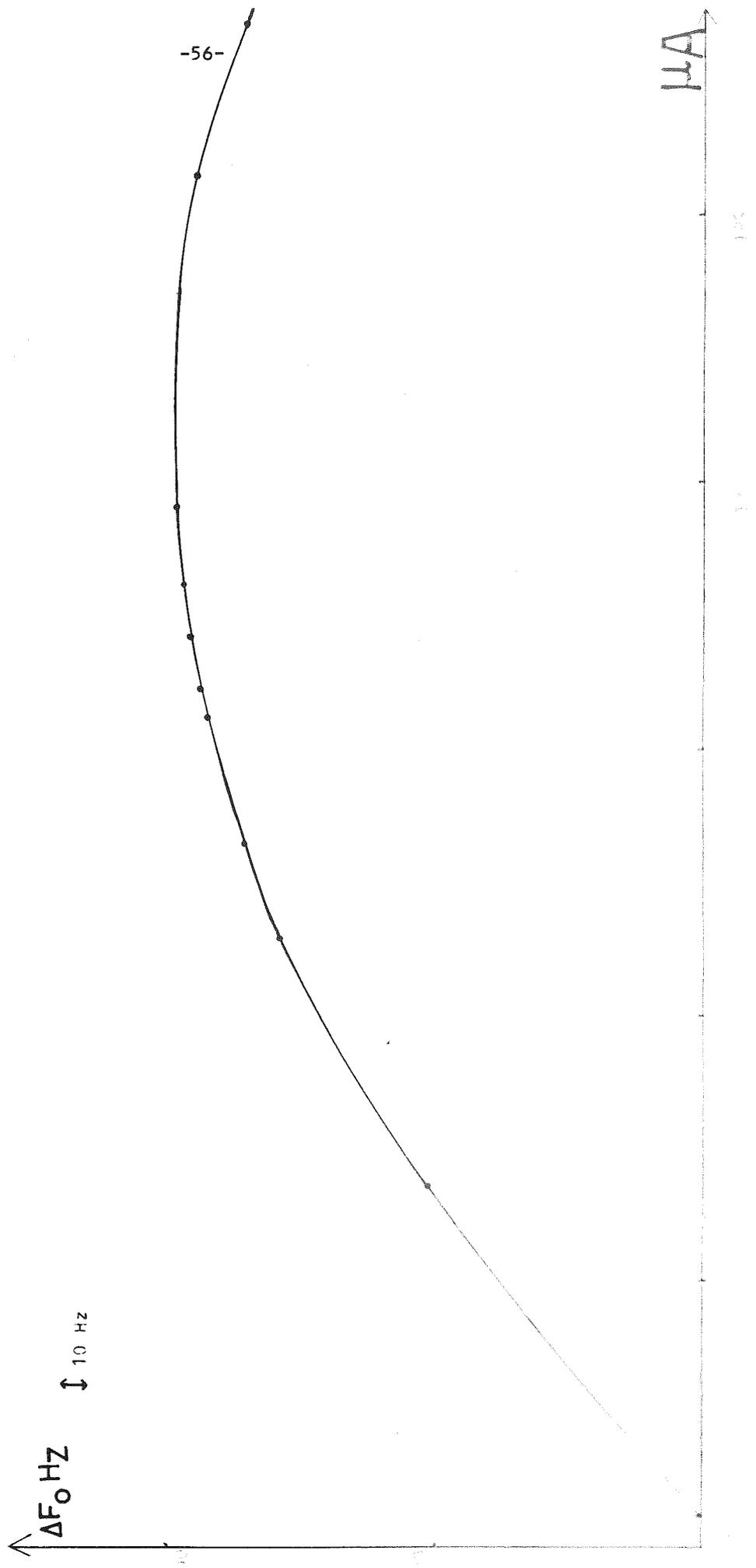


Figure XI LA FREQUENCE A VIDE EN FONCTION DU COURANT

OSCILLATEUR DU BAS



Après un cyclage à la température ambiante des phénomènes irréversibles sur les composantes de l'oscillateur réduisent la reproductibilité à des valeurs de l'ordre de 10^{-5} , c'est-à-dire que la fréquence de résonance en l'absence de tout liquide varie légèrement d'une manipulation à la suivante. Toutefois, on peut obtenir la courbe de variation de la fréquence en fonction de la température par un simple facteur multiplicatif.

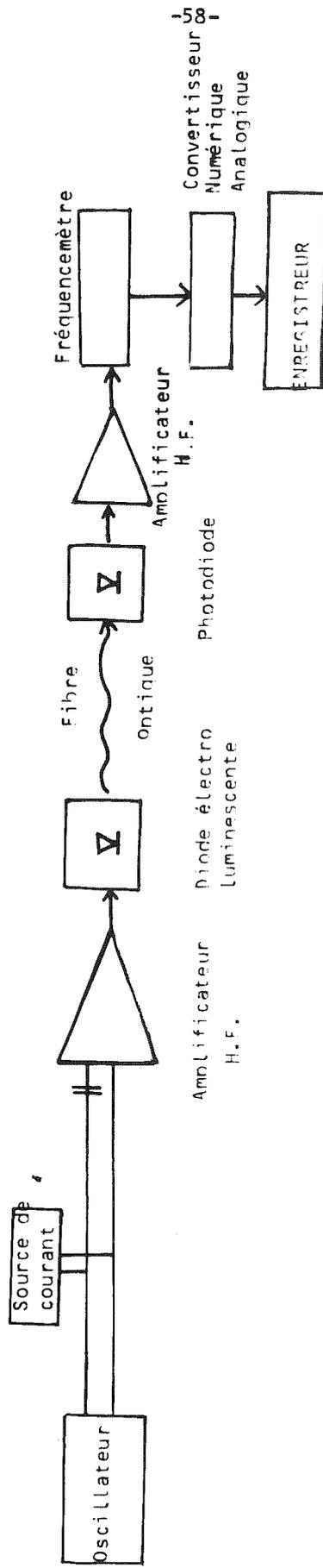
Etant donné que la fréquence de résonance varie avec le courant d'alimentation des oscillateurs qui est réglable (Fig. XI a,b), d'autres mesures doivent encore être prises pour réduire les perturbations de la fréquence d'oscillation dues aux fluctuations de ce courant. Nous avons résolu ce problème, d'une part, en stabilisant le courant, d'autre part, en choisissant la fréquence de résonance correspondant au minimum de la dérivée de la courbe de variation de la fréquence, en fonction du courant. Dans ces conditions, il suffit que la stabilité du courant soit meilleure que 0,5% pour que la fréquence ne varie pas de plus de 1 Hz.

La stabilité de fréquence est obtenue au minimum à 1 Hz près. Elle est atteinte lorsque la température est stable au moins à 0,3 mK. On peut garder cette stabilité pendant plusieurs heures en respectant cette condition.

B - Câbles de liaison.

Nous avons monté des câbles coaxiaux commerciaux rigides, d'impédance 50Ω entre l'ambiante et les bains d' ^4He . Ils sont bien fixés et en bon contact thermique avec le liquide. Ces câbles ont l'inconvénient de bien conduire la chaleur à cause d'une couche de cuivre déposée sur le fil central, aussi pour les portions de câbles situées entre le bain et la boîte à mélange, nous avons fabriqué des câbles à faible conductance thermique en conservant l'impédance caractéristique de 50Ω . Ils sont constitués par un tube de cuivre nickel, à l'intérieur duquel est introduit un fil supraconducteur (Nb-Ti) isolé au vernis et collé à la cyanolite pour assurer le contact thermique.

Figure VII : SCHEMA DU PRINCIPE DE MESURE DE FREQUENCE



Nous signalons que ce type de câble est utilisé pour la première fois. La continuité électrique du câble est assurée entre les deux portions tout en respectant l'isolation électrique du blindage. Le contact thermique est assuré à plusieurs niveaux dans le bain, sur la boîte d' ^4He et sur le bloc de cuivre (figure VIII). Par ailleurs, dans un premier montage où les sorties des amplificateurs haute fréquence (H.F.) étaient reliées directement aux fréquencesmètres, nous avons constaté qu'un important flux de chaleur était produit par des courants parasites circulant dans le blindage des câbles coaxiaux au niveau de la portion située entre la boîte de mélange et le bain. Ces courants provenaient d'une part du couplage capacitif parasite des fréquencesmètres avec le secteur et d'autre part, du rayonnement électromagnétique capté par les câbles de liaison. Ceux-ci se comportent comme des antennes. Avec l'aide du Service Electronique, nous avons radicalement éliminé ce problème en transmettant l'information au moyen de fibres optiques (fig. XII). Une diode électroluminescente branchée à la sortie de chaque amplificateur (H.F.) émet une lumière modulée à la fréquence que l'on veut mesurer. La lumière produite est injectée dans une fibre optique qui la transporte jusqu'au récepteur. Ce dernier est constitué essentiellement d'une photo-diode et d'un amplificateur sélectif à la sortie duquel on retrouve le même signal haute fréquence.

Cette transmission par fibre optique présente aussi l'avantage d'éliminer tout couplage sortie-entrée des amplificateurs haute-fréquence, ce qui améliore considérablement leur stabilité.

5 - PREPARATION DES MELANGES

A - Mesure de concentration.

Les mélanges sont réalisés à température ambiante en ajoutant des volumes constants d'hélium 4 (V_2) sous une pression égale à celle du mélange. Un échantillon de chaque mélange est analysé au spectrographe de masse au Centre Nucléaire de Grenoble. Les valeurs des concentrations molaires ainsi obtenues sont en accord avec celles

déduites de nos mesures.

D'autres vérifications sur les valeurs de ces concentrations sont faites à partir d'une comparaison entre nos mesures de température obtenues à la séparation de phase et celles de Meyer (tableau 2).

Tableau 2

| MEYER | C.E.N.G. | NOS MESURES | T. Sep. |
|--------|----------|-------------|---------|
| | 0.7165 | 0.7177 | |
| 0.706 | 0.7045 | 0.7046 | 0.828 |
| | 0.694 | 0.6918 | |
| 0.6818 | 0.6827 | 0.6814 | 0.86 |
| 0.673 | 0.6741 | 0.6703 | 0.872 |

2-TABLEAU DE COMPARAISON DES MESURES DE CONCENTRATIONS

B - Détail de la préparation des concentrations (figure XIII).

Nous sommes partis de l'hypothèse que l'hélium₃ et l'hélium₄ sont des gaz parfaits à la température ambiante $PV = NRT$. A partir de cette hypothèse qui est légitime, on a trouvé la concentration :

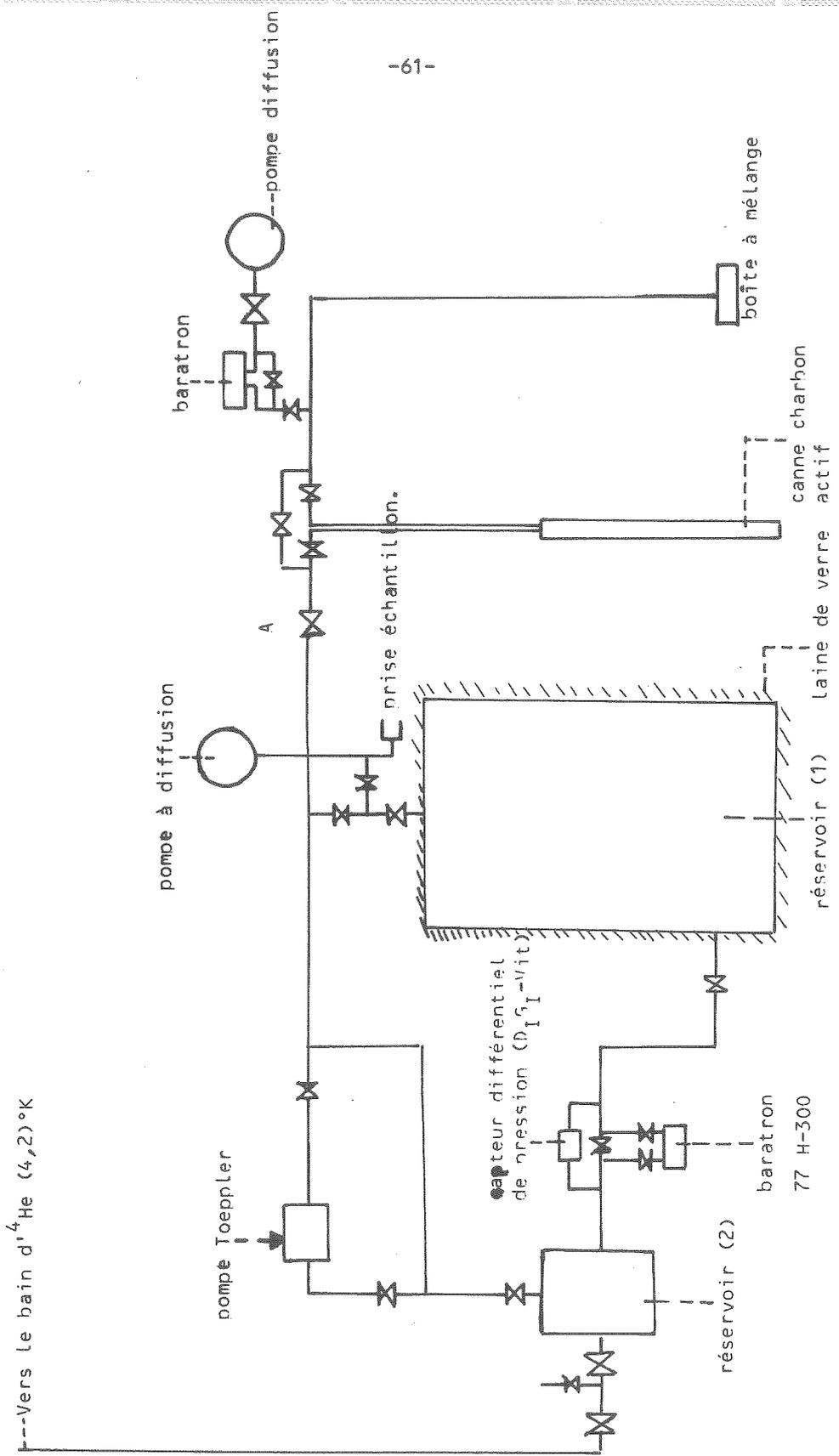
$$X_f = \frac{X_i}{1 + \left(\frac{P_1 V_1}{P_2 V_2} \right)^{-1}}$$

X_i est la concentration initiale.

V_1 et V_2 sont les volumes des réservoirs 1 et 2.

Donc pour connaître X_f il nous faut connaître la concentration initiale, les volumes et les pressions.

Figure XIII : CIRCUIT DU MELANGE



Il est bien plus simple encore de connaître les rapports des volumes et de réaliser l'égalité des pressions, ce qui nous permet de passer d'une préparation à l'autre suivant une série géométrique de raison $\frac{V_1}{V_2}$. Nous avons mesuré le rapport de volume $\frac{V_1}{V_2}$ à l'aide d'un baratron (77H-1000) et nous avons trouvé que

$$\frac{V_1}{V_2} = 53,9 \pm 0,04$$

Cette mesure est faite avec l'⁴He en mettant une certaine pression (700 mm de mercure) dans le réservoir 1 et en vidant l'autre réservoir, puis en prenant la pression finale lorsque le gaz occupe les deux réservoirs.

Toutes les précautions concernant les fluctuations de température à l'ambiante ont été prises. L'égalité de pression est assurée à l'aide de deux jauges de pression différentielle, Digi-rit. Kaman fournissant la différence de pression en mm de mercure. Le baratron (77H-300) assure l'égalité de pression à 10^{-3} près.

Pour la concentration initiale, nous avons mis de l'³He pur à mieux que 1 ppm. Le premier mélange est préparé avec un rapport de volume différent

$$\frac{V_1}{V_2} = 2,542 \pm 0,002$$

puisque nous nous intéressons aux mélanges de concentration avoisinant 0,67 d'³He. L'utilisation de ce dernier rapport de volume permet d'éviter l'erreur due aux nombreuses préparations qu'aurait entraîné le rapport de volume précédent.

L'estimation de l'erreur maximale due aux mesures des rapports de volumes, de l'égalité des pressions, permet de dire que nos concentrations sont connues à $3 \cdot 10^{-3}$ près d'une manipulation à l'autre.

C - Condensation des mélanges.

La condensation des mélanges se fait à une température de

1 K° environ. Le gaz contenu dans les réservoirs et circuits à température ambiante est mis en communication avec les circuits à basse température et la boîte à mélange (figure XIII). Le tube de remplissage est en contact thermique avec la boîte d'⁴He et avec la pièce de cuivre (bloc) reliant les boîtes d'³He et de mélange.

C'est l'évaporation d'une partie de l'hélium ₄ liquide et d'une autre partie de l'³He liquide contenus respectivement dans leur boîte, qui permet d'absorber la chaleur et de liquifier le mélange. Le gaz du mélange contenu dans un réservoir de 13 litres à température ambiante est tout d'abord absorbé dans une canne remplie de charbon actif, sur un volume de 44 cm³. Cette canne est plongée dans une bouteille d'⁴He à 4,2 K° et elle nous permet d'absorber au moins 4 litres de gaz (T.P.N.). Lorsque le gaz a été absorbé, la vanne A (figure XIII) mettant en communication la canne avec le réservoir est fermée. Il suffit alors de réchauffer le gaz contenu dans la canne jusqu'à 60 K° et de la mettre en communication avec les circuits à basse température. Nous pouvons ainsi à partir de 3,4 l de gaz T.P.N., condenser 3,3 cm³ de mélange liquide. Il nous faut répéter cette procédure plusieurs fois pour condenser tout le gaz du mélange nécessaire. Nous avons prévu cette quantité du mélange selon les mesures de Kerr (4).

Le volume minimum étant 33,967 cm³/mole à une concentration de 0,745 et à une température de 0,894 K°, la pression du gaz dans le réservoir du mélange est de l'ordre de 58 cm de mercure à l'ambiante. Ce gaz sera entièrement condensé pour éviter la différence de concentration entre la phase liquide et la phase vapeur du mélange.

CHAPITRE IV

COMPRESSIBILITE OSMOTIQUE ET VOLUME MOLAIRE DES MELANGES

I N T R O D U C T I O N

Nous avons étudié 8 mélanges dont les concentrations molaires d'³He sont voisines de la concentration critique, dans une gamme de températures $0,8 \text{ (K)} < T < 1,2 \text{ (K)}$. Nos mesures de constante diélectrique, qui sont décrites dans la première section de ce chapitre, nous permettent de déterminer le volume molaire de ces mélanges. Ces mesures fournissent un ensemble complet de résultats dans cette gamme de températures. Elles permettent d'évaluer l'excès de volume molaire par rapport au mélange idéal et la localisation du minimum de ce volume molaire en fonction de la concentration.

Dans la seconde section, nous analysons successivement nos mesures de tension de vapeur et de constante diélectrique pour obtenir la compressibilité osmotique. Il apparaît qu'une méthode d'analyse particulière et une évaluation très soignée des effets perturbateurs sont nécessaires pour améliorer la précision sur $\frac{\partial X}{\partial \Delta}$ dans la méthode gravifique. Enfin, nos résultats sont comparés avec ceux d'autres expérimentateurs, notamment au niveau des exposants critiques.

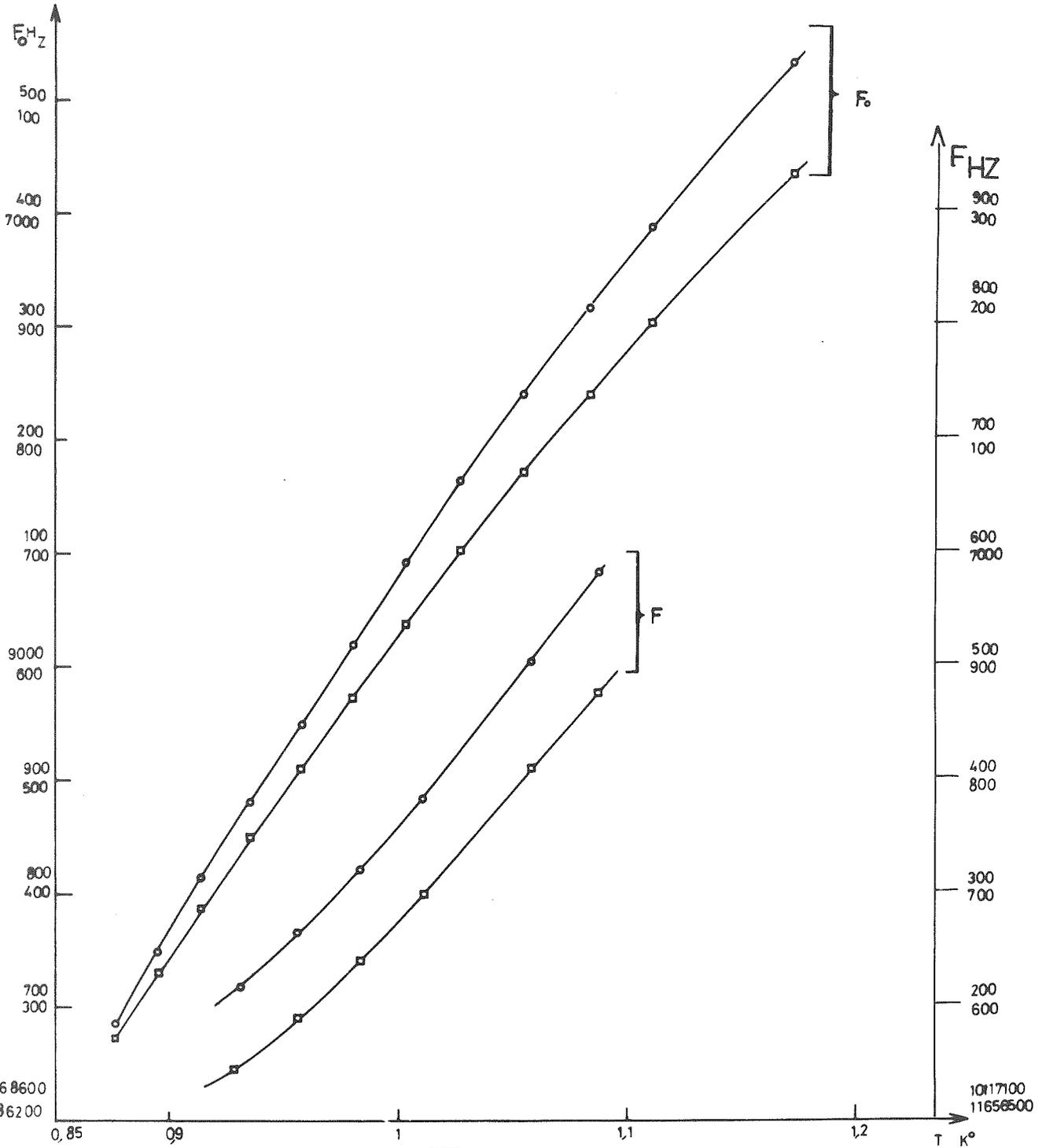


FIGURE XIV a
F EN FONCIÓN DE LA TEMPERATURE

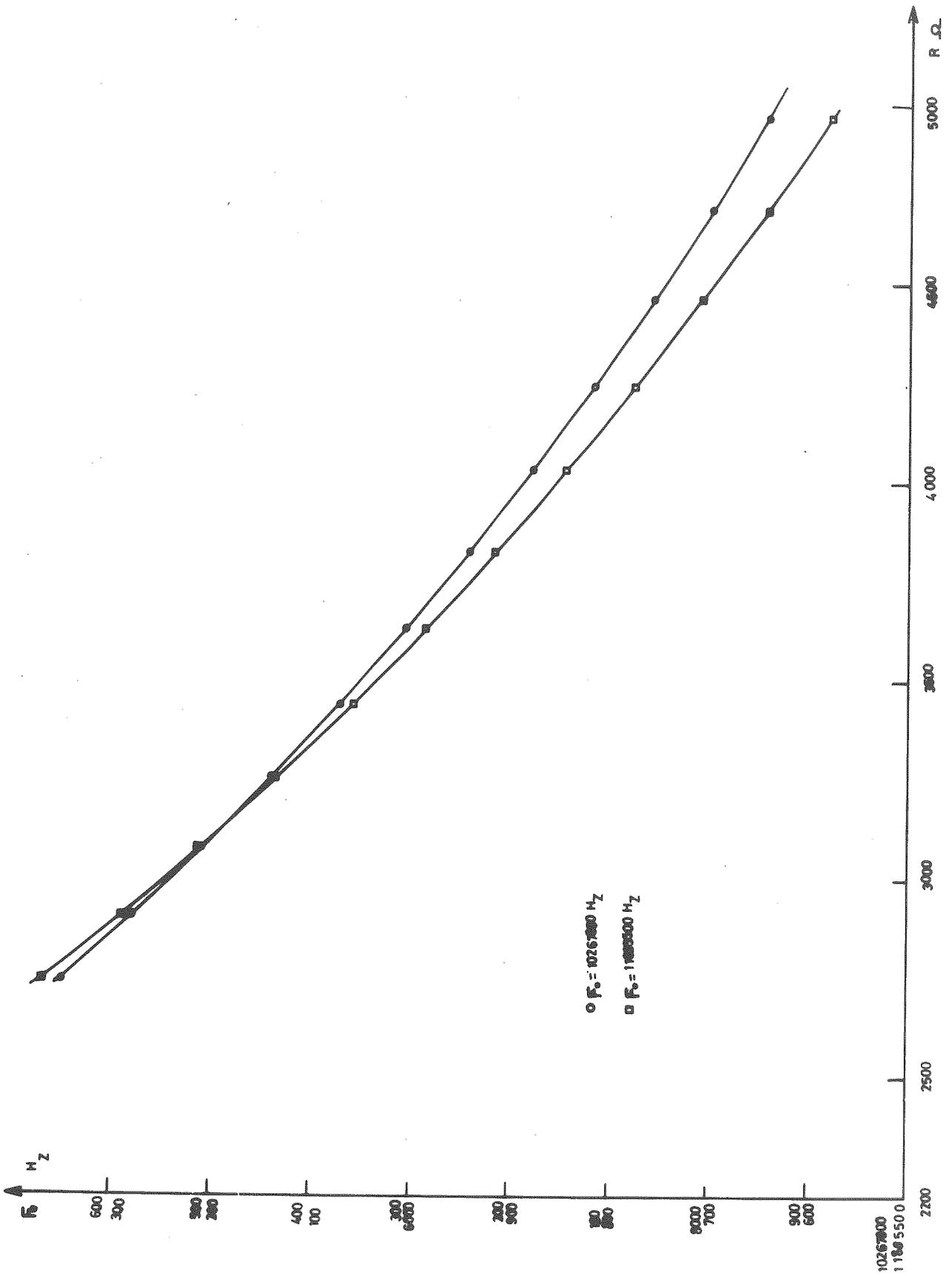


FIGURE 10115

EN FONCTION DE LA RESISTANCE

I - MESURE DE LA CONSTANTE DIELECTRIQUE ET DETERMINATION DU VOLUME MOLAIRES

DES MELANGES

A - Constante diélectrique en fonction de la température et de la concentration.

Dans le précédent chapitre, nous avons obtenu la constante diélectrique en fonction de la fréquence :

$$\epsilon = \left(\frac{F_0}{F} \right)^2 + K^* \left[\left(\frac{F_0}{F} \right)^2 - 1 \right] \quad (II.38)$$

La constante diélectrique ϵ à une température donnée dépend de la fréquence à vide F_0 de la fréquence F en présence du mélange liquide et du paramètre K^* .

Nous avons représenté (fig. XIVa, b) la variation de F_0 avec la température. Une forme analytique a été obtenue pour (F_0) qui décrit cette variation avec la température : $F_0 = A + BT + CT^2$ où A, B, C sont des constantes et T la température. Au cours d'une même manipulation, les valeurs de F_0 sont parfaitement reproductibles et l'incertitude est celle de la mesure à 1 Hz près. Par contre, d'une manipulation à l'autre, c'est-à-dire après une remontée à température ambiante, des variations de la valeur absolue de $F_0 \approx 10^{-4}$ peuvent être observées. Ce résultat est bien connu dans ce type de mesures (32) et provient de modifications des caractéristiques des éléments composant l'oscillateur après un cyclage thermique. Soulignons que ces variations de valeurs absolues en sont pas gênantes puisque dans chaque manipulation ce sont les valeurs relatives de F et F_0 qui doivent être connues. Il faut donc pour chaque expérience et avant l'introduction du mélange liquide faire un étalonnage à vide $F_0(T)$. La constante caractéristique du circuit K^* est préalablement déterminée en introduisant un liquide dont la constante diélectrique est parfaitement connue l' L Fe pur. Celle-ci est obtenue à partir de la relation de Clausius-Mossotti.

$$\frac{\epsilon_4 - 1}{\epsilon_4 + 2} = \frac{4M\alpha_4}{3V_4} \quad (II.39)$$

Le volume molaire V_4 est obtenu à partir des mesures de KERR ⁽³³⁾ tandis que la polarisabilité α_4 est donnée par ABRAHAM et COLL ⁽¹⁰⁾. Les valeurs de K^* ont été déterminées par les 2 circuits oscillants à quatre reprises et en particulier au début et à la fin du cycle de manipulation. L'incertitude relative sur K^* est estimée égale à $\pm 10^{-4}$. Nous avons également vérifié les valeurs de K^* en utilisant cette fois de l'³He liquide et en prenant pour valeurs du volume molaire V_3 , celles de KERR et TAYLOR ⁽¹⁹⁾ et la polarisabilité α_3 donnée par ABRAHAM et COLL ⁽¹⁰⁾.

Enfin, les valeurs de F en présence du mélange à étudier sont mesurées à $\pm 10^{-7}$. Nous pouvons ainsi estimer l'incertitude absolue sur nos mesures de constante diélectrique ϵ à $\pm 10^{-5}$.

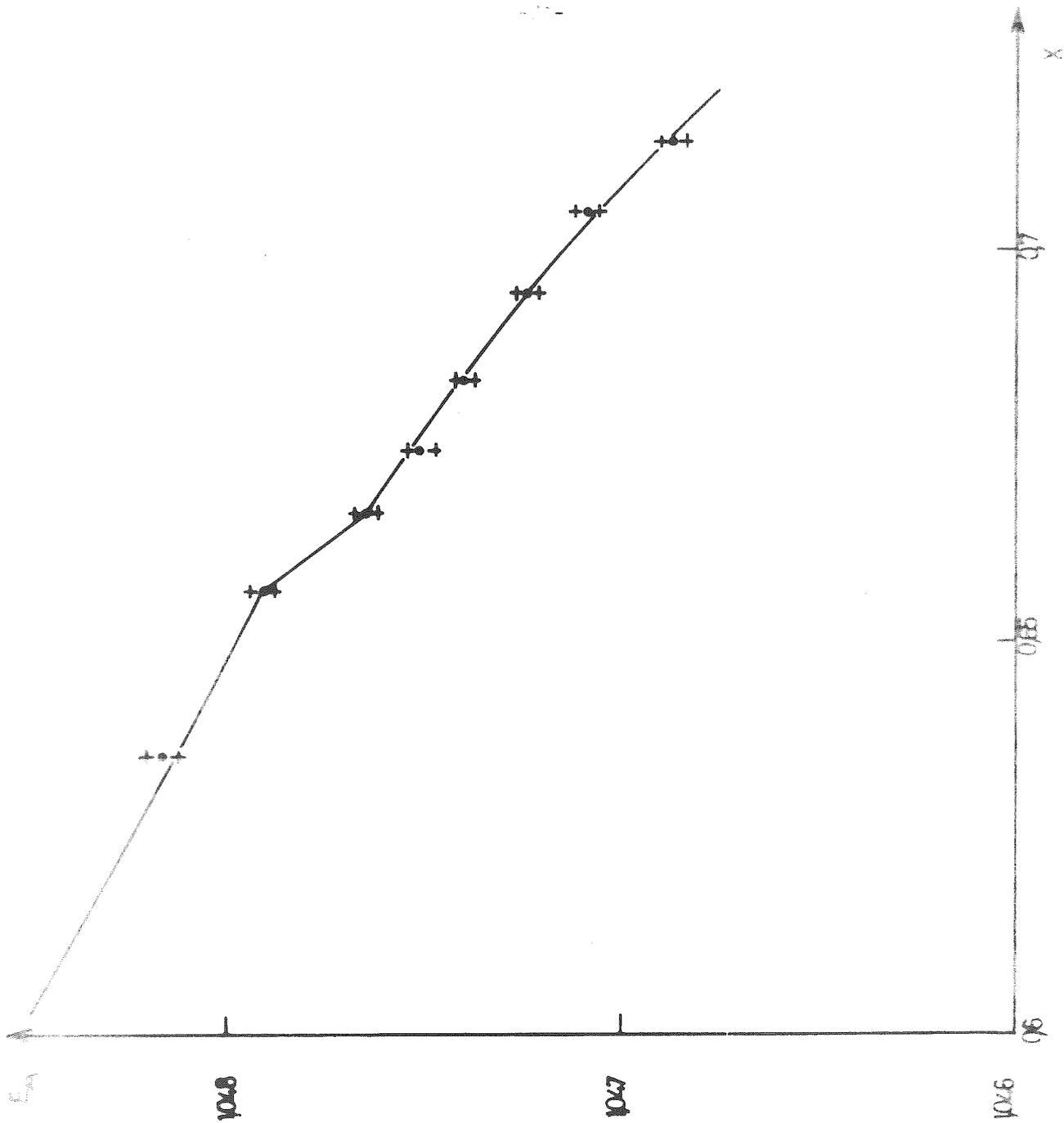
Les résultats obtenus pour des mélanges dont les concentrations sont $0,63 < x < 0,71$, présentés dans le tableau 3 et fig. XV. Sur cette figure XV, on constate que la constante diélectrique du mélange ne suit pas une loi linéaire de type $\epsilon_m = \epsilon_3 x + \epsilon_4 (1 - x)$. Et on observe pour la première fois au voisinage de $x = 0,67$ quelle que soit la température une déviation maximum par rapport à la loi linéaire, accompagnée d'une variation rapide de ϵ (fonction de la concentration).

Les résultats obtenus par KERR ⁽⁴⁾ à plus fortes concentrations $x = 74,5\%$ et à plus basses concentrations $x = 53,3\%$ sont tout à fait cohérents avec nos propres résultats. Nous avons d'autre part représenté fig. (XVI a) la variation de ϵ avec la température pour deux mélanges $x = 0,635$ et $x = 0,7135$. Cette variation qui est de l'ordre de $10^{-4}/K^\circ$ est facilement décelable puisque la précision de nos mesures en ce qui concerne la variation relative est de l'ordre de 10^{-7} . Il apparaît clairement sur la fig. XVI a que la constante diélectrique passe par un maximum en fonction de la température. Ceci correspond à une valeur minimale du volume molaire du mélange (fig. XVI b). La variation du T maximum de constante diélectrique (T minimum du volume molaire) en fonction de la concentration est donnée dans le tableau 4 et figure XVII.

Nous représentons sur cette même figure (XVII) les valeurs données par les formules empiriques de KERR ⁽⁴⁾ pour les variations de T_{max} en fonction de la température.

FIGURE XXV

VALEUR DE LA
CONSTANTE DIELECTRIQUE
EN FONCTION DE LA
CONCENTRATION



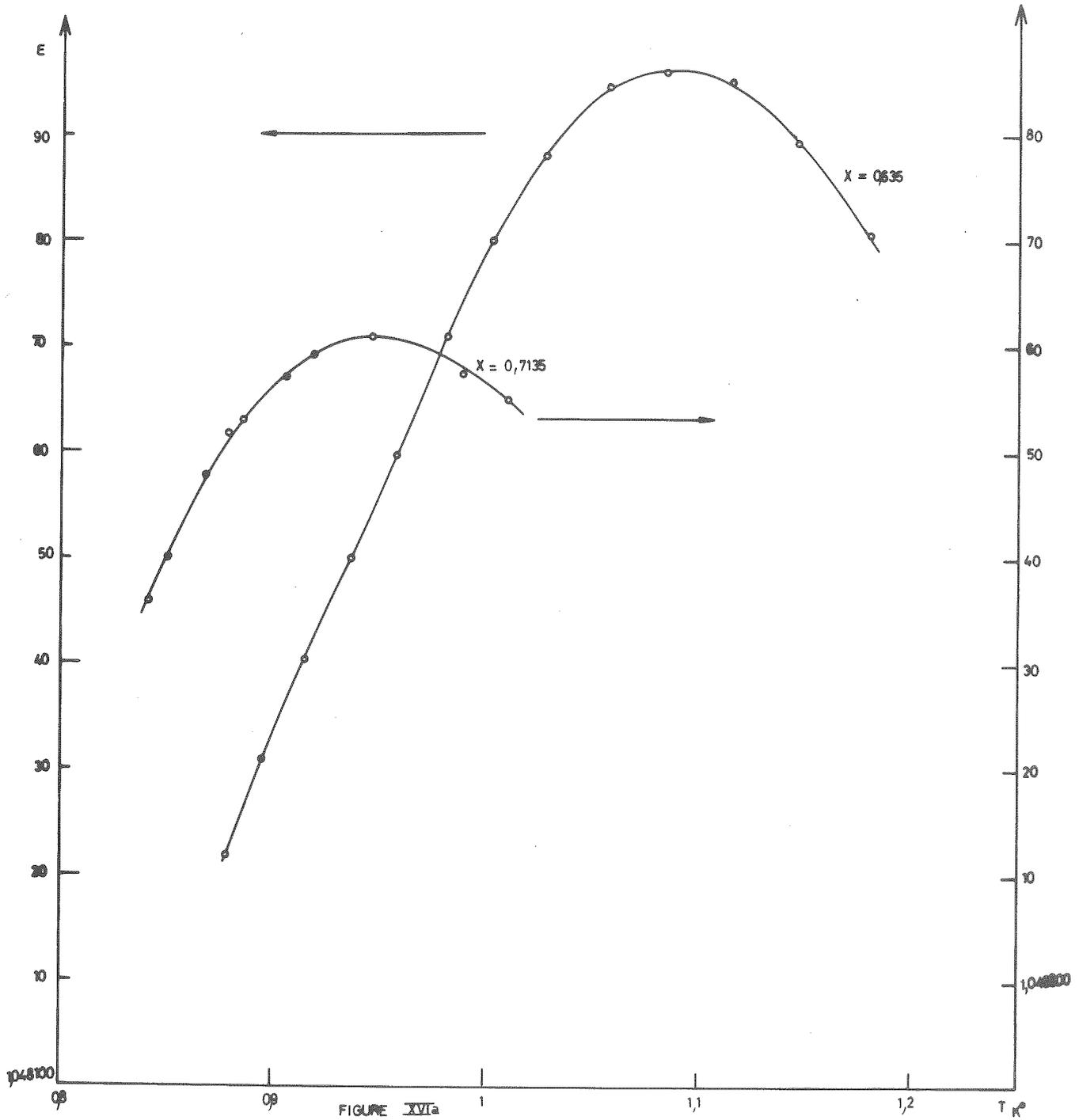


FIGURE XVIa
VARIATION DE E EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

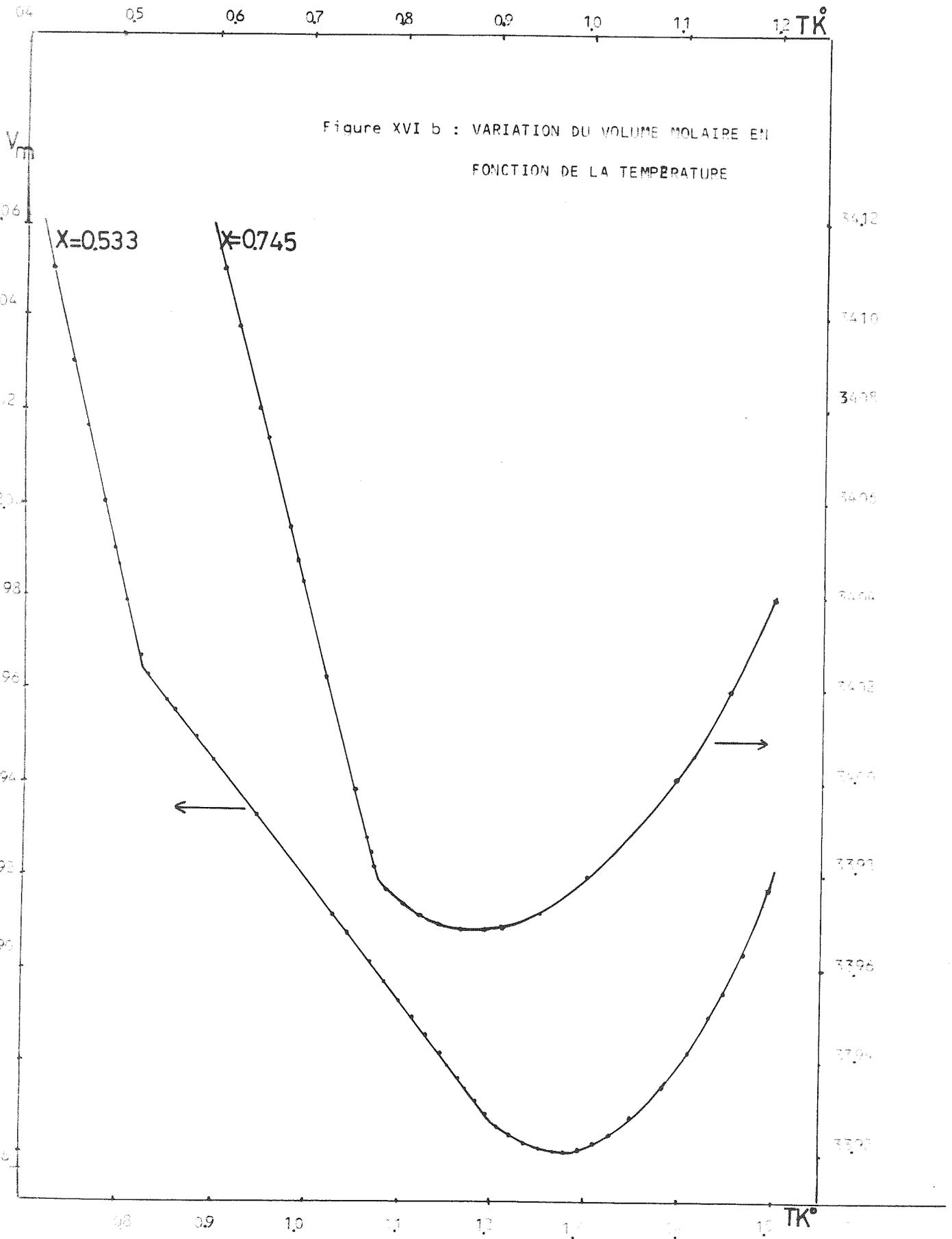
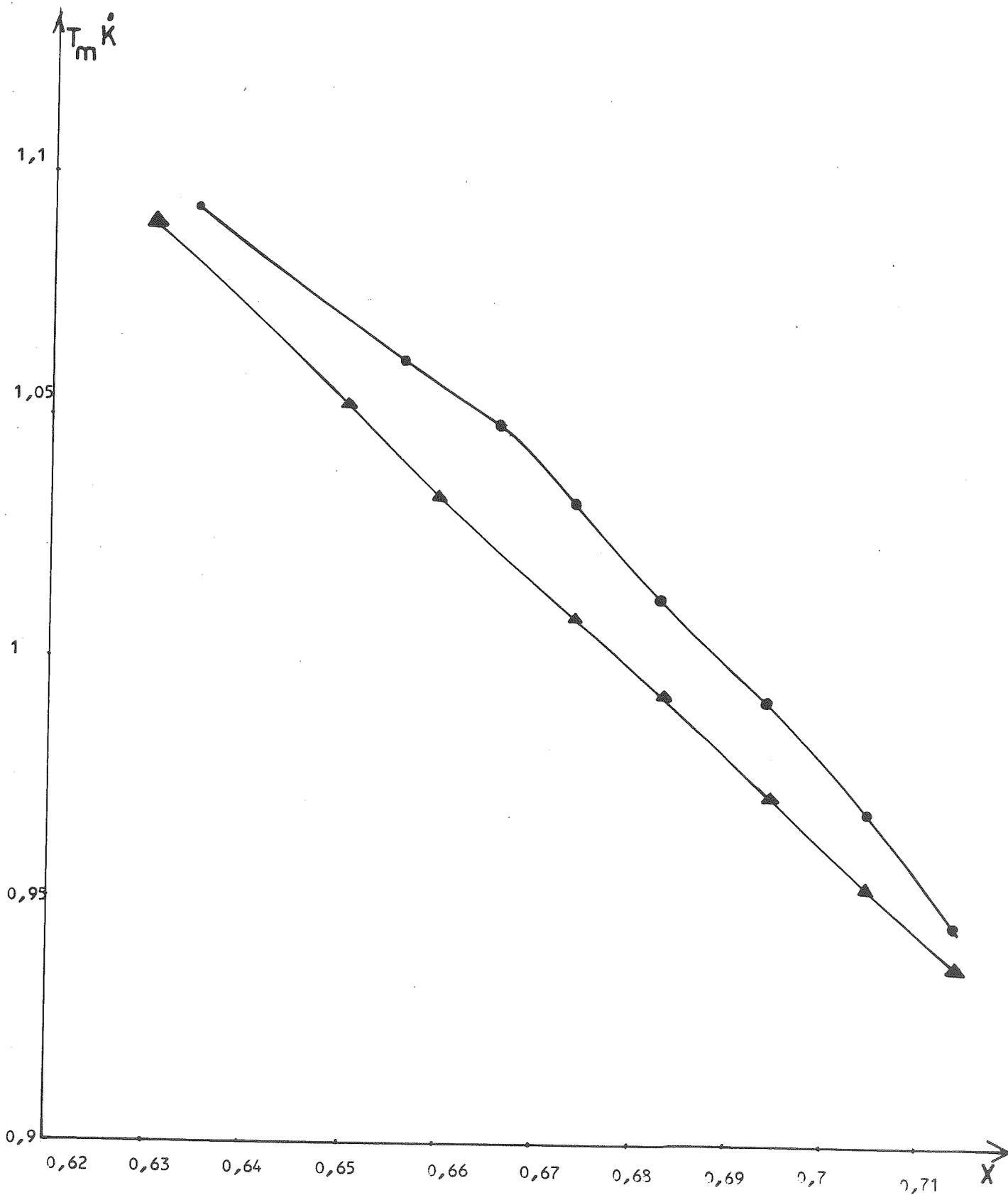


Figure XVII : VARIATION DE T_{min} en fonction de la concentration

● nos valeurs expérimentales

▲ Kerr : d'après son équation empirique



$$\frac{T_4^0 - T_{\max}}{T_4^0 - T_3^0} = x_3 - 0,027 \sin 2\pi x_3$$

T_4^0 et T_3^0 sont les températures pour lesquelles le volume molaire de $l'^3\text{He}$ et de $l'^4\text{He}$ respectivement passe par un minimum (33, 19).

$$T_4^0 = T^0 = 2,178 \text{ }^\circ\text{K} \quad T_3^0 = 0,502 \text{ }^\circ\text{K}$$

C'est précisément l'accord existant entre nos résultats et ceux de KERP qui nous a incité à effectuer des mesures plus précises et plus complètes sur le volume molaire. Ceci fait l'objet du paragraphe suivant.

B. Mesure du volume molaire des mélanges - Figure XVIII a.

Nous allons maintenant estimer l'excès du volume molaire du mélange par rapport au volume idéal.

$$V_m = xV_3 + (1+x)V_4 - \delta \quad (\text{II.45})$$

δ est l'excès de volume.

x est la concentration de $l'^3\text{He}$.

V_3 et V_4 sont respectivement les volumes molaires de $l'^3\text{He}$ et de $l'^4\text{He}$.

Il nous faut également connaître la polarisabilité molaire du mélange pour en déduire à partir de la relation de Clausius-Mossotti la valeur de V_m . On pourrait empiriquement choisir une loi linéaire pour la polarisabilité :

$$\alpha_m = x\alpha_3 + (1+x)\alpha_4 \quad (\text{II.45})$$

mais il apparaît que les variations relatives de α_m par rapport à la polarisabilité de l'un des isotopes restent inférieures à 10^{-4} . Dans ces conditions et dans cette limite de précision qui nous est suffisante il sera possible de prendre $\alpha_m = \alpha_3$ ou utiliser la formule (II.45) rapportant alors α_m ou (II.45) dans la relation de Clausius-Mossotti, nous obtenons une relation entre l'excès de volume δ et la concentration.

$$\delta = V_3x + V_4(1-x) - \frac{4}{3} \pi \alpha_m \left(\frac{\epsilon_m + 2}{\epsilon_m - 1} \right) \quad (\text{IV.1})$$

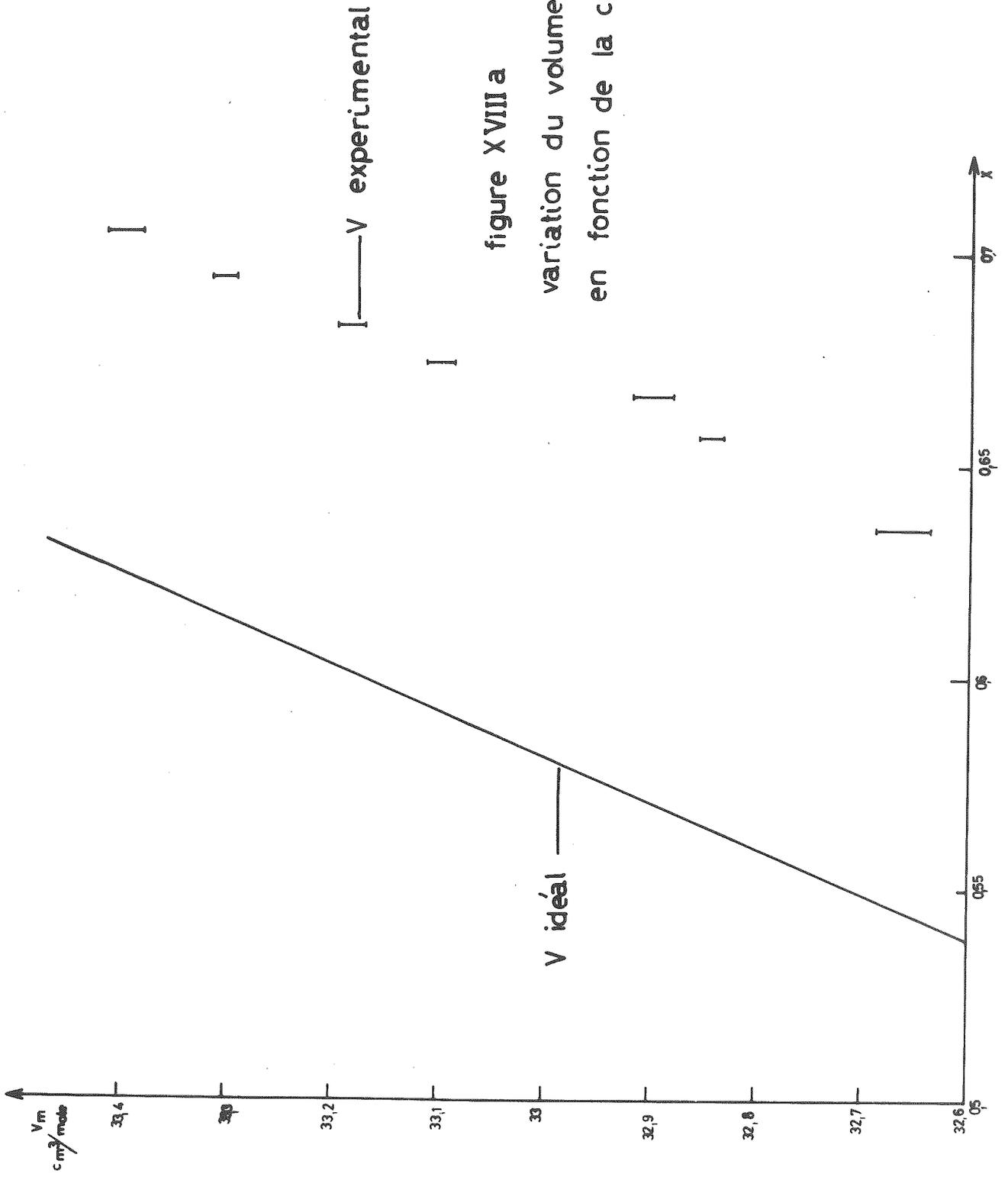


figure XVIII a

variation du volume molaire en fonction de la concentration

CONCENTRATION MOLAIRE DE L'He³ DANS L'He⁴

Nos résultats pour l'excès de volume molaire sont représentés dans le tableau 5 et figure (XVIIII) pour $x = 67\%$ et pratiquement quelle que soit la température, la déviation négative δ par rapport au volume idéal ($V_i = xV_3 + (1 - x) V_4$) est maximum de l'ordre de 3% et s'accompagne d'une variation rapide (tangente verticale du volume molaire). Nous avons représenté sur ce même graphique l'excès de volume à partir des mesures faites par EDWARDS and COLL⁽⁶⁾ dans la région de faible concentration, ainsi que les deux points obtenus par une mesure directe de KERR⁽⁴⁾ à $x = 0,533$ et $x = 0,745$. L'accord est satisfaisant et nous pouvons voir clairement que le maximum de l'excès de volume se situe au voisinage de $x = 0,67$. Ceci contredit les résultats publiés par LAI and al.⁽¹⁸⁾, affirmant que ce maximum se situe à la concentration $x = 0,5$ et supposant donc que le mélange de l'he est un mélange simple, avec $\delta = x(1 - x) \delta'$ où δ' est seulement fonction de la pression et de la température. Il n'existe malheureusement en l'état actuel de nos connaissances aucune théorie pour expliquer le comportement de l'excès de volume au voisinage de la concentration tricritique. On peut néanmoins tenir le raisonnement suivant : le fait que la température n'intervienne pratiquement pas dans ces résultats incline à penser qu'il ne s'agit pas d'un phénomène critique mais plutôt d'un effet d'encombrement moléculaire et éventuellement de redistribution d'ordre à courte distance.

Dans le liquide, la structure à courte distance est relativement compacte, disons hexagonale compacte pour fixer les idées, et le volume libre entre elles admis par des sphères dures d'³He est utilisé au mieux, justement à $x = 2/3 = 66,7\%$, si on "panache" les premiers voisins, comme l'indique la figure suivante (XVIII c).

Bien sûr, une véritable démonstration exigerait

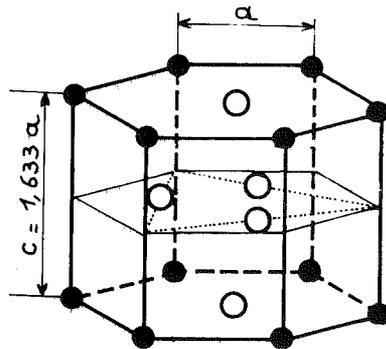
- a) sur le plan expérimental, une "sonde" microscopique (par exemple RMN sur ³He)
- b) sur le plan théorique, une connaissance des énergies de paires E^{33} , E^{34} et E^{44} .

FIGURE XVIII C : STRUCTURE HEXAGONALE COMPACTE (LOCALLE)

1 He^4 du sommet correspond à $\frac{1}{6}$. Au total il y a donc 2 atomes d' He^4 . Mais pour l' He^3 :

1 He^3 au Centre correspond à $\frac{1}{2}$, chacun des trois atomes dans le plan médian compte pour 1.

Le total d' He^3 est donc 4 atomes. On trouve donc la concentration de cette structure hexagonale "panachée" aboutirait à la diminution expérimentale de 3% par rapport à $V_{\text{idéal}}$.



○ ^3He

● ^4He

2 - MESURE DE LA COMPRESSIBILITE OSMOTIQUE $\left(\frac{\partial X}{\partial \Delta} \right)_{T,P}$

Introduction.

Comme nous l'avons signalé au second chapitre, on accède à la compressibilité osmotique du mélange $^3\text{He}-^4\text{He}$ soit par une mesure directe : c'est la "méthode gravifique", soit par une mesure indirecte : c'est la méthode de la "tension de vapeur". Nous avons donc utilisé ces deux méthodes en effectuant des mesures sur des concentrations molaires d' ^3He comprises dans un intervalle $0,635 < x < 0,7135$ et dans une gamme de températures, $0,8 < T < 1,2 \text{ K}^\circ$.

Nous avons vérifié expérimentalement que la compressibilité osmotique $\left(\frac{\partial X}{\partial \Delta} \right)_{T,P}$ suit une loi en $(T - T_c)^{-1}$ dans une gamme de températures $T - T_c < 0,12 \text{ K}^\circ$ et pour $x = 0,674 = x_c$. Nos mesures donnent l'exposant tricritique γ d'une part à partir de la méthode de "tension de la vapeur" : $\gamma = 1,1 \pm 0,2$ et d'autre part à partir de la méthode gravifique : $\gamma = 1 \pm 0,06$. En outre, nous avons observé une anomalie de $\left(\frac{\partial X}{\partial \Delta} \right)_{T,P}$ en franchissant la ligne λ , sans que nous puissions affirmer qu'il s'agit d'une divergence faible ou simplement d'une "bosse". L'analyse détaillée de ces deux méthodes fait l'objet des paragraphes suivants.

A -Tension de la vapeur.

a) Résultats :

M. MEYER (1,3) est le premier à avoir adopté cette méthode "Tension de vapeur" pour mesurer les coefficients tricritiques γ et β . Quant à nous, nous l'avons utilisée parce qu'elle est complémentaire de notre méthode gravifique directe et qu'elle nous fournit un point d'identification "fitting" comme nous le verrons plus tard.

Nous rappelons que $\left(\frac{\partial \Delta}{\partial X} \right)_{T,P}$, l'inverse de la compressibilité osmotique est donné par la formule (II.15) :

$$\left(\frac{\partial \Delta}{\partial X} \right)_{T,P} = \left(\frac{RT}{1-X} \frac{1}{P_{\text{sat}}} \right) \left(\frac{\partial P_{\text{sat}}}{\partial X} \right)_T$$

Nous avons négligé les autres termes donnés par la formule (II.14) puisque l'erreur faite sur la détermination $(\frac{\partial \Delta}{\partial X})_{T,P}$ à partir de nos mesures effectuées sur la tension de la vapeur, est supérieure à cette correction (voir discussion plus loin).

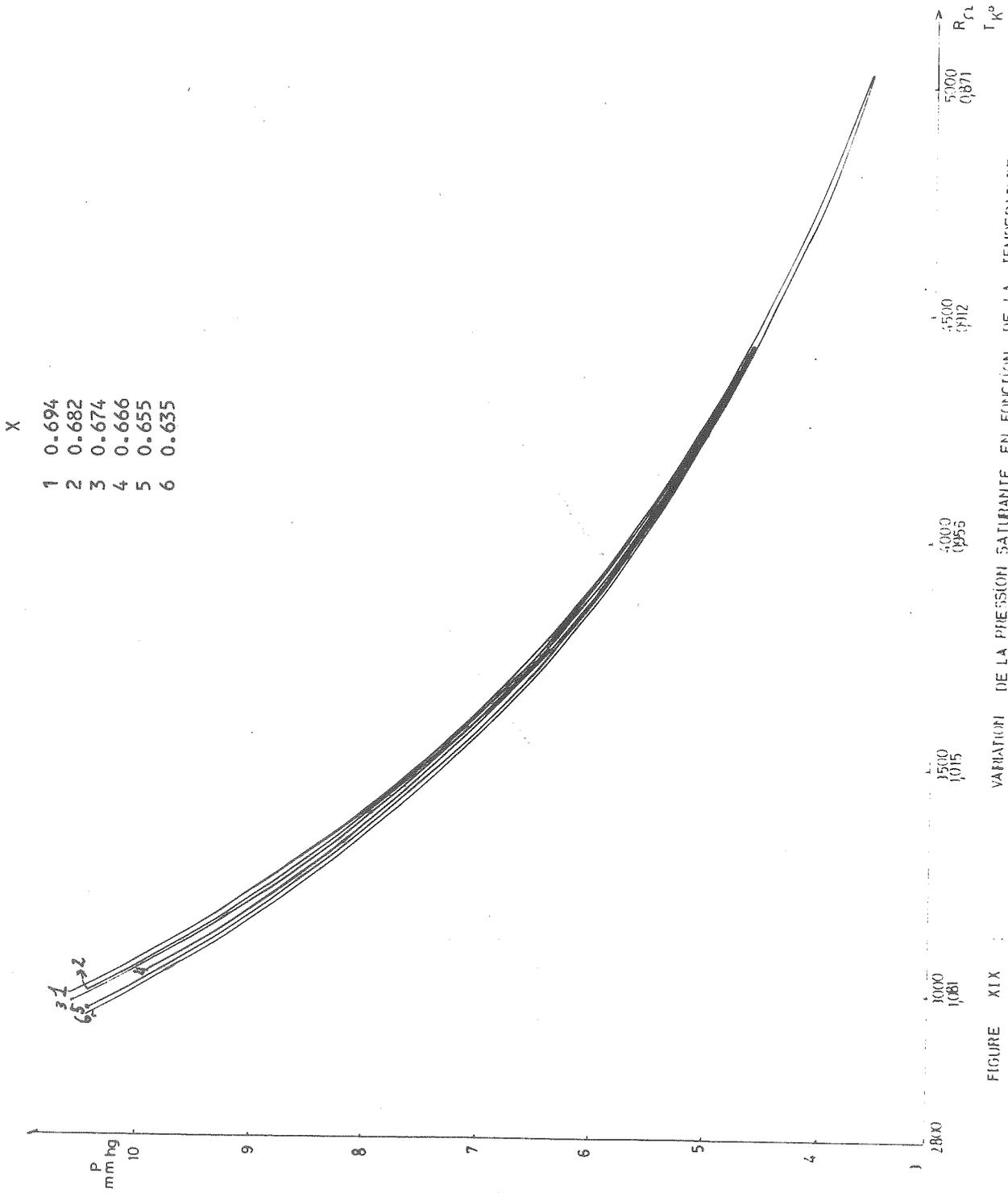
Nous mesurons la tension de vapeur à l'aide d'un Baratron type (77 H 30) qui est sensible à une variation de pression de l'ordre de $4 \cdot 10^{-4}$ mm Hg. Les valeurs de pression saturante $P_{sat}(x)$ sont représentées sur la figure XIX donnant la pression en fonction de la résistance de silicium servant de thermomètre. Le tableau (6) donne la pression saturante $P_{sat}(x)$ en fonction de la température. A partir des valeurs de la pression de vapeur que nous avons obtenues nous avons calculé $\frac{RT}{1-x} \frac{1}{P_{sat}}$; ce terme augmente au fur et à mesure que la température diminue. Les valeurs de $(\frac{\partial P_{sat}}{\partial X})_T$ sont données par le tableau 7 et la figure XX. Pour les obtenir nous avons tenu compte du fait que les isothermes de pression de vapeur semblent décrites par des paraboles. Sur la figure XX, nous voyons clairement qu'à la transition λ par exemple, pour $x = 0,635$ $(\frac{\partial P_{sat}}{\partial X})_T$ subit une discontinuité. On représente la variation $(\frac{\partial \Delta}{\partial X})_{T,P}$ en fonction de $T-T_c$, pour $x = 0,694$; $0,674$; $0,635$; sur la figure XXI et dans le tableau 8.

Ainsi à partir de cette variation de $(\frac{\partial \Delta}{\partial X})_{T,P}$ inverse de la compressibilité osmotique en fonction de $T-T_c$ nous pouvons conclure que $\gamma = 1,1 \pm 0,2$ avec $A = 96$ joule/ K° , c'est-à-dire que $(\frac{\partial \Delta}{\partial X})_{T,P} = A(T-T_c)^\gamma$.

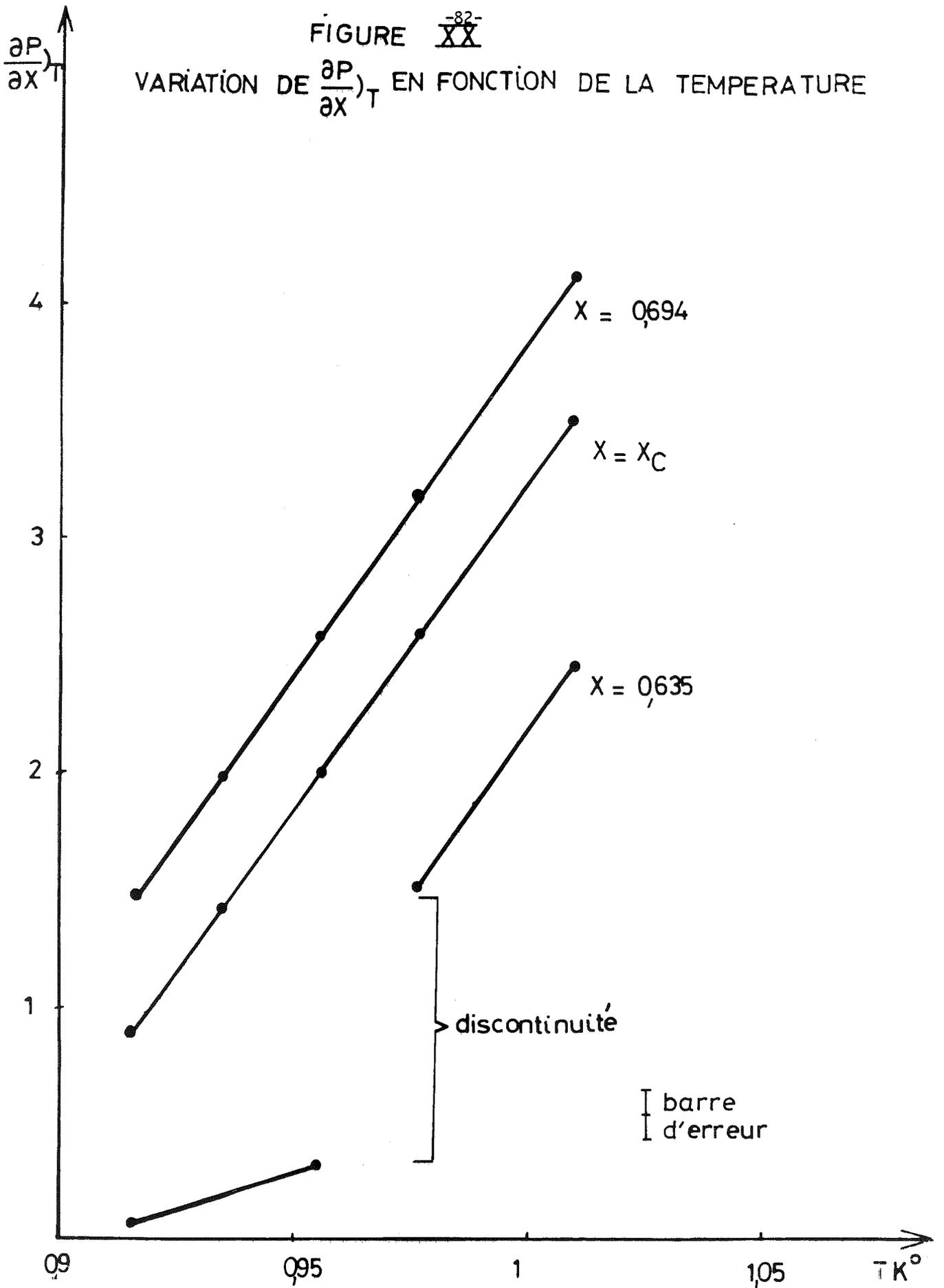
Nous pouvons voir clairement sur la figure XXI que cette loi linéaire pour l'inverse de la compressibilité osmotique n'est vraie que lorsque $x = 0,674$ qui est la concentration tricritique, et dans une gamme de températures $T-T_c$ inférieure à $0,12 K^\circ$. Ces valeurs de γ et de A obtenues dans la phase normale sont en bon accord avec celles de MEYER (1) et LEIDERER (7).

b) Discussion des résultats :

Nous sommes parvenus au résultat $\gamma = 1,1 \pm 0,2$ avec $A=96$ j/ K° en trois étapes successives.



VARIATION DE $\left(\frac{\partial P}{\partial X}\right)_T$ EN FONCTION DE LA TEMPERATURE



$\frac{\partial \Delta}{\partial X} \Big|_{T,P}$ joule/mole

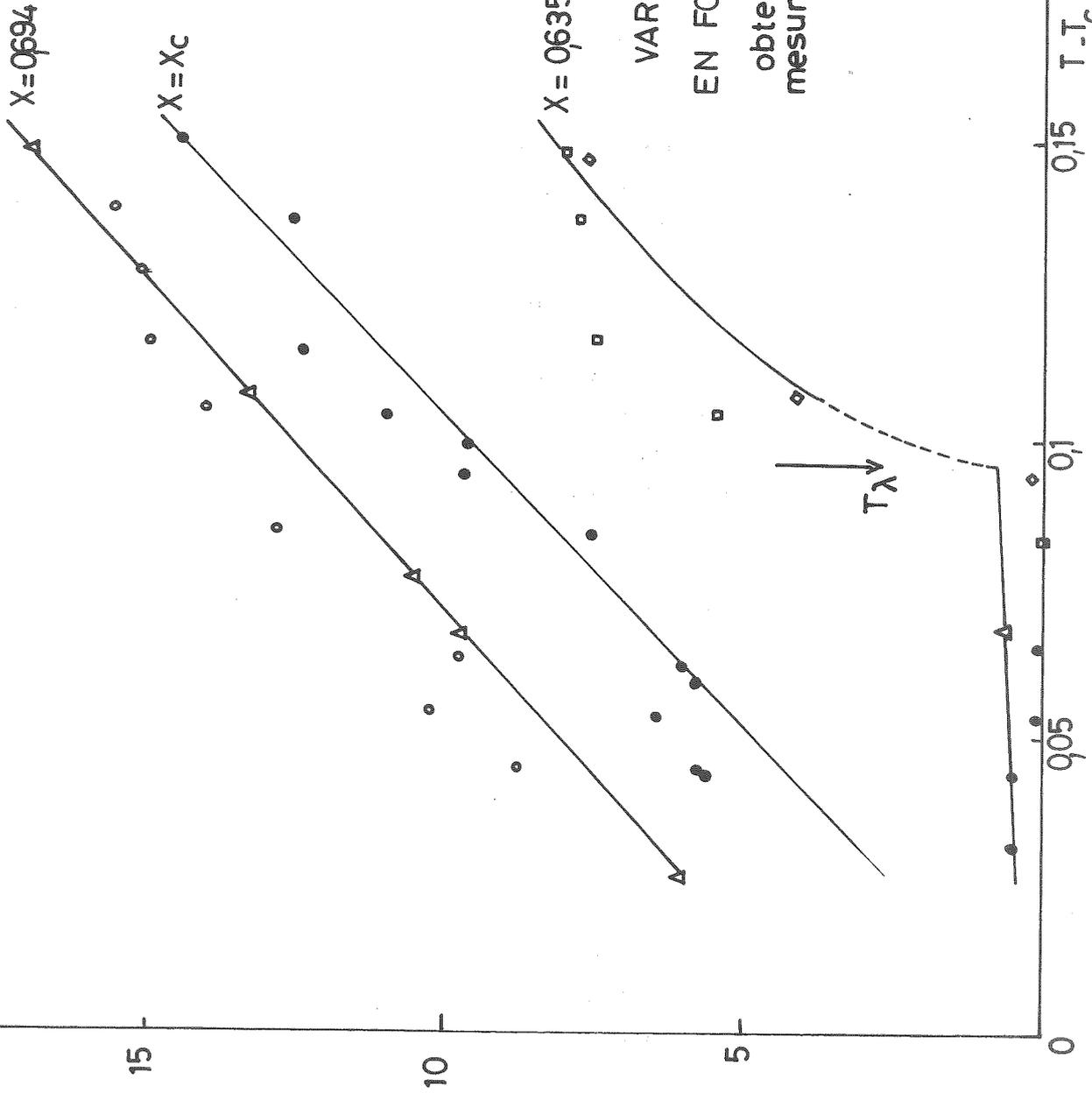


FIGURE XXI

VARIATION DE $\frac{\partial \Delta}{\partial X} \Big|_{T,P}$
EN FONCTION DE $T - T_c$

obtenu a partir de nos
mesures de tension de vapeur

Tout d'abord, nous avons vérifié les termes suivants :

$$\frac{RT}{1-x} \left(\frac{\partial \ln XV}{\partial x} \right)_T + \left(\frac{B33}{1-x} \right) \left(\frac{\partial P_{sat}}{\partial x} \right)_T \text{ de la formule (II.14)}$$

pour justifier cette approximation, nous avons utilisé les résultats donnés par MEYER ⁽¹⁾. En effet, ces deux termes sont de signe différent et pour $0,8 < T < 1,2 \text{ K}^\circ$ et $0,4 < x < 0,8$ ils sont de l'ordre de 1,7% à 4% du terme principal $\left(\frac{RT}{1-x} \right) \left(\frac{\partial \ln P_{sat}}{\partial x} \right)_T$.

Deuxièmement nous avons séparé le facteur $\left(\frac{RT}{1-x} \right) \left(\frac{1}{P_{sat}} \right)$ du facteur $\left(\frac{\partial P_{sat}}{\partial x} \right)_T$. Le premier est mesuré avec une très bonne précision de l'ordre de $5 \cdot 10^{-3}$ mm Hg. Nos mesures de la pression saturante s'accordent bien avec celles faites par ROBERTS ⁽⁵⁾ and SYNOVIA. En ce qui concerne le deuxième facteur $\left(\frac{\partial P_{sat}}{\partial x} \right)_T$, nous avons supposé que les isothermes de la $P_{sat}(x)$ suivent une loi parabolique, l'erreur entre les valeurs de $P_{sat}(x)$ expérimentales et celles obtenues en utilisant la loi parabolique est encore inférieure à $5 \cdot 10^{-3}$ mm Hg. Malheureusement, ces isothermes sont très plats, si bien que l'erreur sur la dérivée $\left(\frac{\partial P_{sat}}{\partial x} \right)_T$ est beaucoup plus importante : de l'ordre de 20%. A une température donnée, plus les différences de pressions sont faibles, plus l'erreur est grande. Ainsi, nous expliquons le fait que l'erreur due à cette méthode devient de plus en plus grande au fur et à mesure que la température s'abaisse.

B - METHODE GRAVIFIQUE

Introduction.

Nous appliquons cette méthode à quatre concentrations $x = 0,635$, $0,666$, $0,674$ et $0,694$, dans une gamme de températures $0,8 \text{ K}^\circ < T < 1,2 \text{ K}^\circ$.

Dans ce qui suit nous exposons la méthode d'analyse en détail tout en discutant la gamme de températures et de concentrations pour lesquelles elle est efficace compte-tenu de notre sensibilité actuelle. Nous allons indiquer ainsi en quoi la méthode de mesure de la tension de vapeur est complémentaire de cette méthode gravifique.

a) Méthodé d'analyse des résultats :

L'idée fondamentale de cette méthode est de mesurer la différence de constante diélectrique en deux points situés à des niveaux différents dans le mélange d' ^3He - ^4He de concentration globale donnée. Cette différence due à un gradient de concentration est créée par l'effet gravifique comme nous l'avons expliqué au chapitre II. La constante diélectrique du mélange ϵ_m est fonction de la température, de la pression et de la concentration ; ces variables étant elles-mêmes fonction de l'altitude Z ; ϵ_m l'est par conséquent aussi. Ainsi, la variation la plus générale de ϵ_m prend la forme suivante :

$$d\epsilon_m = \left(\frac{\partial \epsilon_m}{\partial T}\right)_{P,X} dT + \left(\frac{\partial \epsilon_m}{\partial P}\right)_{T,X} dp + \left(\frac{\partial \epsilon_m}{\partial X}\right)_{T,P} dx \quad (\text{IV.2})$$

La dépendance en altitude s'écrit :

$$\frac{d\epsilon_m}{dZ} = \left(\frac{\partial \epsilon_m}{\partial T}\right)_{P,X} \frac{dT}{dZ} + \left(\frac{\partial \epsilon_m}{\partial P}\right)_{T,X} \frac{dp}{dZ} + \left(\frac{\partial \epsilon_m}{\partial X}\right)_{T,P} \frac{dx}{dZ} \quad (\text{IV.3})$$

Nous ne pouvons mesurer avec précision une variation de $\frac{d\epsilon_m}{dZ}$ supérieure à 10^{-7} , qui est la limite de nos mesures. Nous éliminons donc tous les termes d'ordre inférieur. Parmi ceux-ci, examinons tout d'abord

$$\left(\frac{\partial \epsilon_m}{\partial T}\right)_{P,X} \frac{dT}{dZ}$$

D'une part, $\frac{dT}{dZ}$ (le gradient de température sur notre boîte à mélange fabriquée en cuivre moyen) est de l'ordre de $10^{-6} \text{K}^\circ/\text{cm}$ comme nous l'avons montré dans le chapitre III. D'autre part $\left(\frac{\partial \epsilon_m}{\partial T}\right)_{P,X}$ est de l'ordre de 10^{-4} ainsi que nous l'avons signalé à la section précédente (1). Par conséquent $\left(\frac{\partial \epsilon_m}{\partial T}\right)_{P,X} \frac{dT}{dZ} \approx 10^{-10}$ et c'est donc un terme négligeable par rapport à une variation de l'ordre de 10^{-7} . Le terme de pression $\left(\frac{\partial \epsilon_m}{\partial P}\right)_{T,X} \frac{dp}{dZ}$ est aussi un terme négligeable, nous y reviendrons plus tard car c'est un "effet perturbateur".

Ainsi la variation de la constante diélectrique du mélange d' ^3He - ^4He à température constante et à pression saturante, c'est-à-dire dans les conditions de notre manipulation, prend la forme suivante :

$$\left(\frac{d\epsilon_m}{dz}\right)_{T,P,sat} = \left(\frac{\partial\epsilon_m}{\partial X}\right)_{T,P} \left(\frac{dx}{dz}\right)_{T,P,sat} \quad (IV.4)$$

Le premier terme de cette formule $\left(\frac{d\epsilon_m}{dz}\right)_{T,P,sat}$ est la grandeur mesurable (fréquence d'oscillation). Le second terme $\left(\frac{dx}{dz}\right)_{T,P,sat}$ est le facteur de réponse ou l'inverse de la compressibilité osmotique :

$$\left(\frac{d\Delta}{dx}\right)_{T,P} = \left(\frac{2g}{dz}\right)_{T,P} \quad (II.25)$$

Nous avons démontré dans le chapitre II que la constante diélectrique est donnée par la formule (II.38)

$$\epsilon = \left(\frac{F_0}{F}\right)^2 + K^* \left[\left(\frac{F_0}{F}\right)^2 - 1 \right]$$

Nous remplaçons $\left(\frac{d\epsilon_m}{dz}\right)_{T,P,sat}$ par sa valeur tirée de cette formule. Signalons que $\left(\frac{d\epsilon_m}{dz}\right)_{T,P}$ n'est autre que la différence entre les constantes diélectriques mesurées par l'un et l'autre des deux oscillateurs placés en haut (noté h) et en bas (noté b) dans la boîte à mélange. Nous obtenons :

$$\frac{X_h - X_b}{Z_h - Z_b} = \frac{1}{\left(\frac{\partial\epsilon_m}{\partial X}\right)_{T,P}} \frac{(1+K^*)_h \left(\frac{F_0}{F}\right)_h^2 - (1+K^*)_b \left(\frac{F_0}{F}\right)_b^2 + K_b^* - K_h^*}{Z_h - Z_b} \quad (IV.5)$$

La distance entre nos capacités de mesure $Z_h - Z_b$ est de l'ordre de 0,3 cm.

En principe, c'est cette formule (IV.5) qu'il faudrait utiliser pour l'analyse des résultats, mais malheureusement elle nécessite une reproductibilité sur les valeurs absolues des constantes diélectriques de l'ordre de 10^{-7} , comme nous l'avons montré dans les conditions d'observations, chapitre (II.4.E).

Il faut en conclure que l'utilisation de la formule (IV.5) est impossible dans la mesure où les constantes diélectriques sont connues en valeurs absolues à 10^{-5} près (voir section précédente 1). En d'autres termes, l'impossibilité d'utiliser (IV.5) réside dans l'incertitude de mesure sur K^* connu à 10^{-4} près et qui figure sous forme additive $K_b^* - K_h^*$ dans cette formule.

Nous surmontons cette difficulté d'une part en utilisant le fait que, à la température de l'he liquide les séries de mesures de nos fréquences soit à vide, soit en présence du mélange sont données relativement d'une température à l'autre avec une précision de 10^{-7} . D'autre part, en tenant compte du fait que K^* haut et K^* bas sont constantes au cours d'une même manipulation (voir chapitre II.4 b). Les deux remarques nous permettent d'utiliser la technique d'analyse suivante. C'est une technique relative. Soient T_1 et T_2 deux températures auxquelles correspondent respectivement les gradients de concentration

$$\left(\frac{x_h - x_b}{z_h - z_b} \right)_1 \quad \text{et} \quad \left(\frac{x_h - x_b}{z_h - z_b} \right)_2$$

La différence entre ces deux gradients est donnée par la formule suivante :

$$\Delta_{T_2-T_1} \left(\frac{x_h - x_b}{z_h - z_b} \right) = \frac{1}{\left(\frac{\partial \epsilon_m}{\partial X} \right)_{T,P}} \left\{ (1 + K_h^*) \Delta_{T_2-T_1} \left(\frac{F_o}{F} \right)_n^2 - (1 + K_b^*) \Delta_{T_2-T_1} \left(\frac{F_o}{F} \right)_b^2 \right\} \quad (\text{IV.6})$$

Nous voyons que dans cette égalité l'incertitude de 10^{-4} sur K^* devient insignifiante par rapport à la valeur du crochet, puisqu'il est multiplié par le facteur $\Delta_{T_2-T_1}$, dont l'ordre de grandeur est au maximum de 10^{-5} . En somme, la formule IV.6 correspond à une représentation différentielle des gradients de concentration.

$$(x_h - x_b)_2 - (x_h - x_b)_1 = [(x_h)_2 - (x_h)_1] - [(x_b)_2 - (x_b)_1]$$

Ainsi, chacun des deux oscillateurs ("h" et "b") apporte sa propre origine de fréquences, donc de constantes diélectriques donc de concentrations. Et ce rétablit la correspondance entre ces deux origines par un seul point de raccordement ("fitting").

$\Delta_{T_2-T_1} \left(\frac{F_o}{F} \right)^2$ que nous observons est la somme de deux variations connues à 10^{-7} près. La première est due à la dilatation volumique, c'est un effet parasite (voir plus loin). La seconde est l'effet "utile" dû à la variation de la concentration, que nous voulons mesurer.

b) Mesures :

La formule (IV.6) nous permet donc de calculer avec une bonne précision les variations du gradient de concentration. Les paramètres K^* , comme nous l'avons vu, sont déterminés par un étalonnage fait avec l' ^4He et, par ailleurs pour chaque manipulation, nous mesurons F_0 et F et par conséquent $\Delta(\frac{F_0}{F})^2$.

Ainsi pour déterminer $\Delta(\frac{X_h - X_b}{Z_h - Z_b})$ il nous faut connaître

$$\frac{1}{(\frac{\partial \epsilon}{\partial X})_{T,P}}$$

C'est un facteur multiplicatif qui n'influe que faiblement sur le comportement tricritique. De toutes façons, nous le déterminons soit à partir de nos mesures soit à partir de celles de MEYER ⁽¹⁾ en appliquant la formule (IV.7) trouvée à partir de la formule de Clausius-Mossotti :

$$\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial X}\right)_{T,P} = - \frac{(\epsilon+2)(\epsilon-1)}{3} \frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial x} \quad \text{avec} \quad \frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial x} = \frac{1,05}{M_m} \quad M_m = xM_3 + (1-x)M_4 \quad (\text{IV.7})$$

Voir tableau 9 donnant les valeurs correspondantes en fonction de la température et des concentrations.

Le gradient absolu de concentration est obtenu (raccordement) en ajoutant à nos mesures par sauts la quantité Y_0 déterminée par les mesures de tension de vapeur :

$$Y_0 = \left(\frac{X_h - X_b}{Z_h - Z_b}\right)_{T_0}$$

Ainsi à partir de la mesure du gradient de concentration, nous pouvons calculer l'inverse de la compressibilité osmotique. Nos résultats sont donnés Tableau 10 et représentés sur le même graphique, Figure XXII a, b, c, avec ceux obtenus par MEYER ⁽¹⁾ et LEIDERER ⁽⁷⁾. Ils sont en bon accord.

Sur la figure XXII a, nous avons représenté les résultats de $\frac{\partial \Delta}{\partial X}_{T,P}$ obtenus par la méthode gravifique et nous avons conclu que $\gamma = 0,99 \pm 0,06$ et $A = 96 \text{ J/K}$.

Sur la figure XXII b, nous avons regroupé les résultats de $\frac{\partial \Delta}{\partial X}_{T,P}$ en fonction de $(T - T_c)$ obtenus par les méthodes de la tension de vapeur et gravifique que nous avons utilisées.

Sur la figure XXII c, nous avons représenté nos résultats avec ceux de MEYER et LEIDERER sur le graphique déjà donné Figure III.

Résumé de nos résultats :

- par la tension de vapeur :

$$\gamma = 1,1 \pm 0,2 \qquad A = 96 \text{ J/K}$$

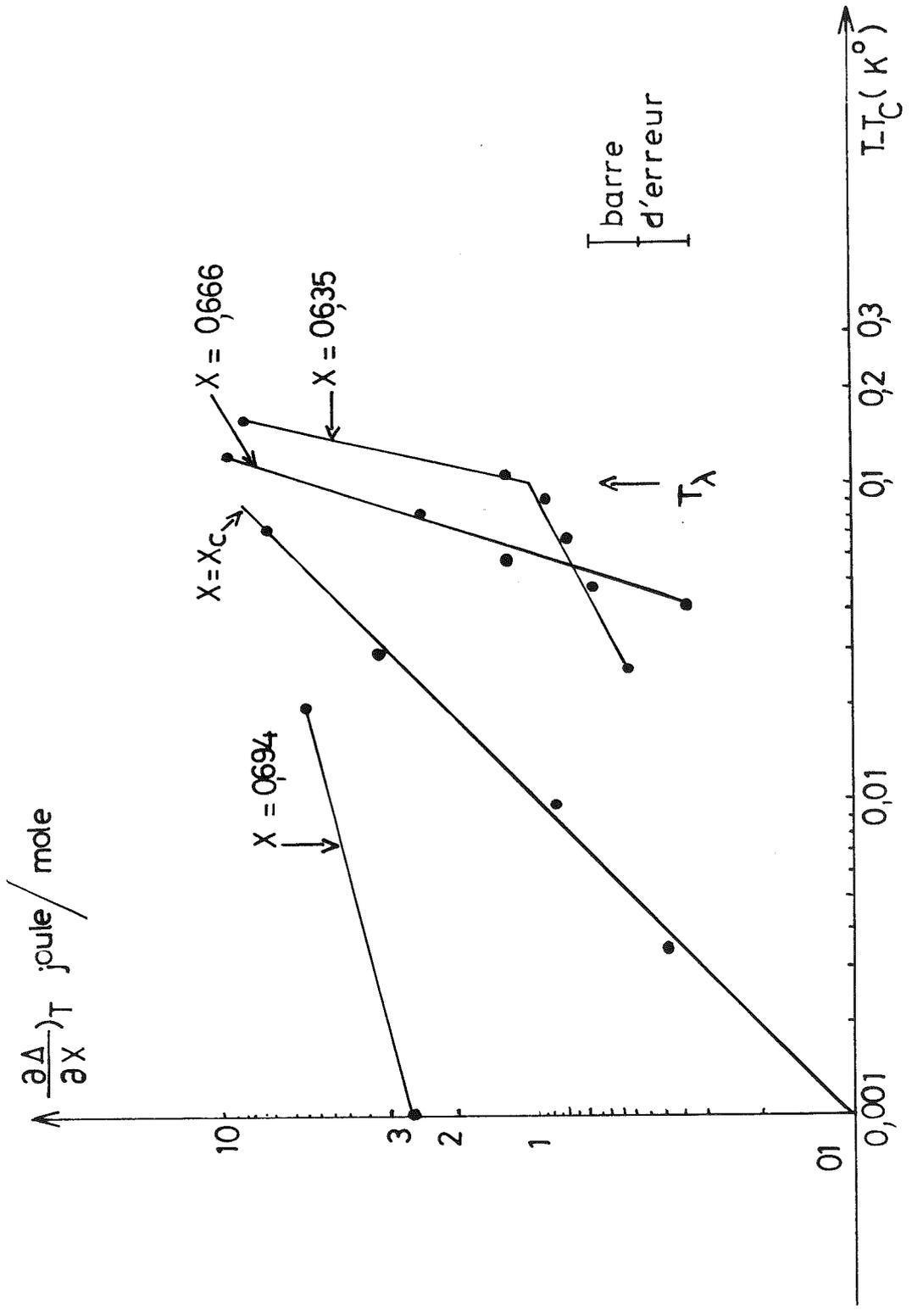
- par la méthode gravifique :

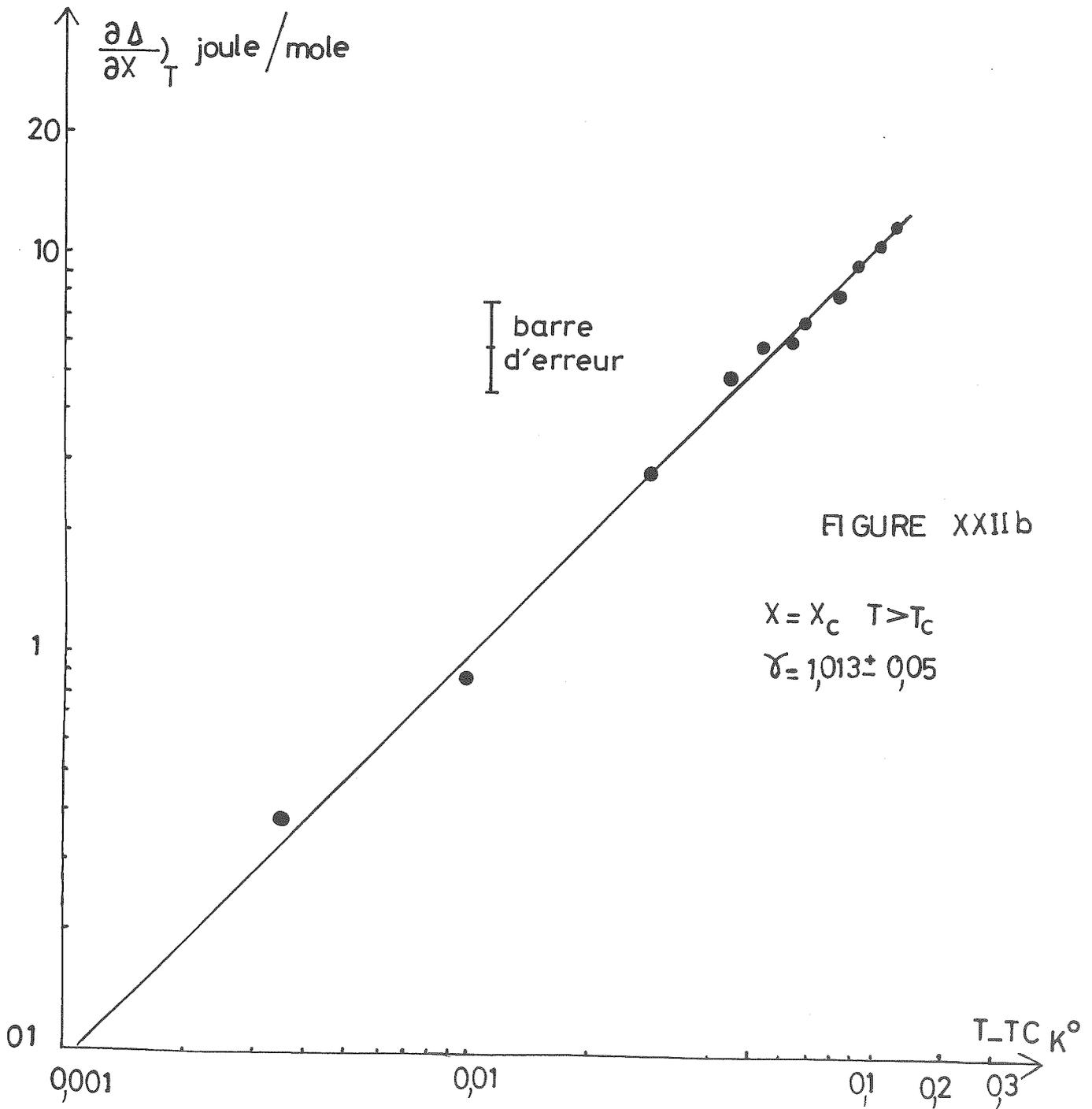
$$\gamma = 0,99 \pm 0,06 \qquad A = 96 \text{ J/K}$$

- en regroupant tous nos résultats (Figure XXII b) :

$$\gamma = 1,013 \pm 0,05 \qquad A = 96 \text{ J/K}$$

VARIATION DE $\frac{\partial \Delta}{\partial X} \rightarrow T_P$ EN FONCTION DE $T - T_C$
 (obtenue a partir de la methode gravifique)





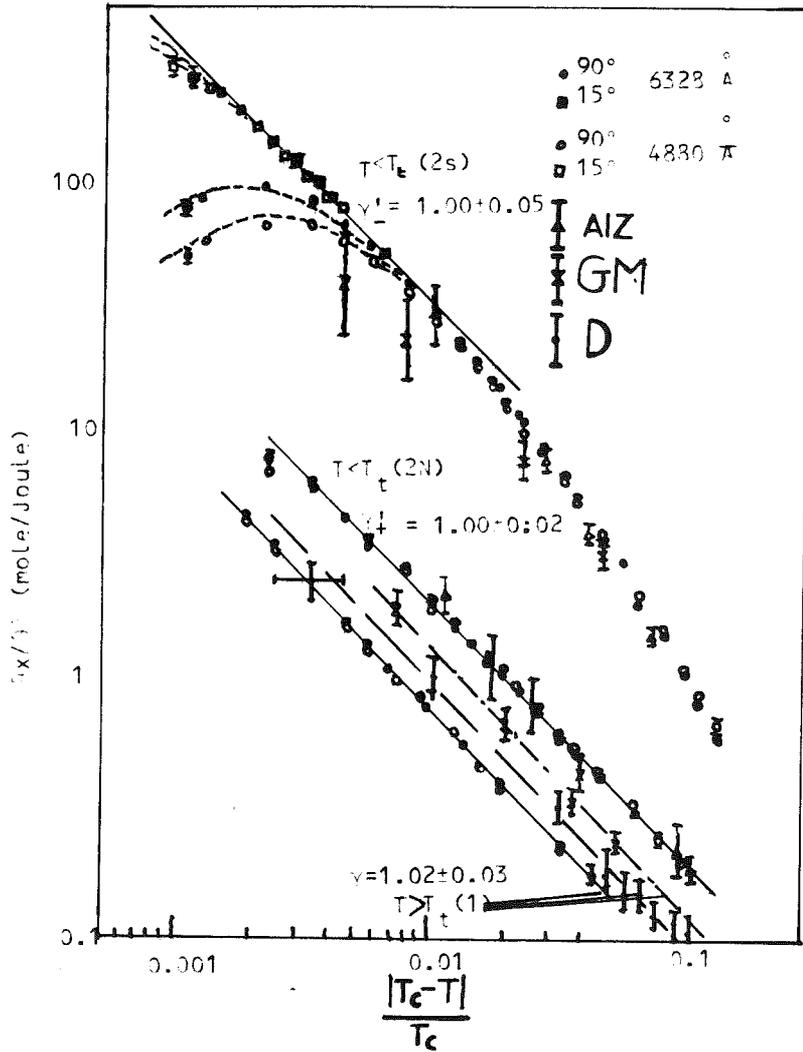


FIGURE XXIIIC MESURE DE LA COMPRESSIBILITE OSMOTIQUE $(\frac{\partial x}{\partial \Delta})_{T,P}$
 (Cette figure est la même que la figure III en ajoutant nos mesures 3B)

c) Complémentarité de la méthode gravifique et des mesures de pression de vapeur saturante :

Les $\Delta\left(\frac{F_0}{F}\right)^2$ sont les seuls facteurs que l'on peut mesurer expérimentalement avec une bonne précision. On peut évaluer à $\pm 3,5 \cdot 10^{-7}$ l'erreur sur ce facteur, due simplement à la limite de stabilité des oscillateurs : 1 Hz sur 10 MHz (le fait de tracer F_0 et F en fonction de la résistance permet de diminuer au maximum l'erreur sur $\Delta\left(\frac{F_0}{F}\right)^2$ puisqu'on s'affranchit de l'erreur sur la mesure de la température). Ainsi, cette erreur ramène sur le crochet dans la formule IV.6 une incertitude de l'ordre de $\pm 8 \cdot 10^{-7}$ qui est directement reliée au gradient de concentration. Ceci nous rend difficile la mesure d'un gradient de concentration inférieur à $3,5 \cdot 10^{-5}$ mole/cm.

C'est pour cette raison que nos mesures portent sur une gamme de températures limitée à $\frac{T - T_\lambda}{T_\lambda} \approx 5\%$. Bien entendu, l'erreur relative sur le gradient de concentration donc sur la fonction de réponse osmotique est d'autant plus faible que cette fonction de réponse est élevée, autrement dit que l'on est plus proche du point tricritique.

C'est dans ce sens que l'on voit que la méthode de la tension de vapeur est complémentaire de notre méthode gravifique, non seulement parce qu'on a besoin d'un point de référence ("fitting") mais parce que la méthode de la tension de vapeur donne des résultats de plus en plus précis à haute température, l'erreur étant de plus en plus importante quand la température s'abaisse.

En conclusion, nos mesures sont en bon accord avec celles de MEYER (1) et LEIDERER (7) dans la gamme de températures et de concentrations où nous pouvons faire nos mesures (voir figures XXII a et b).

Il faut ici faire deux remarques :

a) Il est probable que si nous avions opéré avec un pont au lieu de deux oscillateurs, notre précision de $3,5 \cdot 10^{-7}$ sur $\Delta\left(\frac{F_0}{F}\right)^2$ aurait pu être nettement améliorée, et la plage $\frac{T - T_\lambda}{T_\lambda}$ permettant une erreur de moins de 25% sur $\left(\frac{\partial X}{\partial \Delta}\right)_T$ élargie d'autant.

b) Ainsi que nous l'avons montré (voir aussi appendice B) un autre domaine du diagramme de phase (X,T) où la méthode gravifique aurait donné des résultats positifs, serait celui des mélanges de BARDEEN, BAYM et PINES (15), dilués en ^3He et à basse températures ($T < 100 \text{ mK}^\circ$). En effet, la fonction de réponse, donc le signal utile, y sont également élevés en raison de la dégénérescence des fermions ^3He .

g) Evaluation des effets perturbateurs :

Au cours de l'exposition que nous avons faite de cette méthode gravifique, nous avons rencontré deux termes que nous avons négligés sans en donner la raison, l'un est relié à l'effet de la pression hydrostatique et l'autre à la variation en température de la constante diélectrique.

a) Variation de la constante diélectrique avec la température :

Notre méthode d'analyse consiste à prendre l'incrément du gradient de concentration à deux températures différentes par l'intermédiaire de la constante diélectrique. Il nous faut examiner l'influence de la dépendance $\epsilon(T)$.

La variation de la constante diélectrique en passant d'une température T_1 à une température T_2 sous la pression saturante prend la forme générale suivante, par exemple pour $Z = Z_{\text{haut}}$:

$$\Delta_{T_2-T_1} \epsilon_h = \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial T}\right)_{P,X}^h [T_{2h} - T_{1h}] + \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial P}\right)_{X,T}^h [P_{2h} - P_{1h}] + \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial X}\right)_{T,P}^h [X_{2h} - X_{1h}] \quad (\text{IV.8})$$

et une forme équivalente pour $Z = Z_{\text{bas}}$.

L'erreur sur nos mesures de la compressibilité osmotique due à l'effet de la dépendance $\epsilon(T)$ est donnée par :

$$\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial T}\right)_{P,X}^h [T_{2h} - T_{1h}] - \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial T}\right)_{P,X}^b [T_{2b} - T_{1b}] \quad (\text{IV.9})$$

Cette différence est négligeable, elle est de l'ordre de 10^{-10} . En effet, d'une part les différences $(T_{1h} - T_{1b})$ et $(T_{2h} - T_{2b})$ sont définies par les gradients de température établis dans le cuivre de notre boîte de mélange à deux températures T_1 et T_2 , ces gradients sont de l'ordre de 10^{-6} K°/cm ainsi que nous l'avons démontré dans le chapitre III.3. D'autre part, l'ordre de grandeur de $(\frac{\partial \epsilon}{\partial T})_{X,P}$ est $\approx 10^{-4}$ (voir IV.1a). Ainsi, l'effet de la variation de ϵ avec T sur les mesures de la compressibilité osmotique est entièrement négligeable.

b) Différence de pression hydrostatique au niveau des deux capacités :

Cette différence de pression conduit à un volume molaire différent pour les couches de liquide comprises entre l'une ou l'autre des capacités, même pour des concentrations identiques. Nous pouvons évaluer l'importance de ce phénomène à partir de la relation IV.8 ; le terme de la pression hydrostatique se manifeste à partir de la différence suivante :

$$\pi = \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial P}\right)_{T,X}^h [P_{2h} - P_{1h}] - \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial P}\right)_{T,X}^b [P_{2b} - P_{1b}] \quad (IV.10)$$

Nous rappelons que nous effectuons nos manipulations sous pression saturante donc en passant d'une température T_1 à une température T_2 ; les variations de la pression au niveau de la capacité de mesure ne sont pas identiques en haut et en bas.

En effet :

$$P_{1h} = P_{\text{sat}}(T_1) \quad P_{1b} = P_{\text{sat}}(T_1) + \rho_1 gh \quad (IV.11)$$

$$P_{2h} = P_{\text{sat}}(T_2) \quad P_{2b} = P_{\text{sat}}(T_2) + \rho_2 gh$$

ρ_1 et ρ_2 sont les densités du mélange à une température T_1 et T_2 . En substituant les relations IV.11 dans IV.10 l'expression de l'effet de la pression sera :

$$\pi = \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial P}\right)_{T,X}^h [\rho_2 gh - \rho_1 gh]$$

Par ailleurs, à partir de la formule de Clausius-Mossotti on obtient :

$$\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial P}\right)_{T,X} = - \frac{(\epsilon + 2)(\epsilon - 1)}{3} \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,X} \quad (\text{IV.13})$$

Ceci en négligeant la très faible variation de la polarisabilité avec la pression.

La compressibilité $\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,X}$ est directement reliée à la vitesse S du son dans les mélanges d' $^3\text{He}-^4\text{He}$:

$$\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,X} = - \frac{1}{\rho S^2} \quad (\text{IV.14})$$

En substituant IV.14 et II.39 dans IV.13 nous trouvons l'expression suivante :

$$\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial P}\right)_{T,X} = \frac{(\epsilon + 2)^2}{9M_m s^2} 4\pi\alpha_m \text{ qui est toujours positif} \quad (\text{IV.15})$$

A partir des mesures de ROBERTS et SYDORIACK ⁽³⁴⁾ sur la vitesse du son dans les mélanges $^3\text{He}-^4\text{He}$ et de nos mesures sur les constantes diélectriques avec $\alpha_m = 0,1234$.

$$1,12 \cdot 10^{-9} < \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial P}\right)_{T,X} < 1,44 \cdot 10^{-9} \text{ cm/g.seconde} \quad (\text{IV.16})$$

pour $0,6 < x < 0,8$

et $0,7 < T < 1,2 \text{ K}^\circ$.

D'après les mesures de KERR ⁽⁴⁾ et PTUTHA ⁽¹⁷⁾ et nos propres mesures sur le volume molaire, on a $\rho_1 - \rho_2 < 10^{-3} \text{ g/cm}^3$ dans le domaine considéré $\rho_1 - \rho_2$. Ainsi l'effet de la pression hydrostatique est $\pi \approx 10^{-9}$. Il est donc négligeable lui aussi dans la mesure de la compressibilité osmotique.

D - Mesures auxiliaires.

a) temps de relaxation :

Résultats :

Dans ce type de mesure, il est bien entendu fondamental de s'assurer de l'existence d'un état d'équilibre. Ainsi après chaque modification du point de fonctionnement il est nécessaire d'attendre que l'équilibre thermique et de concentration soit atteint. Ceci nous a conduit à la mesure des temps de relaxation.

Sur la figure XXIII a, on voit distinctement les courbes exponentielles décrites par le thermomètre d'une part et par les fréquences d'autre part, l'intervalle de température entre deux points de fonctionnement est de 20 mK. Nous notons respectivement τ_F et τ_T les temps obtenus à partir des exponentielles des fréquences et du thermomètre. Nous résumons les valeurs ainsi obtenues comme suivent :

* En présence de l^3He et de l^4He purs ainsi qu'à vide $\tau_T \approx \tau_F$. Ils sont très courts à vide, pratiquement nuls, de l'ordre de 2,5 minutes pour l^4He pur et de l'ordre de 16 à 15 minutes pour l^3He pur, dont la température est inférieure à 1,2 K.

* Dans le cas des mélanges il y a une différence entre τ_F et τ_T :

τ_F est de l'ordre de ~ 25 minutes aussi bien dans la phase normale que dans la phase superfluide ; il est presque constant pour les différentes concentrations du voisinage du point tricritique.

Mais en ce qui concerne τ_F nous avons observé qu'il y a une faible variation en fonction de la concentration. Typiquement τ_F est de 27 minutes pour une concentration $x > x_c$; 34 minutes pour une concentration $x < x_c$ et enfin de 34 à 39 minutes au voisinage de $x = x_c$. Sur la figure XXII nous avons tracé l'évolution de τ_T et τ_F en fonction de la température et pour différentes concentrations.

Analyse des résultats :

Le temps de relaxation dépend fortement des conditions aux limites : géométrie de la boîte à mélange, résistance de Kapitza, conductibilité du cuivre de la boîte et des connexions qui relie la boîte à la source

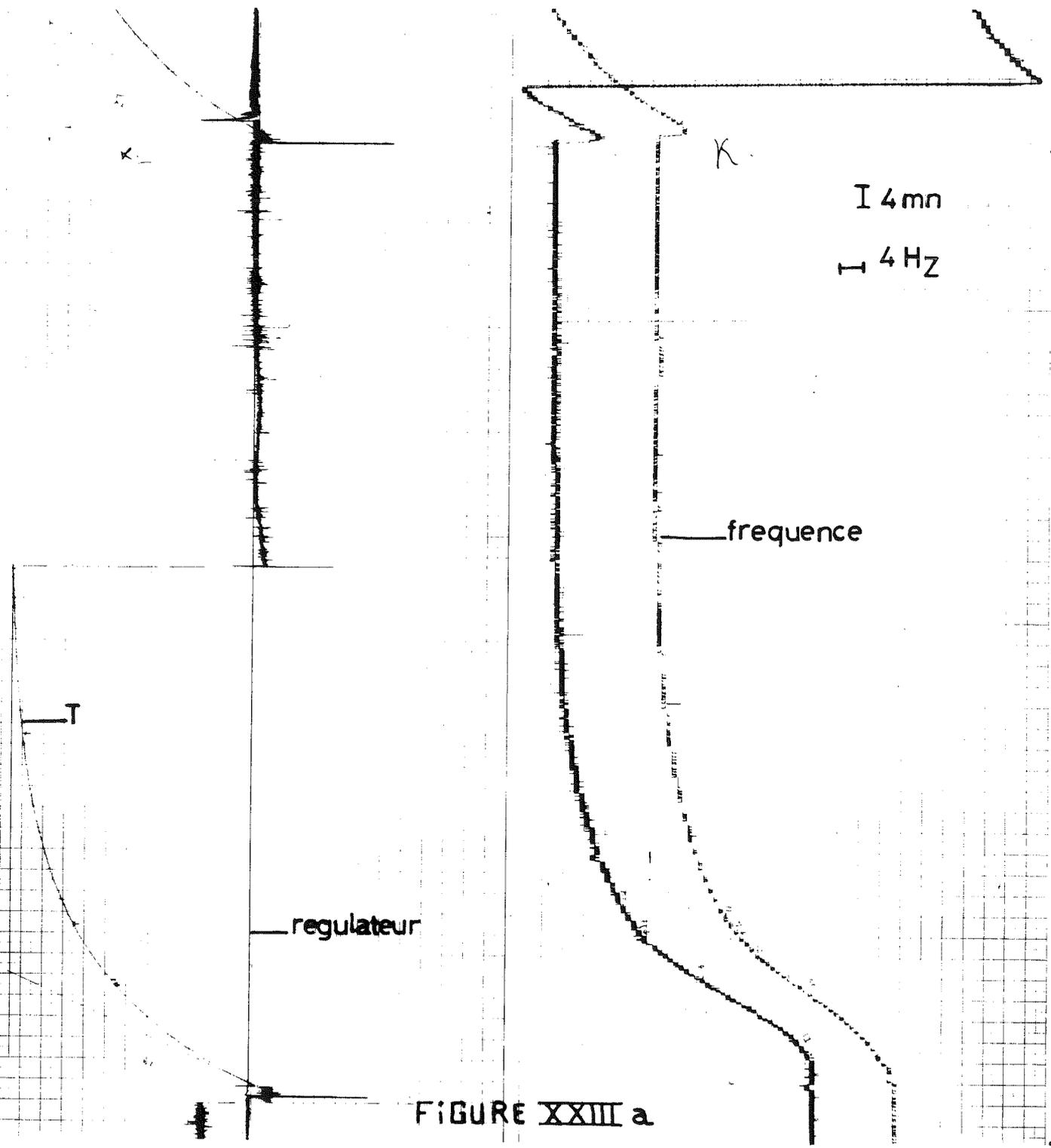


FIGURE XXIII a

SUSAN BAKER 19701025

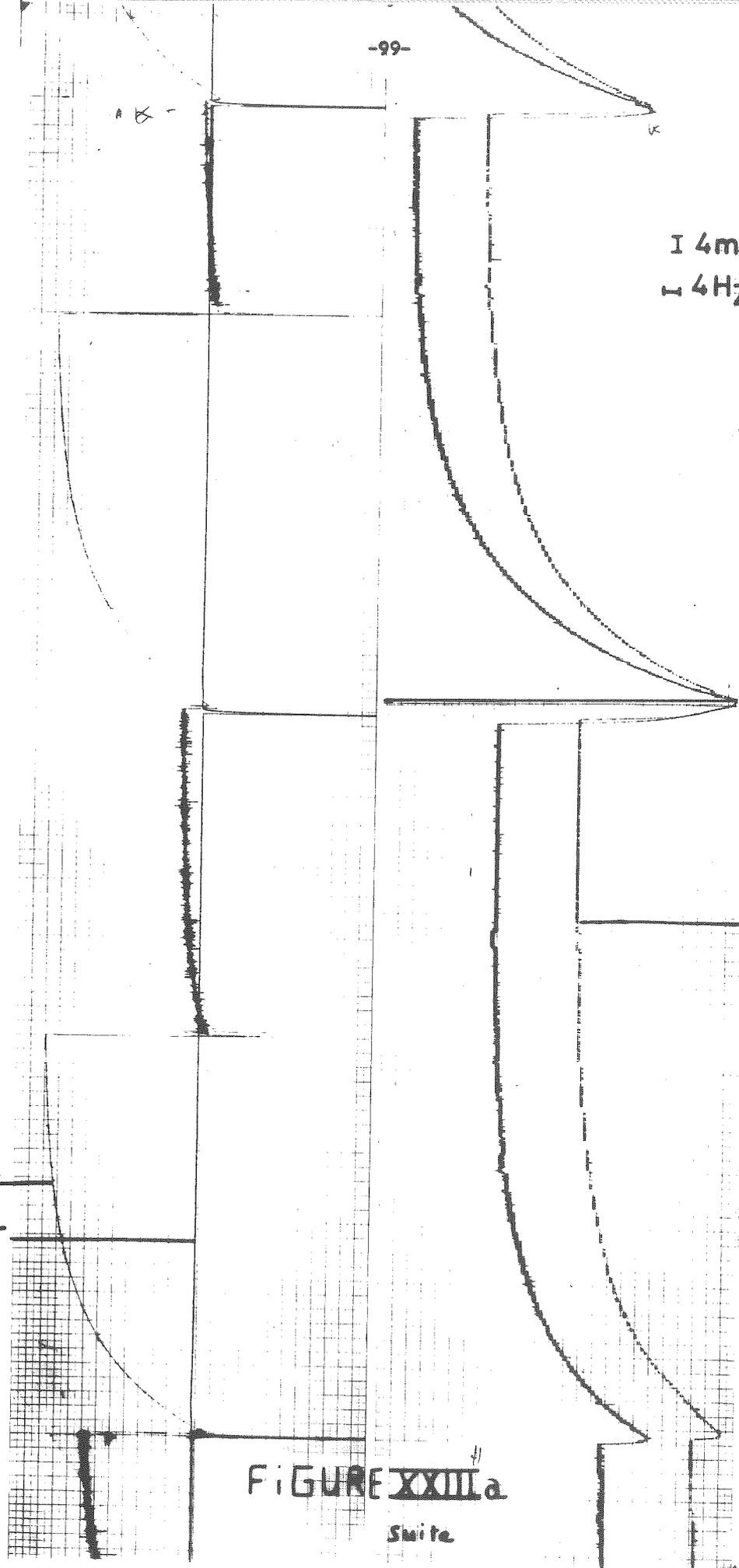
I 4mn
4Hz

frequence

T ←
régulateur

FIGURE XXIIIa

Suite



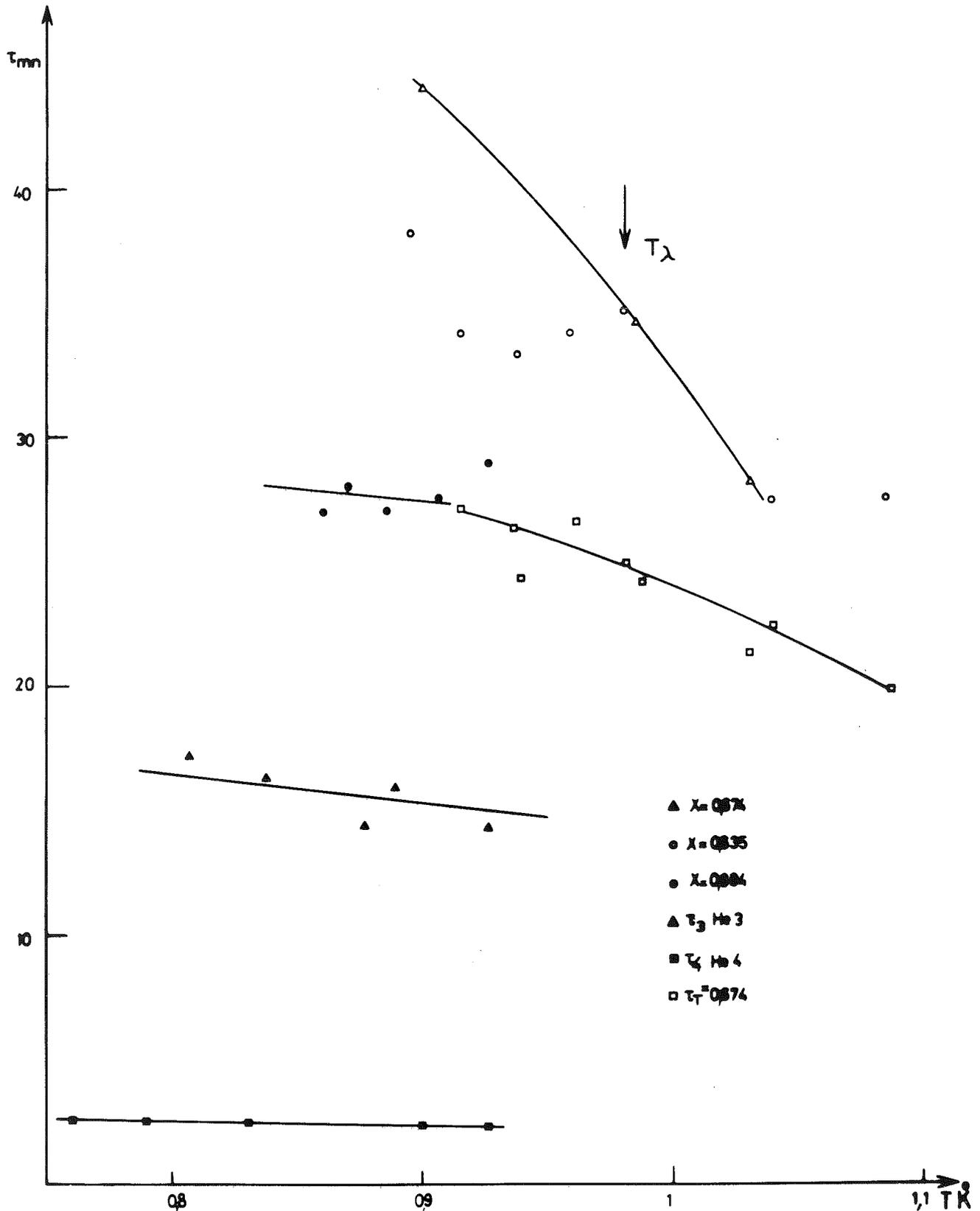
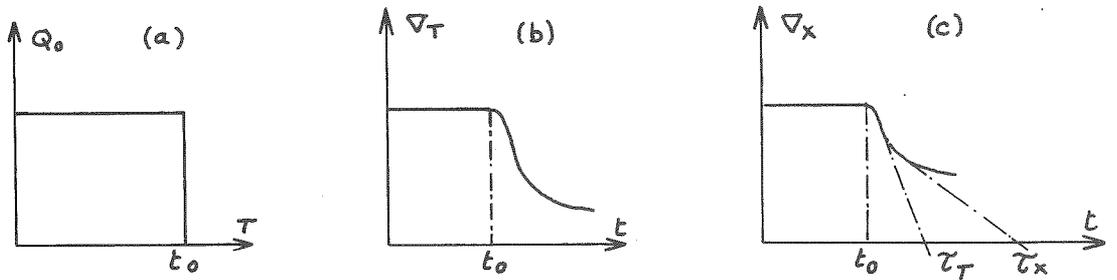


FIGURE **XXIII b** VARIATION DU TEMPS DE RELAXATION EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

froide. Les travaux d'Ahlers (35,36) mettent en évidence, dans le mélange d' ^3He - ^4He , l'existence de deux temps de relaxation distincts : τ_T relié à la conductibilité thermique, τ_X relié au coefficient de diffusion de masse avec $\tau_X \gg \tau_T$. Pour parvenir à cette conclusion, il a créé un certain gradient de concentration sous l'effet d'un gradient de température (effet Soret). Il envoie un flux de chaleur Q° , en haut de la boîte de mélange par exemple créant ainsi un certain gradient de température, donc de concentration, puis à un certain moment il coupe le flux Q° , le système subit alors une évolution pour atteindre son équilibre. En suivant cette évolution on peut mesurer τ_X et τ_T . On peut schématiser le processus de cette évolution par les figures suivantes.



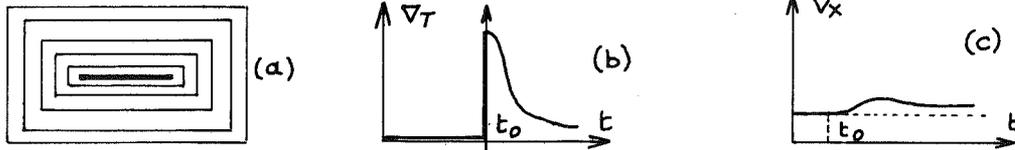
La figure (a) montre l'évolution du flux de chaleur en fonction du temps t_0 désignant le moment où l'envoi du flux de chaleur est interrompu. Sur la figure (b) nous voyons l'évolution du gradient de température τ_T mesuré par le thermomètre. Ainsi pour $t < t_0$ le gradient de température est constant, tout comme le gradient de concentration sur la figure (c). A $t > t_0$, le gradient de température évolue suivant une exponentielle rapide (figure b), alors que le gradient de concentration τ_X évolue en suivant deux sections d'exponentielles, l'une à pente rapide (τ_T), la seconde à pente lente (τ_X), voir figure c.

Les formules qui relient ces temps à la conductibilité et au coefficient sont :

$$\tau_T \approx \frac{L^2 \rho c_p}{K} \quad \text{et} \quad \tau_X \approx \frac{L^2}{D} \quad (\text{IV.17})$$

- L est la longueur géométrique
- ρ la densité
- c_p la chaleur spécifique à pression constante
- K la conductibilité thermique
- D Le coefficient de diffusion de masse.

Dans notre cas, au contraire nous imposons une température constante sur toutes les parois de la boîte à mélange. On peut schématiser les isothermes du mélange par les figures suivantes.



Les gradients thermiques sont des "pics" de largeur τ_T , et nous des "marches". Dans ces conditions, la "réponse" Soret, dont le temps de relaxation caractéristique τ_X est très supérieur à τ_T , n'a pas le temps de s'établir et donc, τ_X n'intervient que très faiblement dans τ_{eff} .

. Il est difficile de rendre compte avec précision, à partir des diffusivités thermique ou osmotique, des valeurs absolues des temps de relaxation. En effet, la longueur L figurant dans les formules (IV.17) est une grandeur effective dont la valeur exacte dépend de façon compliquée de la géométrie de la cellule (notons à ce sujet que l'effet de résistance de Kapitza est négligeable, voir plus loin).

. A titre d'exemple, rappelons que Ahlers déduit de ses mesures de τ_T une valeur de $K = 470$ cgs (pour $X = X_c$, $T \approx T_c$), tandis que la valeur déduite ⁽⁴⁷⁾ des mesures optiques de LEIDERER et al. ⁽³⁷⁾ (donc indépendante de toute considération géométrique) est $K = 1200$ cgs.

. Nous avons voulu vérifier ce résultat, en nous affranchissant du facteur géométrique, de la façon suivante. Nous comparons nos temps τ_T pour le mélange près du (PTC) d'une part, pour l'³He d'autre part, dont la conductibilité thermique est connue par ailleurs ⁽⁴⁸⁾. La longueur L , la même dans les deux cas, s'élimine et nous en déduisons la conductibilité du mélange. Nous retrouvons :

$$K = 1,2 \cdot 10^3 \pm 400 \quad \text{cgs} \quad \text{Dans les gammes des } (T, X)$$

$$0,63 < x < 0,7$$

$$T_c < T < 1,2$$

Discussion :

Nos mesures recourent les résultats obtenus par l'optique au niveau de l'évaluation de K. Nous avons signalé que la différence avec AHLERS (35,36) à ce niveau provient de la détermination de la longueur géométrique L. Il est intéressant de discuter des quelques facteurs qui peuvent intervenir dans la détermination de L. Tout d'abord :

* L'effet de la résistance de Kapitza :

La résistance de Kapitza apparaît dans les conditions aux limites sur les flux de chaleur. Ainsi

$$h(\nabla T) = \frac{S}{L_{\text{eff}}} K_{\text{He}}^3 \nabla T \quad \text{h le coefficient de Kapitza}$$

avec $h = \frac{S}{R} = \frac{S_{\text{eff}}}{\frac{130}{T^2} 10^{-7}} \text{ cgs} \quad \text{pour He}^4$

$$\Rightarrow L_{\text{eff}} \approx 1,3 \cdot 10^{-2} \ll 1 \text{ cm géométrie de la boîte}$$

La résistance de Kapitza n'a donc aucun effet sur la détermination de L.

* Effet du Cuivre des connexions reliant la boîte à la source froide :

D'après la première remarque montrant que l'effet de la résistance de Kapitza est faible, on peut conclure que le processus d'atteinte d'équilibre thermique est équivalent à une capacité qui se décharge dans une résistance. Dans le cas de l'⁴He, la chaleur à évacuer est donc donnée par (48) :

$Q = \rho c_p V_{\text{totale}} \approx 0,19 \text{ joules/cm pour } 13 \text{ cm}^3 \text{ d}'^4\text{He liquide.}$
 D'autre part, le temps de relaxation est de 2,5 minutes. Ainsi la conductibilité du Cuivre de connexion peut être chiffrée expérimentalement :

$$\frac{0,19}{2,5 \cdot 60} \approx 13 \cdot 10^{-4} \text{ Watt/cm K}$$

$$\frac{S_{\text{He}}}{L_{\text{He}}} K_{\text{He}}^3 = 13 \cdot 10^{-4} \text{ watt/cm K}$$

$$\Rightarrow L_{\text{He}}^3 = 3,07 \text{ cm} > 1 \text{ cm de la boîte.}$$

3,07 cm est comparable à la longueur effective L trouvée expérimentalement $\approx 2,3 \text{ cm}$. C'est donc l'effet de ces connexions qui explique l'écart de longueur effective observé.

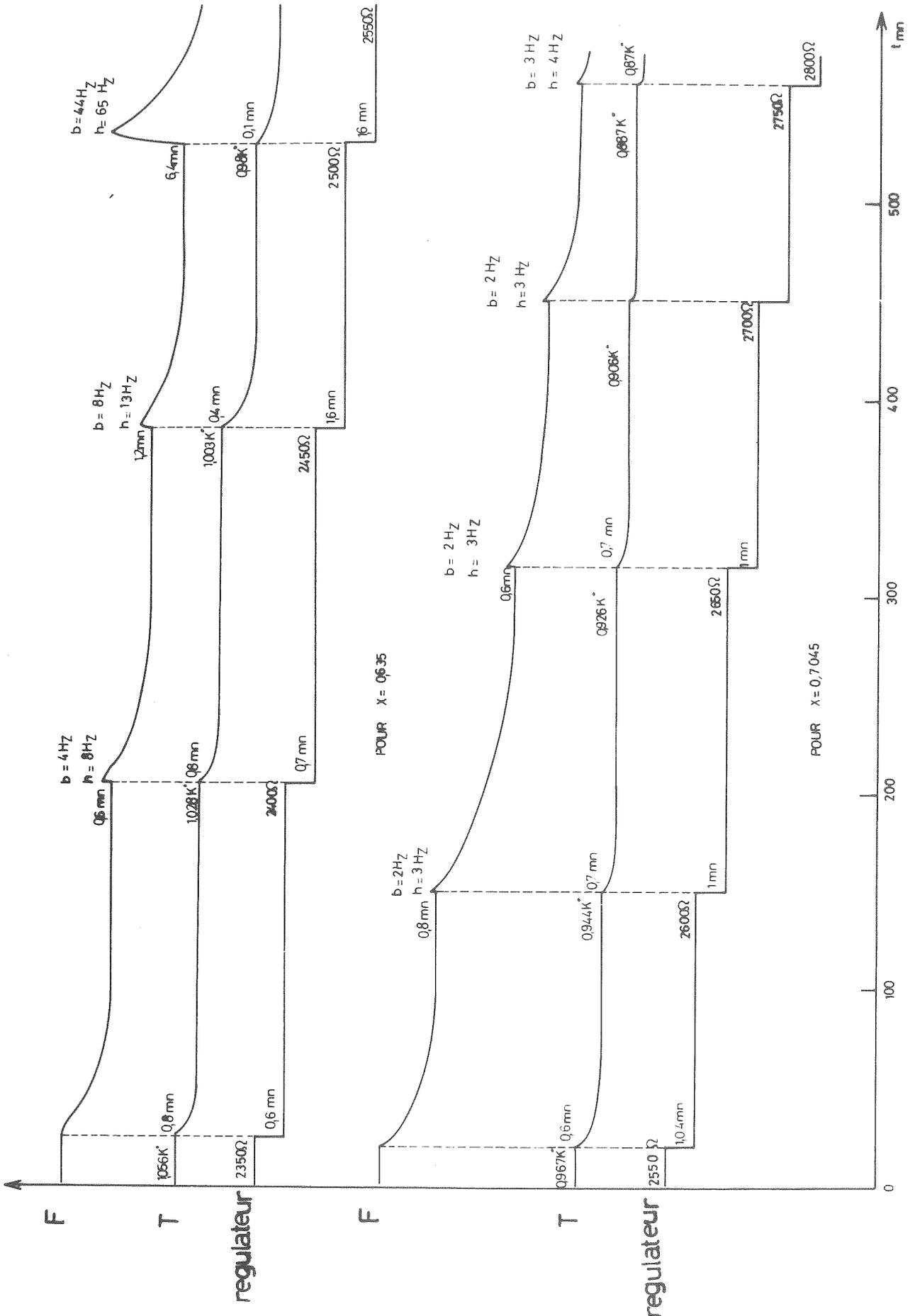
b) Film superfluide dans les mélanges :

Les travaux de LAHEURTE et al. (32) ont mis en évidence la formation d'un film superfluide apparaissant sur les parois dans les mélanges dilués en ^4He alors que la masse du mélange reste non superfluide. Il est important de connaître l'influence d'un tel film riche en ^4He sur nos mesures de compressibilité osmotique.

L'épaisseur de ce film qui est de l'ordre de dizaines d'Å est négligeable par rapport à celle de nos capacités de mesure qui elle est de centaines de microns.

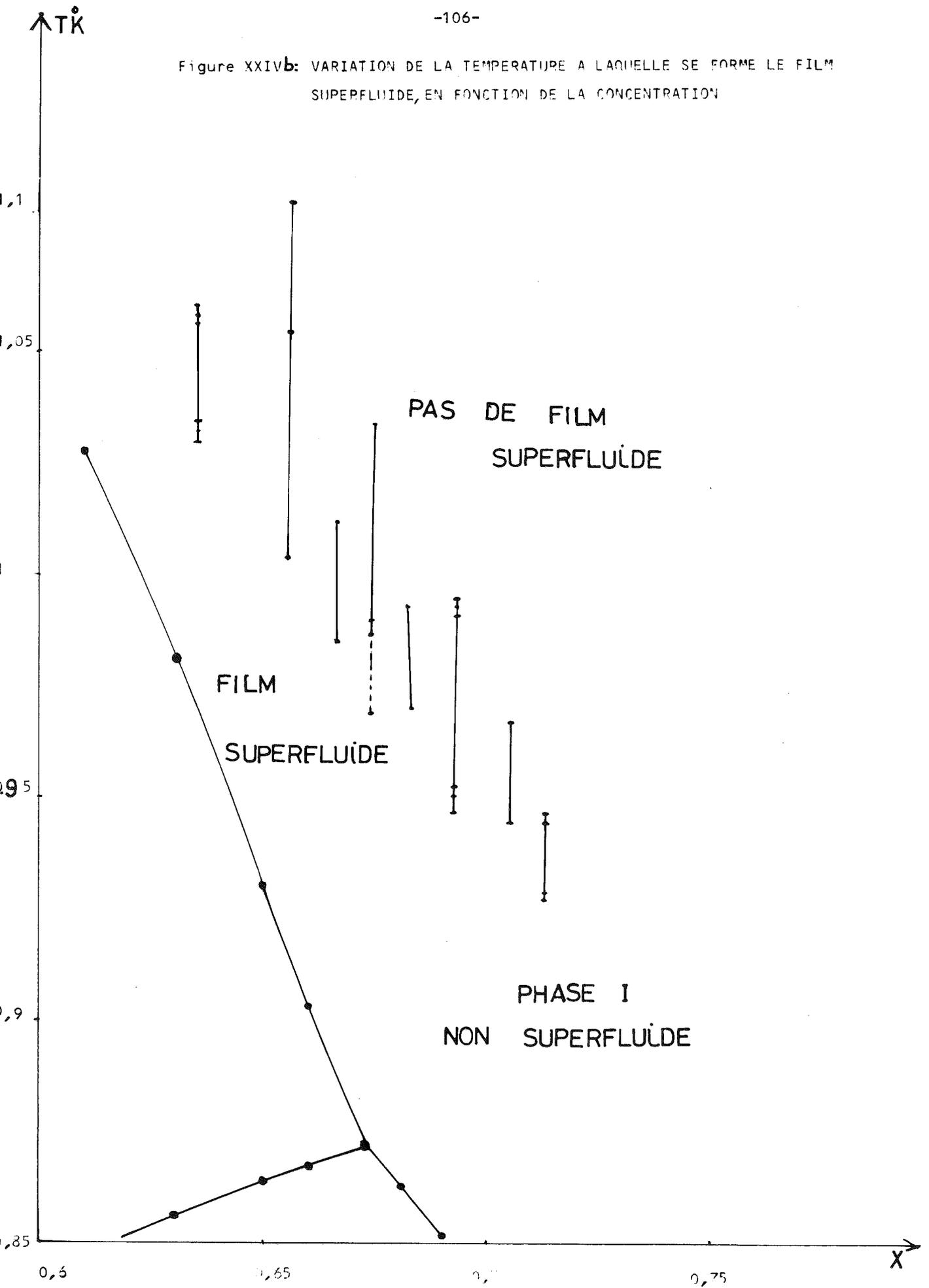
La perturbation que pourrait occasionner la présence de ce film est donc de peu d'importance ≈ 1 Hz. De plus comme notre méthode de mesure de la compressibilité osmotique est une mesure différentielle et comme le comportement du film est identique au niveau des deux capacités, son influence s'élimine par simple soustraction. L'épaisseur du film varie avec la température et sa température de formation a jusqu'à présent été observée et déterminée pour les solutions diluées en ^4He . Par contre, des prévisions de formation d'un film au-dessus du point tricritique ont été réalisées (LAHEURTE à paraître) mais aucune observation expérimentale n'a jusqu'à présent été faite. Il faut signaler que durant nos expériences nous avons observé un phénomène transitoire qui paraît indiquer la présence d'un film superfluide riche en ^4He près des parois. En effet après chaque modification de la température (refroidissement de la boîte), nous observons une réduction de fréquence sur nos deux oscillateurs, propre d'une migration de l' ^4He qui quitte les deux capacités en dessous d'une température caractéristique, fonction de la concentration. Ce phénomène a une durée ≈ 1 minute comparable au temps de mise en équilibre thermique des thermomètres. Au-dessus de la température caractéristique aucun effet transitoire (réduction de fréquence) n'est observé. En dessous de la température caractéristique, la chute de fréquence s'accroît au fur et à mesure que l'on s'écarte de cette température (Figure XXIV a).

Il est difficile d'expliquer complètement ce phénomène transitoire. En effet, l'existence d'un film statique d' ^4He ne donnerait



SCHEMA DE L'APPARITION DU FILM SUPERFLUIDE FIGURE XXIVB

Figure XXIVb: VARIATION DE LA TEMPERATURE A LAQUELLE SE FORME LE FILM SUPERFLUIDE, EN FONCTION DE LA CONCENTRATION



pas l'ordre de grandeur correct du phénomène observé. Par contre, la modification du point de fonctionnement entraînant un gradient de température transitoire permet de supposer un transfert d' ^4He à travers ce film tant que le gradient existe. Cette hypothèse est en bon accord avec les observations effectuées sur des mélanges dans lesquels existe un gradient de température. A partir de nos observations, il est possible de représenter la température (ou la gamme de températures) de formation d'un film en fonction de la concentration, au voisinage de la concentration tricritique, fig. (XXIV b).

C O N C L U S I O N

Nous avons réalisé un montage qui nous a permis de mesurer la compressibilité osmotique $\left(\frac{\partial X}{\partial \Delta}\right)_{T,P}$ et le volume molaire V_m dans les mélanges d' ^3He et d' ^4He . Ceci a été possible grâce à la haute précision atteinte dans la mesure de la constante diélectrique des mélanges d'hélium : $\pm 10^{-7}$ en précision relative, $\pm 10^{-5}$ en précision absolue. C'est la première fois que de telles mesures de constante diélectrique des mélanges au voisinage du point tricritique ont été effectuées. Cette précision a été obtenue grâce à la très haute stabilité de fréquence présentée par les oscillateurs de mesure que nous avons construits. Nous rappelons qu'une telle stabilisation de fréquence présente de grandes difficultés entre autres, celle du couplage parasite existant à haute fréquence. Nous avons résolu radicalement ce problème en utilisant, ce qui n'avait jamais été fait jusqu'alors des fibres optiques pour transmettre le signal haute fréquence. Cette précision expérimentale a rendu possible la mesure du volume molaire et l'étude de l'excès de volume δ avec une précision relative de $7 \cdot 10^{-5}$ et une précision absolue de 10^{-3} . Jusqu'à présent, aucune mesure de l'excès de volume n'avait été faite, si ce n'est celles effectuées par KERR à 10^{-3} près sur deux concentrations $x = 0,745$ et $0,533$, très loin du point tricritique. Nous avons pu affirmer, que le maximum de l'excès de volume est situé au voisinage de la concentration $x = 0,67$ et dans la plage de température située entre $0,8 \text{ K}^\circ < T < 1,05 \text{ K}^\circ$. La sensibilité de nos mesures nous a permis de suivre de faibles phénomènes transitoires que nous attribuons à l'apparition du film superfluide de 10 \AA d'épaisseur sur les parois.

C'est aussi la première fois que le gradient de concentration est mesuré directement au moyen de deux capacités placées à deux hauteurs différentes. On peut ainsi mesurer directement la compressibilité osmotique avec une précision d'autant plus grande que la température est proche de la température tricritique.

Nous avons mesuré l'exposant tricritique dans la phase normale : $\gamma = 1,013 \pm 0,05$. Ce résultat s'accorde avec ceux obtenus par des méthodes antérieures, comme celles de MEYER et de LEIDERER. Nos résultats obtenus à partir des mesures de tension de vapeur, recoupent ceux de MEYER et ils sont, ainsi que ceux obtenus par la méthode gravifique en bon accord avec les résultats antérieurs.

Notre méthode pourrait être directement étendue à la mesure du critère de convection de SCHECHTER ⁽⁴⁶⁾ et nous l'avons utilisée pour mesurer la thermodiffusion K_T (voir appendice A). Elle permettrait aussi de faire des mesures sous pression. Nous pourrions alors suivre l'évolution du point tricritique en fonction de ce paramètre. Enfin, elle rendrait possible l'étude de la compressibilité osmotique $(\frac{\partial X}{\partial \Delta})_{T,P}$ à basse température dans la région diluée en ^3He , où la pression saturante est faible et difficile à mesurer (voir appendice B).

B I B L I O G R A P H I E

- 1 - MEYER GOELLNER Behringer, Low Temp. Phys. 13, 113 (1973).
- 2 - TACONIS de BRUYN, obtouter, Progress in Low Temp. Phys., edited by cjgorter, vol. 4, p. 38 (1964).
- 3 - MEYER and al., Phys. Review Letters, vol. 26, n° 25 (21 Juin 1971).
- 4 - KERR, Phys. Review Letters, Vol. 12, p. 185 (1964).
- 5 - SYDORIAK Roberts, Phys. Review, 118-901 (1960).
- 6 - E.K. RIEDEL, H. MEYER and R.P. BEHRINGER, Journal of Low Temp. Phys. 22, 364 (1976).
- 7 - P. LEIDERER, D.R. WATTS and W.W. WEBB, Phys. Review Letters, 33, 483 (1974).
- 8 - R.B. GRIFFITHS and J.C. WHEELER, Phys. Rev. A 2, 1047 (1970).
- 9 - MEYER Boghosian, Phys. Review, vol. 146, p. 119 (1966).
- 10 - B.M. ABRAHAM and D.W. OSBORN, Journal of Low Temp. Physics, 5, 335 (1971).
- 11 - Z.C. KERR and R.H. SHERMAN, J. Low Temp. Phys. 3, 451 (1970).
- 12 - LANDAU et LIFCHITZ, Electrodyn. des milieux continus, p. 68.
- 13 - GRAF and al., Phys. Rev. Letters 19, 417 (1967).
- 14 - EDWARDS, E.M. IFFT, R.E. SARWINSKY, Phys. Review 177, 380 (1969).
- 15 - BARDEEN, BAYM, PINES, Phys. Rev., vol. 156, p. 207 (1967).

- 16 - C. EBNER, Phys. Rev. 156, 222 (1967).
- 17 - T.P. PTUCKHA, Soviet Phys. JETP 34 (7), p. 22 (1958).
- 18 - S. LT Conférence n° 13, C.M. LAI and T.A. KITCHENS, p. 576 (1974).
- 19 - C. KERR and D. TAYLOR, Ann. Phys. (N.Y.), 20-450, Proceedings of the seventh International Conference of Low Temp. Physics, Press Toronto Canada 1961, p. 606 (1962).
- 20 - SR de GROOT et P. MAZUR, Non equilibrium thermodynamics, North Holland, Pub. CO, ch. XI (1969).
- 21 - ISLANDER and W. ZIMMERMAN, Phys. Rev. A 7, p. 188 (1973).
Phys. Rev. A 4, p.2354 (1971).
- 22 - DANDACHE, Thèse 3ème Cycle
DANDACHE, LAHEURTE et PAPOULAR, J. de Phys. II, Tome 34, 1643 (1973)
et I, Tome 34, 635 (1973).
- 23 - M. PAPOULAR, LAHEURTE, DANDACHE, Journal de Phys., Tome 34, p 471 (1973).
- 24 - GROVER et SWIFT, J.L.T.P., 11, 751 (1973)
KAWASAKI et GUNTON, PRL 729, 1661 (1972).
- 25 - AHLERS et GREYWALL, L.T. Conference n° 13, p. 586 (1974).
- 26 - R.R. CONTE, Eléments de cryogénique, p. 246 (1970).
- 27 - R.H. SHERMAN, S.G. SYDORIAK and T.R. ROBERTS, J.R.N.B.S.A. Physics and chemistry 68 A, 579 (1964).
- 28 - T.P. BERNART and H.D. COHEN, Journal of Temp. Physics 14, 597 (1973).
- 29 - J.F. SCHOOLEY, R.J. SOULEN jz and G.A. EVANS jz, National Bureau of Standards, Dept. of Commerce, Washington D.C. 20234.

- 30 - DOUGLAS, L. MARTIN and Robert L. SNOWDON, Division of Physics
National Research Council Ottawa, Canada, Rev. Scin. Instrum. 46,
523 (1975).
- 31 - R.B. GRIFFITHS, Physics Review Letters 24, 715 (1970).
- 32 - J.P. LAHEURTE, Thèse Université Grenoble (1968).
- 33 - KERR and TAYLOR, Annals of Physics 26-292 (1964).
- 34 - ROBERTS T.R. and SYDOLIAK S.G., The physics fluids 3, 895 (1960).
- 35 - G. AHLERS, Phys. Rev. Lett. 24, 1333 (1970).
- 36 - G. AHLERS, Physical Review Letters 32, 144 (1974).
- 37 - LEIDERER et al., Physical Review Letters 34, 1080 (1975).
- 38 - D.B. ROE et H. MEYER, à paraître.
- 39 - DANDACHE et PAPOULAR, Journal de Phys. n° 3, 219 (1975).
- 40 - PAPOULAR, J. de Phys. C1 37, 237 (1976).
- 41 - R.B. GRIFFITHS, Physical Review B, Vol. 7, n° 1, 545 (1973).
- 42 - M. BLUME et al., Phys. Rev. Lett. 32, 544 (1974).
- 43 - B. WIDOM, J. Phys. Chem. 77, 2196 (1973).
- 44 - M.J. STEPHEN et J. Mc CAULEY, Phys. Lett. A 44, 89 (1973).
- 45 - K.G. WILSON et J. KOGUT, Phys. Reports 12 C, 76 (1974).
- 46 - R.S. SCHECHTER et M.G. VELARDE, Chem. Phys. Lett. 12-2-312 (1971)
et Phys. Fluids 15, 10, 1707 (1972).
- 47 - PAPOULAR, Journal. Low Temp. Physics (juillet 1976).
- 48 - J. WILKS, Oxford (1967).

LEGENDE DE FIGURES

| | |
|---|----|
| <u>Figure I.A</u> | 1 |
| Diagramme de séparation de phase. | |
| <u>Figure I.B</u> | 8 |
| Surfaces de coexistence dans un système métamagnétique. | |
| <u>Figure I.C</u> | 9 |
| Energie libre en fonction du paramètre d'ordre : isothermes critiques. | |
| <u>Figure II</u> | 11 |
| Diagramme de séparation de phase (complémentaire de la figure I.A). | |
| <u>Figure III</u> | 18 |
| La compressibilité osmotique en fonction de $\left \frac{T_c - T}{T_c} \right $ obtenue par MEYER (3) et LEIDERER (7). | |
| <u>Figure IV</u> | 23 |
| Schéma équivalent de l'oscillateur A - Diode tunnel. | |
| <u>Figure V</u> | 26 |
| Allure générale de f(X). | |
| <u>Figure VI</u> | 39 |
| Système de refroidissement. | |
| <u>Figure VII</u> | 44 |
| Boîte à mélange. | |
| <u>Figure VIII</u> | 48 |
| Schéma de thermométrie dans le calorimètre. | |
| <u>Figure IX</u> | 51 |
| Caractéristique d'une diode tunnel. | |

| | |
|--|-------|
| <u>Figure X</u> | 52 |
| Circuit d'un oscillateur. | |
| <u>Figure XI(a,b)</u> | 55-56 |
| Variation de la fréquence à vide en fonction du courant. | |
| <u>Figure XII</u> | 58 |
| Schéma du principe de mesure de fréquence. | |
| <u>Figure XIII</u> | 61 |
| Circuit du mélange. | |
| <u>Figure XIVa</u> | 66 |
| La fréquence en fonction de la température. | |
| <u>Figure XIV b</u> | 67 |
| La fréquence en fonction de la résistance. | |
| <u>Figure XV</u> | 70 |
| Valeur de la constante diélectrique en fonction de la concentration. | |
| <u>Figure XVI a</u> | 71 |
| La variation de la constante diélectrique en fonction de la température. | |
| <u>Figure XVI b</u> | 72 |
| Variation du volume molaire en fonction de la température. | |
| <u>Figure XVII</u> | 73 |
| Variation de T_{\min} en fonction de la concentration. | |
| <u>Figure XVIII a</u> | 75 |
| Variation du volume molaire en fonction de la concentration. | |
| <u>Figure XVIII b</u> | 77 |
| Variation de l'excès molaire δ en fonction de la concentration. | |
| <u>Figure XVIII c</u> | 78 |
| Schéma de la structure à courte distance du liquide He (hexagonale compacte locale). | |

| | |
|--|-------|
| <u>Figure XIX</u> | 81 |
| Variation de la pression saturante en fonction de la température. | |
| <u>Figure XX</u> | 82 |
| Variation de $\left(\frac{\partial P}{\partial X}\right)_T$ en fonction de la température. | |
| <u>Figure XXI</u> | 83 |
| Variation de $\left(\frac{\partial \Delta}{\partial X}\right)_{T,P}$ en fonction de $T-T_c$ (obtenue à partir de tension de vapeur). | |
| <u>Figure XXII (a)</u> | 90 |
| Variation de $\left(\frac{\partial \Delta}{\partial X}\right)_{T,P}$ en fonction de $T-T_c$ (obtenue à partir de la méthode gravifique). | |
| <u>Figure XXII(b)</u> | 91 |
| Variation de $\left(\frac{\partial \Delta}{\partial X}\right)_{T,P}$ en fonction de $T-T_c$ (obtenue à partir de nos mesures : gravifique, tension de vapeur). | |
| <u>Figure XXII (c)</u> | 92 |
| Variation de $\left(\frac{\partial X}{\partial \Delta}\right)_{T,P}$ en fonction de $\frac{ T-T_c }{T_c}$ obtenue à partir des différentes méthodes. | |
| <u>Figure XXIII a</u> | 98-99 |
| Trace des fréquences et des thermométries en fonction du temps. | |
| <u>Figure XXIII b</u> | 100 |
| Variation du temps de relaxation en fonction de la température. | |
| <u>Figure XXIV a</u> | 105 |
| Schéma de l'apparition du film superfluide. | |
| <u>Figure XXIV b</u> | 106 |
| Variation de la température à laquelle se forme le film superfluide en fonction de la concentration. | |

A P P E N D I C E A

I - DIFFUSION ET THERMODIFFUSION DANS LES MÉLANGES LIQUIDES
DILUÉS ^4He DANS ^3He A TRÈS BASSE TEMPÉRATURE

A : ÉTUDE EXPÉRIMENTALE

B : ÉTUDE THÉORIQUE.

Classification
 Physics Abstracts
 14.95

THERMODIFFUSION ET CONVECTION DANS LES MÉLANGES DILUÉS ^4He DANS ^3He LIQUIDE. I. ÉTUDE EXPÉRIMENTALE

H. DANDACHE (*) et J. P. LAHEURTE

Centre de Recherches sur les Très Basses Températures,
 CNRS, BP n° 166, 38042 Grenoble-Cédex, France

(Reçu le 15 décembre 1972, révisé le 12 février 1973)

Résumé. — Une étude expérimentale des gradients de concentration provoqués par un flux de chaleur a été effectuée dans deux mélanges isotopiques liquides dilués en ^4He . Les variations de concentration sont détectées par mesure de la constante diélectrique, les deux isotopes occupant un volume différent. Dans des conditions expérimentales habituelles, nous avons montré que l'influence du flux de chaleur peut être importante. Le déséquilibre de concentration est alors un élément perturbateur dans les mesures sur ces solutions. Dans un régime d'instabilité, nous avons mesuré le rapport de thermodiffusion effectif. Il est négatif, ce qui indique que l'isotope le plus lourd (^4He) est transféré vers les régions chaudes du liquide. Des perspectives très intéressantes sont ouvertes à ce type de mesure dans les mélanges d'hélium.

Abstract. — We present measurements of concentration gradients due to heat flow in two dilute liquid mixtures of ^4He in ^3He . Changes in concentration were observed by measuring the dielectric constant; the volumes occupied by the two isotopes being different. We have shown that in usual experiments the effects of heat flow may be important and disturbs the measurements. In the instability range we measure the effective thermal diffusion ratio. Its negative value means that the heavier isotope (^4He) is transferred towards the hot end of the liquid. Further experimentation of the thermal diffusion ratio should be undertaken in helium mixtures.

1. Introduction. — La présence d'un flux de chaleur dans les mélanges isotopiques d'hélium liquide peut perturber assez sérieusement les solutions homogènes. Roberts et Sydoriak [1] ont les premiers suggéré que des flux de chaleur susceptibles de provoquer une ébullition locale entraînaient des gradients de concentration importants dans le liquide. ^3He est transféré sous forme de bulles de vapeur des zones les plus chaudes vers les parties froides ou la surface libre du liquide. Des mesures récentes [2] destinées à déterminer la température de transition superfluide dans quelques mélanges concentrés en ^3He ont prouvé l'importance de ce phénomène. En présence de flux de chaleur provoquant une ébullition locale les variations de concentration peuvent atteindre par endroit 7 % à 10 %.

Lorsque le flux de chaleur est insuffisant pour provoquer l'ébullition locale, il subsiste cependant une diffusion des isotopes due à la présence d'un gradient de température (effet Soret). Cette diffusion est responsable d'un gradient de concentration dans le mélange liquide. G. Ahlers [3] a constaté, en étudiant la transition superfluide, par mesure de la conductibilité

thermique dans un mélange contenant 15 % ^4He , que ce gradient de concentration amène un élargissement de la transition. Il observe que la transition s'effectue dans un intervalle de température ΔT_λ au lieu d'apparaître à une température bien déterminée T_λ . Il est donc fondamental dans toutes les mesures sur les mélanges d'hélium de connaître l'importance de ce phénomène perturbateur.

Dans les solutions superfluides diluées en ^3He , I. M. Khalatnikov et V. N. Zharkov [4] ont calculé les coefficients de transport. Ils ont en particulier pu établir que pour des solutions diluées (dans le cadre du modèle à 2 fluides pour ^4He) le gradient de température ΔT est responsable d'un gradient de concentration Δx_3 à une température T :

$$\Delta x_3 = - \frac{\Delta T}{T} \cdot \Gamma \quad (1)$$

avec

$$\Gamma \simeq \frac{sm_3}{k} \quad (2)$$

x_3 est la concentration molaire ^3He , m_3 est la masse de l'atome ^3He , k la constante de Boltzmann et s l'entropie par unité de masse de ^4He .

(*) Boursier du Centre National de la Recherche Scientifique libanais.

Les mesures de G. Ahlers [3] sont décrites de manière satisfaisante en utilisant la valeur de Γ déterminée à partir de la relation (2).

Par ailleurs, T. P. Ptukha [5] a pu, pour des solutions superfluides très diluées en ^3He , vérifier les prévisions théoriques en mesurant la conductibilité thermique effective.

Dans les mélanges liquides dilués ^4He dans ^3He , la situation est tout à fait différente puisque ces solutions ne sont pas superfluides. Zharkov et Silin [6] ont cherché à évaluer les coefficients de transport dans ces solutions en considérant ^4He comme un gaz de quasi-particules dans un liquide de Fermi. Cette description semble d'ailleurs justifiée puisqu'elle permet d'expliquer des propriétés d'équilibre de ces mélanges [7]-[8]. Dans leurs calculs, Zharkov et Silin [6] ont été amenés à effectuer certaines approximations qui ont été par la suite contestées par Leggett et Ter Haar [9]. Dans leur étude théorique des propriétés de transport, H. Dandache, J. P. Laheurte et M. Papoular [10] ont discuté les différentes approximations effectuées successivement par Zharkov et Silin [7], et Leggett et Ter Haar [9], et ont établi la variation des coefficients de transport avec la température. Il n'existe malheureusement pas de résultats expérimentaux sur les propriétés de transport dans ces solutions qui permettent de vérifier les prévisions théoriques.

Aussi pour établir l'influence d'un gradient de température en tant qu'élément perturbateur dans les mesures sur les mélanges dilués en ^4He et éventuellement apporter des informations sur les propriétés de transport de ces solutions, nous avons mesuré la diffusion des isotopes en présence d'un gradient ∇T .

Dans la seconde section, nous décrivons l'appareil expérimental et la méthode de mesure. Cette technique originale utilise le fait que les volumes moyens effectifs occupés par les deux isotopes dans le liquide sont différents. Elle nous permet d'obtenir le gradient de concentration en fonction du gradient de température.

Dans la troisième section, nous présentons les premiers résultats obtenus pour deux mélanges dilués en ^4He et discutons les différents mécanismes responsables des gradients de concentration observés.

Enfin dans la conclusion, nous discutons les améliorations possibles et perspectives pour ce type de mesure.

2. Techniques expérimentales. — Nous cherchons à mesurer simultanément le gradient de température et le gradient de concentration dans l'état stationnaire. La technique habituellement utilisée dans les liquides [11] consiste à prélever des échantillons aux points le plus chaud et le plus froid et à mesurer leurs concentrations respectives. Cette méthode est difficilement applicable dans les mélanges isotopiques d'hélium. Il faut en effet refroidir ces solutions dans une gamme de température ≈ 1 K. Nous avons donc été amenés à utiliser une méthode originale pour mesurer les gra-

dients de concentration provoqués par un flux de chaleur.

2.1 APPAREIL CRYOGÉNIQUE ET MESURE DE TEMPÉRATURE. — L'appareil cryogénique permettant de refroidir les mélanges isotopiques d'hélium est schématisé figure 1. La réduction de la pression, par pompage successivement au-dessus d'un bain de 6 l ^4He liquide puis d'un réservoir (1) contenant 20 cm³ ^4He liquide, abaisse la température à 1,2 K puis $\approx 0,9$ K. La partie supérieure du porte-échantillon (Fig. 1) est en contact thermique avec le réservoir (2) ^3He liquide. La partie inférieure de ce porte-échantillon dans lequel est condensé le mélange à étudier est par contre en contact thermique avec un sel paramagnétique d'alun de fer ammonium.

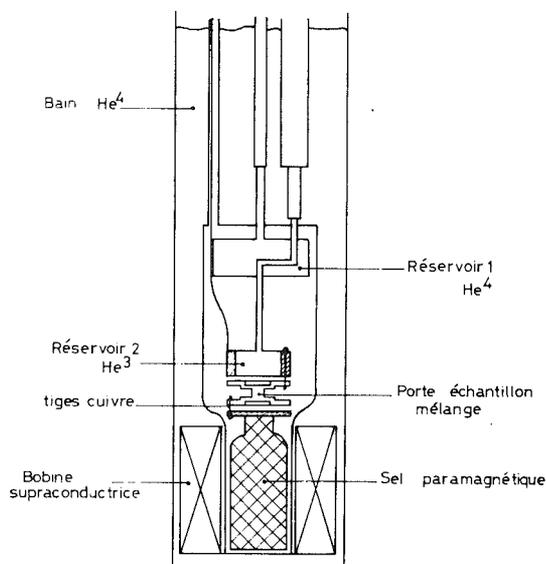


FIG. 1. — Appareil cryogénique.

Le pompage du gaz au-dessus de ^3He liquide ($\approx 1,2$ cm³) permet d'atteindre une température $\approx 0,3$ K. La désaimantation adiabatique du sel paramagnétique, initialement placé dans un champ magnétique de 20 kOe, produit par une bobine supraconductrice, peut réduire la température de 0,9 K à 0,2 K. Nous disposons ainsi de deux réfrigérateurs. En utilisant l'un ou l'autre de ces réfrigérateurs, nous modifions la position du point le plus froid dans le liquide, couche supérieure ou couche inférieure du liquide.

Deux résistances de carbone R_1 et R_2 (220 Ω Speer) sont fixées sur les plaques de cuivre qui constituent les parties supérieures et inférieures du porte-échantillon (Fig. 2). Ces résistances, en bon contact thermique avec les couches supérieures et inférieures du liquide, sont utilisées comme thermomètres. Ces thermomètres secondaires sont étalonnés au-dessus de 1,2 K à partir de la mesure de la tension de vapeur de

⁴He liquide pur. En dessous de cette température, nous utilisons la mesure de susceptibilité magnétique d'un sel de nitrate de cérium magnésium.

Cet étalonnage nous permet de relier les valeurs de la résistance R à la température T par des lois du type

$$T = \frac{(\log R)^2}{a_0 + a_1 \log R + a_2 (\log R)^2 + a_3 (\log R)^3}, \quad (3)$$

où a_0, a_1, a_2 et a_3 sont des paramètres.

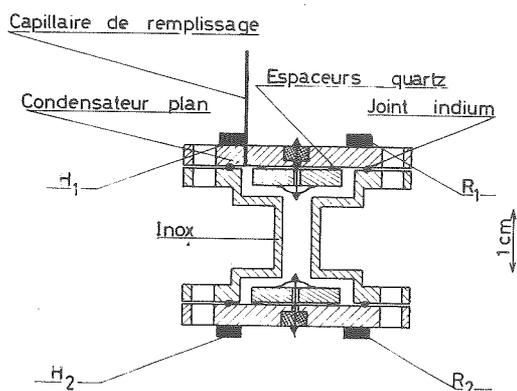


FIG. 2. — Porte-échantillon. H_1, H_2 , résistances de chauffage en constantan ; R_1 et R_2 , résistances de carbone 220 Ω Speer utilisées comme thermomètres. Les deux plaques de cuivre formant les armatures d'un condensateur sont pressées l'une contre l'autre par l'intermédiaire d'une lame ressort. Celle-ci est fixée à un fil de cuivre qui sert également d'électrode et dont le passage à travers une perle de verre assure l'isolement électrique de la seconde armature.

La précision sur la température absolue est estimée à $\pm 2\%$. Dans ce type de mesure, c'est bien sûr la variation entre l'état initial et final qui nous intéresse. Dans ces conditions, c'est l'incertitude relative sur la variation de température provoquée par le flux de chaleur qui est importante. Cette incertitude relative est d'autant plus grande que la variation de température est faible.

2.2 MESURE DES CONCENTRATIONS. — La mesure des concentrations des couches inférieures et supérieures du liquide s'effectue dans le porte-échantillon représenté (Fig. 2). Le corps du porte-échantillon est en inox pour permettre l'établissement du gradient de température. Les concentrations aux points froid et chaud du liquide sont déterminées par mesure de la constante diélectrique. Les couches inférieures et supérieures du liquide dans le porte-échantillon constituent les diélectriques de deux condensateurs plans. Les armatures de ces condensateurs sont formées par des plaques en cuivre de 2 à 3 mm d'épaisseur. Les surfaces en regard des armatures sont isolées. La distance entre deux armatures d'un condensateur est déterminée par des espaceurs en quartz (Fig. 2) de 0,03 mm d'épaisseur. Ces condensateurs plans dont la capacité est ≈ 60 pF font partie de deux circuits

oscillants à diodes tunnel, dont tous les autres éléments sont maintenus à température fixe. Les fréquences délivrées par ces oscillateurs nous fournissent alors une mesure directe des constantes diélectriques des couches inférieures et supérieures du liquide. Les fréquences d'oscillation sont ≈ 10 MHz tandis que la stabilité de fréquence est $\approx \pm 5 \times 10^{-7}$. Pour chaque oscillateur, nous mesurons les fréquences F_0 et F'_0 avant l'introduction du mélange. Les variations de fréquence $F_1 - F_0$ et $F_2 - F'_0$ dues à l'influence du diélectrique liquide sont importantes ≈ -50 kHz. Elles nous permettent également de vérifier le niveau de remplissage du porte-échantillon. En particulier nous pouvons ainsi nous assurer que le liquide remplit entièrement tout l'espace entre les armatures du condensateur plan supérieur (Fig. 2).

La fréquence d'un oscillateur est reliée à la susceptibilité électrique χ du liquide par :

$$F = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{C_1}{C_2 + \frac{\epsilon_0 S}{e} (1 + \chi)}} \quad (4)$$

C_1 et C_2 sont des constantes > 0 ; S est la surface en regard des armatures ; e la distance entre ces armatures et ϵ_0 la constante diélectrique du vide.

La susceptibilité électrique χ est liée au nombre de particules par unité de volume n par la relation de Clausius Mosotti

$$\frac{n\alpha}{3\epsilon_0} = \frac{\chi}{3 + \chi}, \quad (5)$$

où α représente la polarisabilité des molécules. Pour ³He, ⁴He ou les mélanges isotopiques d'hélium liquide, α est identique et $\chi \ll 1$.

Il est dans ces conditions possible d'obtenir des éq. (4) et (5)

$$\frac{F - F_0}{F_0} \approx -C_0 n \quad (6)$$

la constante C_0 étant donnée par :

$$C_0 \approx \frac{1}{2} \frac{S\alpha}{C_2 e + \epsilon_0 S} \quad (7)$$

F_0 est la fréquence mesurée avant l'introduction du mélange c'est-à-dire pour $\chi = 0$.

En mesurant la fréquence F nous détectons la densité de particules n présente entre les armatures. Le nombre de particules par unité de volume dépend bien sûr de la concentration molaire ⁴He, x :

$$n = \frac{1}{xv_4 + (1-x)v_3}, \quad (8)$$

v_4 et v_3 représentant respectivement les volumes occupés par un atome ⁴He ou ³He dans la solution. Nous obtenons alors à partir des relations (6) et (8) que la variation de fréquence ΔF observée sous l'influence d'une variation de température locale ΔT

dépend à la fois de la variation de concentration Δx et de ΔT [12]

$$\frac{-\Delta F}{F - F_0} \simeq [n(v_4 - v_3) \Delta x + \alpha_p \Delta T] \quad (9)$$

α_p est le coefficient de dilatation volumique de ^3He liquide. La différence des volumes moyens occupés par les atomes ^3He et ^4He dans une solution diluée en ^4He est connue [13]

$$v_4 = v_3(1 + \beta) \quad (10)$$

avec $-\beta \simeq 0,33$. Il faut souligner que c'est cette différence des volumes ($\beta \neq 0$) qui nous permet de détecter Δx par mesure de la variation de fréquence.

2.3 MÉTHODE EXPÉRIMENTALE. — Tout d'abord le mélange liquide est en équilibre à une température donnée, déterminée par les valeurs de résistances R_1 et R_2 . A cette température nous mesurons les fréquences respectives F_1 et F_2 des deux oscillateurs. Le gradient de température entre les couches supérieures et inférieures du liquide est alors produit en envoyant une puissance de chauffage connue dans l'une ou l'autre des résistances de constantan H_1 ou H_2 (Fig. 2). La température du point le plus froid du liquide peut

éventuellement être maintenue constante en présence de ce flux de chaleur, en modifiant la puissance frigorifique du réfrigérateur.

Pour chaque couche du liquide, nous mesurons les variations de température ΔT_1 et ΔT_2 provoquées par le flux de chaleur ainsi que les variations de fréquence des deux oscillateurs ΔF_1 et ΔF_2 . Nous avons alors, en supposant les températures moyennes des deux couches de liquide T_1 et T_2 :

$$\frac{-\Delta F_1}{F_1 - F_0} \simeq n(v_4 - v_3) \Delta x_1 + \alpha_p(T_1) \cdot \Delta T_1 \quad (11)$$

$$\frac{-\Delta F_2}{F_2 - F_0} \simeq n(v_4 - v_3) \Delta x_2 + \alpha_p(T_2) \cdot \Delta T_2 \quad (12)$$

Bien entendu, pour des variations faibles autour de l'équilibre $T_1 \simeq T_2$.

Le gradient total de concentration dans le liquide résultant de la perturbation que nous avons créée est :

$$\Delta x = \Delta x_1 - \Delta x_2 \quad (13)$$

Il peut être relié aux variations de fréquence mesurées dans les deux oscillateurs. En utilisant les éq. (11) à (13) nous obtenons alors :

$$\Delta x \simeq \frac{(1 + \beta x) \left[\frac{\Delta F_1}{F_0 - F_1} - \frac{\Delta F_2}{F_0 - F_2} - \alpha_p(T_1) \Delta T_1 + \alpha_p(T_2) \Delta T_2 \right]}{\beta} \quad (14)$$

Le gradient de température ΔT dans le liquide, provoqué par le flux de chaleur, est déterminé en mesurant les variations des résistances R_1 et R_2

$$\Delta T = \Delta T_1 - \Delta T_2 \quad (15)$$

Les valeurs du coefficient de dilatation volumique α_p sont connues [14] et nous pouvons ainsi tenir compte de cette correction due à la variation de température pour calculer le gradient de concentration molaire dans le liquide (14).

La concentration massique c est liée à la concentration molaire x par l'intermédiaire des masses des deux isotopes m_4 et m_3 :

$$c = \frac{m_4 x}{m_3(1 - x) + m_4 x} \quad (16)$$

Pour des gradients faibles et en l'absence de convection, nous pourrions déduire des mesures le rapport de thermodiffusion K_T

$$K_T = -T \frac{\Delta c}{\Delta T} \quad (17)$$

qui à partir des relations (14) à (17) s'écrit :

$$K_T \simeq -T \frac{m_4}{m_3} \frac{\Delta x}{\Delta T} \quad (18)$$

Nous montrons dans l'appendice qu'une mesure de K_T fournit des indications sur les variations des fonctions de distribution par rapport à l'équilibre.

Il faut signaler par contre que dans un régime d'instabilité K_T déterminé à partir de (18) ne représente plus le rapport de thermodiffusion mais seulement une valeur effective qui mesure les distributions de concentration et température dans le liquide.

Pour une température T donnée, nous faisons varier la puissance de chauffage de manière à obtenir pour différents gradients de température les gradients de concentration correspondants. Nous vérifions que l'état stationnaire est atteint en observant l'équilibre des fréquences et des températures en présence du flux de chaleur.

3. Résultats. — Nous avons étudié deux mélanges de concentration molaire ^4He 2,5 % et 13,5 %.

Une étude systématique en fonction du gradient de température a été effectuée sur la solution à 2,5 % sous pression de vapeur saturante. Le niveau supérieur du liquide est situé dans le capillaire de remplissage au-dessus de la boîte (Fig. 2). La température du point froid, correspondant au point le plus bas de notre boîte, est $\simeq 1,26$ K. La température de la couche supérieure du liquide varie jusqu'à plus de 2 K. Les variations relatives de fréquence sont présentées

figure 3 pour les deux oscillateurs. Dans ce diagramme, nous n'avons pas directement les variations de concentration puisque nous ne tenons pas compte de l'influence de la dilatation volumique. Cependant, il est intéressant de remarquer que l'échelle des variations relatives de fréquence $\Delta F/(F_1 - F_0)$ est proportionnelle à celle de la variation de concentration (Fig. 3). On constate tout d'abord que pour des gradients de température $\lesssim 0,2$ K, les variations de fréquence restent faibles. Dans cette gamme, une analyse détaillée des mesures pour obtenir K_T est difficile, car à cette température, l'influence de la dilatation volumique est forte. Toutefois, nous observons que K_T est négatif et les atomes ^4He diffusent donc vers les points les plus chauds (Δx et ΔT sont de même signe).

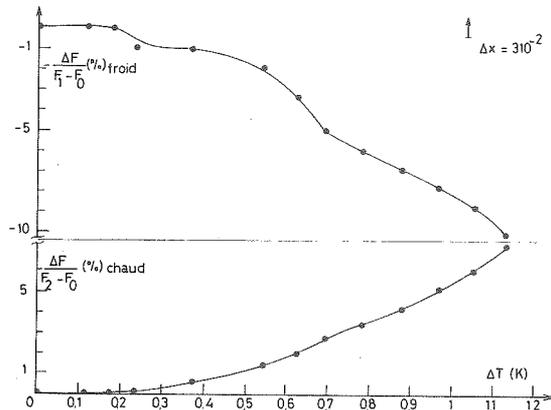


FIG. 3. — Variations de fréquences observées aux points froid et chaud en fonction du gradient de température. Δx fournit l'échelle de variation de la concentration.

Par contre, pour des $\Delta T > 0,2$ K, la diminution de fréquence observée au point le plus froid caractérise localement l'augmentation de la concentration en ^4He (Δx et ΔT de signes opposés). Pour de tels gradients de température, l'ébullition locale des atomes ^3He au point chaud s'accompagne donc d'un transfert ^4He vers le point froid. L'état stationnaire est atteint lorsque la vaporisation a provoqué une augmentation de la pression du gaz jusqu'à sa valeur d'équilibre, à la température considérée.

Cette expérience montre que très rapidement l'ébullition provoque des variations relatives de concentration considérables. Elle confirme ainsi que les résultats obtenus lors des mesures de résistance thermique superficielle dans les mélanges [2] peuvent être expliqués par la formation de couches de liquide plus concentrées en ^4He sous l'influence de l'ébullition.

Nous avons étudié ce même mélange à plus basse température, $T \simeq 0,7$ K lorsque l'influence de la dilatation volumique est moins forte. En provoquant des déséquilibres de température faibles $\Delta T/T \lesssim 10\%$ (Fig. 4), nous avons déterminé les variations de concentration résultantes, tenant en compte les effets de dilatation volumique (14). Nous obtenons alors :

$$K_T \simeq -33 \times 10^{-2} \simeq -10 c$$

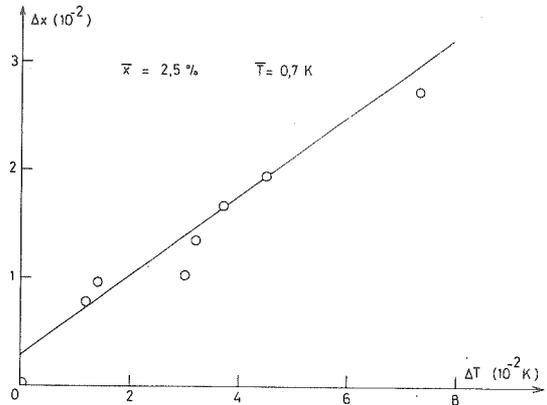


FIG. 4. — Gradient de concentration en fonction du gradient de température dans le liquide ($x \simeq 2,5\%$).

puisque la concentration massique de notre mélange est $c \simeq 3,3\%$. Finalement, nous avons étudié un mélange de concentration molaire ^4He (13,5%), $c \simeq 18\%$, de manière à observer plus facilement les variations de concentration tout en restant dans le domaine linéaire des faibles perturbations qui caractérisent le traitement d'Onsager [15]. Les résultats obtenus pour ce mélange sont présentés figure 5 et nous permettent d'obtenir :

$$K_T \simeq -2,46 \simeq -14 c.$$

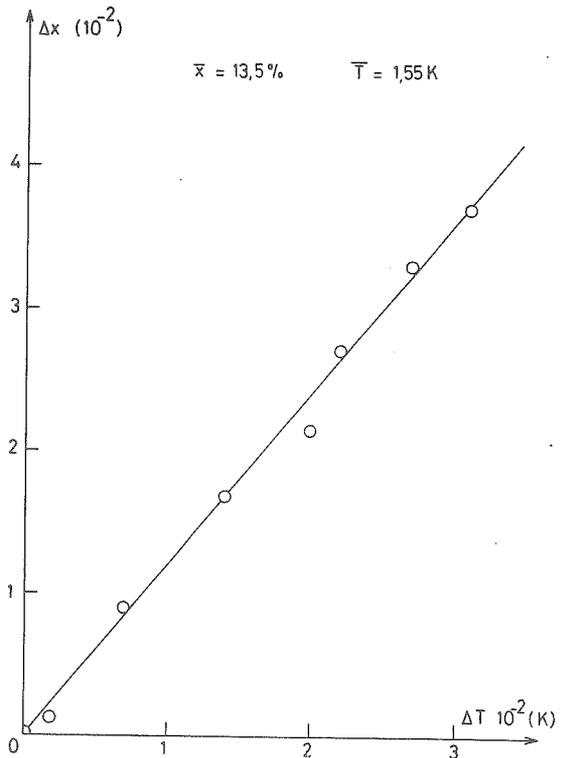


FIG. 5. — Gradient de concentration en fonction du gradient de température dans le liquide ($x \simeq 13,5\%$).

Sous l'influence de gradients de température plus élevés, nous observons également l'apparition de l'ébullition qui tend à modifier le sens de variation de Δx et ne permet plus une analyse simple des résultats à partir de (14).

L'incertitude relative sur $K_T \approx 30\%$ est importante. Le signe négatif obtenu pour K_T indique que le courant d'impuretés tend à accroître la concentration ^4He au point le plus chaud.

Il faut souligner que les conditions expérimentales déterminent un paramètre critique au-delà duquel apparaît un régime instable [16] (phénomène de Bénard à deux composants)

$$R_c = \gamma \frac{K_T}{T} \frac{\rho g}{\eta D} d^4 (T_{\text{bas}} - T_{\text{haut}}) \quad (19)$$

η et γ sont respectivement la viscosité et le coefficient de dilatation massique du mélange, $d \approx 16$ mm est la distance entre les couches froides et chaudes du liquide, g l'accélération de la pesanteur. Lorsque $R_c \gtrsim 720$, on observe une instabilité due à la convection. Dans les mélanges où $K_T < 0$, cette instabilité apparaît si le point froid est situé le plus bas. Nous mesurons alors K_T effectif qui tient compte à la fois de la convection et de la thermodiffusion. Dans nos expériences la géométrie est différente de celle du problème classique de Bénard et le diamètre de la colonne de diffusion doit intervenir. Cependant, nous notons que pour nos conditions expérimentales $R_c \gg 720$, ce qui laisse présumer l'existence de convection [17].

Nous avons remarqué que les temps de mise en équilibre thermique et de concentration étaient courts (environ quelques minutes) comparés à ceux attendus par diffusion, ce qui confirme le caractère dominant de la convection. Il faut également signaler que lorsque le point le plus bas du liquide est le plus chaud, nous obtenons des fluctuations périodiques (environ quelques minutes) de concentration autour de la valeur moyenne. Notons que dans les mélanges liquides où $K_T < 0$, on s'attend à des oscillations de concentration de faible amplitude et longue période [16].

Ces expériences ne permettent donc pas d'obtenir le rapport de thermodiffusion en raison de la convection mais fournissent du moins son signe.

4. Conclusion. — Nous avons tout d'abord mis en évidence l'importance des phénomènes d'ébullition locale qui se manifeste par la vaporisation ^3He et le transfert ^4He vers les zones les plus froides du liquide. C'est un facteur de perturbation important puisqu'il entraîne alors des gradients de concentration considérables en présence des gradients de température.

Le traitement quantique [10] ayant permis de calculer K_T n'est certainement pas applicable à haute température et nous obtenons d'ailleurs un signe différent de celui attendu. Ce résultat n'est toutefois

pas surprenant. D'une part, il existe de nombreux systèmes [16] dans lesquels on observe une inversion du signe de K_T (dans la solution benzène-méthanol K_T devient > 0 pour les faibles concentrations). D'autre part, les expressions théoriques de δn_{i1} et δn_{i2} (voir appendice) ne seront certainement pas les mêmes à haute température $T > 0,1$ K et pour des solutions moins diluées. Le choix d'un potentiel d'interaction différent du potentiel de contact [10], une variation de m_4^* avec la température conduisent à des résultats différents pour δn_{i2} donc pour K_T .

Ces premières expériences ont montré que cette technique particulière permet de mesurer le rapport de thermodiffusion dans les mélanges liquides binaires s'il existe une différence entre les volumes occupés par les deux constituants.

Une augmentation de la stabilité de fréquence devrait permettre d'accroître la précision sur K_T . Il serait également intéressant, pour réduire les erreurs, de mesurer le coefficient de dilatation volumique dans le même porte-échantillon au cours de l'expérience. De nouvelles expériences peuvent être envisagées :

— Une étude systématique de la thermodiffusion dans ces mélanges en fonction de la température et de la concentration devrait permettre de détecter une inversion éventuelle du signe de K_T . Il faudrait pour cela modifier les conditions expérimentales en réduisant la distance entre les points chauds et froids pour décrire les zones d'instabilité et de stabilité ($R_c \leq 720$) et discerner les différentes contributions de K_T effectif.

— Au voisinage du point tricritique dans ces mélanges, le rapport K_T doit diverger [18]. Nous avons établi que ce coefficient peut être mesuré et une étude dans un régime transitoire [11] peut fournir des informations sur le comportement des coefficients de diffusion D et de thermodiffusion D' .

Appendice. Rapport de thermodiffusion K_T . — Dans un mélange dilué en ^4He le courant d'impuretés (^4He), \mathbf{i} , est lié aux gradients de température et concentration [19]

$$\mathbf{i} = -\rho D \left(\nabla c + \frac{K_T}{T} \nabla T \right) \quad (20)$$

ρ est la densité du mélange et ∇c le gradient de concentration massique ^4He .

Dans l'état stationnaire, $i = 0$, la mesure de Δc et ΔT permet de déterminer le rapport de diffusion thermique K_T .

Les calculs [6], [10] de K_T à partir de l'équation de Boltzmann donnent des résultats différents suivant la nature des approximations faites. Il est intéressant de souligner l'origine de cette différence et de montrer que la valeur de K_T fournit des informations sur la variation des fonctions de distribution des particules par rapport à l'équilibre.

Les impuretés ^4He se comportent comme un gaz de quasi-particules dont le spectre d'énergie est [7] :

$$E = -E_4 + \frac{q^2}{2m_4^*} \quad (21)$$

L'énergie de liaison d'un atome ^4He dans le liquide, $-E_4$, et la masse effective de la quasi-particule, m_4^* , sont supposées constantes [7]-[8]. L'impulsion de la quasi-particule est q .

Dans la limite basse température ($T \lesssim 0,1$ K), les variations δn_i de la fonction de distribution des impuretés par rapport à l'équilibre, sous l'influence des gradients de température ou concentration, s'écrivent [10] :

$$\delta n_{i1} = -n_{i0} f(T) q^r \cdot \frac{\Delta c}{c} \quad (22)$$

$$\delta n_{i2} = -n_{i0} f(T) q^r \left(\frac{q^2}{2m_4^* kT} - \frac{3}{2} \right) \frac{\Delta T}{T} \quad (23)$$

n_{i0} est la fonction de distribution de ^4He à l'équilibre. C'est celle d'un gaz de Boltzmann dilué [20]

$$n_{i0} = \frac{x}{V} N_0 \left(\frac{2\pi\hbar^2}{m_4^* kT} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{q^2}{2m_4^* kT} \right) \quad (24)$$

N_0 est le nombre d'Avogadro, x et V sont respectivement la concentration molaire initiale ^4He et le volume molaire du mélange.

$f(T)$ est une fonction de la température qui est différente [6], [10] suivant la valeur de l'exposant r de q .

Le courant d'impuretés est par définition :

$$i_1 = \int \mathbf{q} \delta n_{i1} d\mathbf{q} = -\rho D \nabla c \quad (25)$$

$$i_2 = \int \mathbf{q} \delta n_{i2} d\mathbf{q} = -\rho DK_T \frac{\nabla T}{T} \quad (26)$$

Divisant les relations (26) et (25) et utilisant les éq. (22) et (23), il vient :

$$K_T = +x \frac{\int q^{r+3} \exp\left[-\left(\frac{q^2}{2m_4^* kT}\right)\right] \left(\frac{q^2}{2m_4^* kT} - \frac{3}{2}\right) dq}{\int q^{r+3} \exp\left[-\left(\frac{q^2}{2m_4^* kT}\right)\right] dq} \quad (27)$$

En intégrant le numérateur par parties, il est facile d'établir :

$$K_T = +c \frac{r+1}{2} \quad (28)$$

Ce résultat est très important. Il indique en effet [19] que K_T est bien proportionnel à c , le coefficient de proportionnalité étant lié à l'exposant r de q dans les relations (22) et (23).

Une mesure de K_T fournit la valeur de r . Dans la limite des solutions très diluées à basse température, la connaissance de r permettrait de vérifier la validité des approximations faites dans les calculs théoriques [10], avec $r = 3$, on doit trouver $K_T = 2c$.

Cependant, ces calculs à partir de l'équation de Boltzmann sont uniquement valables à très basses températures, où la mesure de K_T est difficile. En effet, les concentrations molaires des mélanges stables sont alors très faibles et il est difficile de détecter les variations de concentration engendrées par le flux de chaleur. A plus haute température et pour des solutions moins diluées, le calcul de δn_i n'a pas été effectué. On est alors conduit à utiliser un traitement thermodynamique phénoménologique [10]. La valeur expérimentale de K_T , sa variation avec la concentration comparée avec l'éq. (28) sont toutefois intéressantes [21] car elles peuvent permettre de déterminer qualitativement l'influence de la température et de la concentration sur δn_{i2} .

Bibliographie

- [1] ROBERTS, T. R. et SYDORIAK, S. G., *Phys. Fluids* 3 (1960) 895.
- [2] LAHEURTE, J. P., MANCHESTER, F. D., *Cryogenics* 5 (1972) 362.
- [3] AHLERS, G., *Phys. Rev. Lett.* 24 (1970) 1333.
- [4] KHALATNIKOV, I. M. et ZHARKOV, V. N., *ZETF* 32 (1957) 1108 ; *Sov. Phys. JLTTP* 5 (1957) 905.
- [5] PTUKHA, F. P., *ZETF* 40 (1961) 1583 ; *Sov. Phys. JETP* 13 (1961) 1112.
- [6] ZHARKOV, V. N. et SILIN, V. P., *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* 37 (1959) 1430 ; *Sov. Phys. JETP* 10 (1960) 102.
- [7] SAAM, W. F. et LAHEURTE, J. P., *Phys. Rev.*, A 4 (1971) 1170.
- [8] LAHEURTE, J. P. et KEYSTON, J. R. G., *Cryogenics* 11 (1971) 485.
- [9] LEGGETT, A. J. et TER HAAR, D., *Phys. Lett.* 11 (1964) 129.
- [10] DANDACHE, H., LAHEURTE, J. P. et PAPOULAR, M., *T. Physique*, 34 (1973) 643.
- [11] BOBROVA, G. I. et RABINOVICH, G. D., *Non stationary heat and mass transfer* p. 67 (1965) Academy of Sciences Belorussian (IPST, Jerusalem) (1967).
- [12] Les variations de fréquence avec la température en l'absence de diélectrique liquide sont suffisamment faibles pour être négligées.
- [13] KERR, E. C., *Low Temp. Phys. and Chem.*, Dillinger (Univ. of Wisconsin Press) (1958) p. 158.

- LAHEURTE, J. P., à paraître dans *J. Low Temp. Phys.*.
- [14] WILKS, J., *The properties of liquid and solid helium* (Clarendon Press-Oxford) (1967) Table A 9, p. 672.
- [15] Ce traitement appliqué aux solutions diluées en ^4He est présenté référence [10].
- [16] VELARDE, M. G. et SCHECHTER, R. S., *Chem. Phys. Lett.* **12** (1971) 312 et *Phys. Fluids* **15** (1972) 1707.
- [17] Avec $K_T > 0$, comme prévu [10] à très basse température, nos mesures dans ce porte-échantillon n'auraient pas provoqué de convection et auraient fourni la valeur du rapport de thermodiffusion.
- [18] DANDACHE, H., LAHEURTE, J. P. et PAPOULAR, M., à paraître dans *J. Physique*, **34** (1973) 473.
- [19] DE GROOT, S. R. et MAZUR, P., *Non Equilibrium Thermodynamics* (North Holland Pub. Co) (1969) chapitre XI.
- [20] LANDAU, L. et LIFSCHITZ, E., *Physique Statistique*, chapitres IV et V (Éditions Mir Moscou) 1967.
- [21] Pour des solutions diluées en ^4He , les éq. (34) et (50) de référence [10] pour J_{ij} font prévoir les formes de δn_{i1} et δn_{i2} éq. (22) et (23) de ce travail si l'on admet toujours le modèle du gaz de quasi-particules sans interactions et un potentiel de contact entre particules.

Classification
 Physics Abstracts
 14.95

DIFFUSION ET THERMODIFFUSION DANS LES MÉLANGES LIQUIDES DILUÉS ^4He DANS ^3He A TRÈS BASSE TEMPÉRATURE. II. ÉTUDE THÉORIQUE

H. DANDACHE (*), J. P. LAHEURTE, et M. PAPOULAR

Centre de Recherches sur les Très Basses Températures,
 CNRS, BP n° 166, 38042 Grenoble-Cédex, France

(Reçu le 15 décembre 1972)

Résumé. — On propose une théorie de la diffusion de masse (D) et de la thermodiffusion (k_T) dans les solutions isotopiques d'hélium liquide diluées en ^4He . A « haute température » ($T \simeq 1$ K), une approche phénoménologique permet de relier à k_T la variation de conductibilité thermique par rapport à ^3He pur. A très basse température, le calcul, basé sur une équation de Boltzmann, donne : $D \sim T^{-1}$ et $k_T = + 2 c$ (c : concentration massique de ^4He).

Abstract. — We present a theory of mass diffusion (D) and thermodiffusion (k_T) in liquid helium isotopic mixtures at low ^4He concentration (c). At « high temperature » ($T \simeq 1$ K), k_T is phenomenologically related to the variation in thermal conductivity as compared to pure ^3He . At very low temperature, solution of Boltzmann equation gives $D \sim T^{-1}$ and $k_T = + 2 c$.

1. Introduction. — Une étude théorique des propriétés de transport des solutions isotopiques d'hélium liquide diluées en ^4He a été faite par Zharkov et Silin [1] en 1959. Leurs résultats ont été obtenus en effectuant un certain nombre d'approximations dans la recherche des solutions de l'équation de Boltzmann. Leggett et Ter Haar [2] ont brièvement discuté ces approximations en indiquant en particulier que l'utilisation de la même fonction de distribution pour les fermions (^3He) incidents et diffusés conduisait à des résultats erronés. Il n'existait malheureusement pas de résultats expérimentaux permettant de vérifier les prévisions théoriques. Très récemment une étude expérimentale de l'effet Soret a été entreprise [3] dans les mélanges riches en ^3He . Dans ces conditions, il nous a paru utile de reprendre les calculs théoriques [1]-[2] pour établir l'importance des approximations effectuées et déterminer à partir d'un calcul plus exact la dépendance en température des coefficients de transport.

Dans la section 2, nous situons notre domaine d'étude dans le diagramme de phase des solutions isotopiques d'hélium.

Nous proposons ensuite (section 3), une étude thermodynamique des propriétés de transport, à

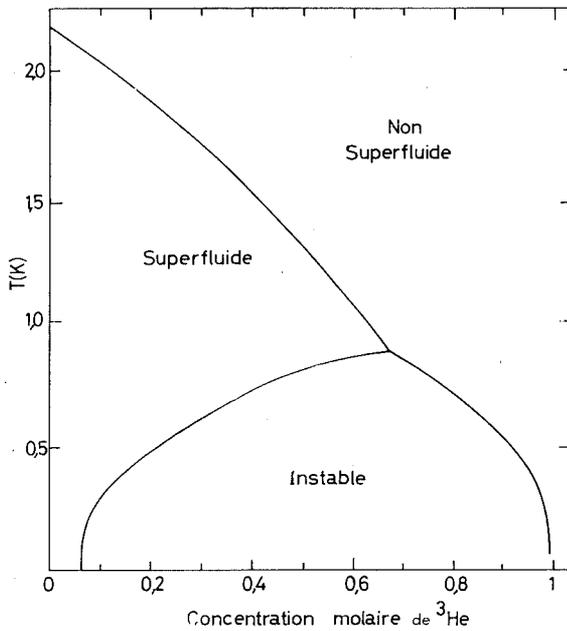
partir des relations d'Onsager, appliquées aux mélanges riches en ^3He . Ce traitement a l'avantage d'être valable à toute température.

Nous calculons, dans la section 4, les propriétés de transport à partir de l'équation de Boltzmann. Pour cela, nous sommes amenés à utiliser des modèles qui décrivent les atomes ^4He et ^3He dans le liquide comme deux gaz de quasi-particules. Cette description limite la gamme de température dans laquelle ces calculs peuvent être appliqués, à $T \leq 0,1$ K. Nos résultats sont comparés à ceux des références [1]-[2] et nous permettent de discuter les approximations effectuées de part et d'autre.

Dans la dernière section, nous corrélons les résultats thermodynamiques et ceux obtenus à partir de l'équation de Boltzmann. Il n'est malheureusement pas possible de confronter ces résultats théoriques aux mesures de thermodiffusion décrites dans l'article précédent [3], car il s'agit de mesures de k_T effectif en régime d'instabilité [3]. Nous montrons que k_T est lié à la variation de conductibilité thermique par rapport à ^3He pur, et nous concluons sur les perspectives d'investigation expérimentale ultérieure.

2. La limite de séparation de phase. — En dessous d'une température critique $T^* = 0,87$ K, les mélanges isotopiques d'hélium liquide peuvent se séparer en deux phases. Dans le diagramme de séparation de

(*) Boursier du Centre National de la Recherche Scientifique libanais.



Courbes de séparation de phase et de transition superfluide d'après [4] à [8].

phase (Fig. 1), il apparaît que des solutions superfluides diluées en ³He restent stables même à $T = 0$ K. Les propriétés de transport de ces mélanges ont été abondamment étudiées tant sur le plan expérimental que théorique [9], [10]. Par contre, les solutions non superfluides diluées en ⁴He se séparent complètement au zéro absolu. La phase légère est alors exclusivement constituée de ³He liquide pur. Les mesures de séparation de phase sous pression de vapeur saturante [8] ont permis de déterminer la branche droite de ce diagramme (Fig. 1). En dessous de 0,5 K, la concentration molaire ⁴He, x , est liée à la température de séparation de phase par la relation

$$x = 0,85 T^{3/2} e^{-0,56/T} \quad (1)$$

L'étude des solutions stables diluées en ⁴He est par conséquent limitée par la condition (1). De plus, pour éviter les effets pré-transitionnels, nous considérons à T donné des mélanges dont la concentration ⁴He est inférieure à celle de séparation de phase. A très basse température, $T \lesssim 0,1$ K lorsque le caractère quantique de ³He se manifeste nettement, le nombre d'impuretés ⁴He est nécessairement très faible. Aussi leur influence est probablement extrêmement difficile à détecter. A plus haute température, le comportement de ³He liquide ne peut plus être décrit simplement. Nous sommes alors conduits à faire appel à des considérations thermodynamiques et phénoménologiques pour expliquer les propriétés des mélanges.

3. Diffusion et thermodiffusion ; approche phénoménologique. — Dans cette section, nous rappelons quelques résultats fondamentaux de thermodyna-

mique irréversible, dans la présentation donnée par Landau et Lifshitz [11]. Nous les appliquons ensuite dans la limite des solutions diluées. Définissons d'abord les notations. ρ : densité de la solution ; c : concentration massique ⁴He ; m_3 et m_4 : masses isotopiques ; μ_3 et μ_4 : potentiels chimiques des deux isotopes en solution ; s : entropie par unité de masse ; \mathbf{i} : flux de diffusion de masse ; \mathbf{q} : flux thermique. Enfin :

$$\mu = \frac{\mu_4}{m_4} - \frac{\mu_3}{m_3} \quad (2)$$

3.1 EQUATIONS DU MOUVEMENT. — Il y en a six dans le cas général, soit une de plus que pour un fluide pur, puisqu'il y a un degré de liberté supplémentaire : la concentration. Mais, nous limitant ici au cas d'un fluide dépourvu de mouvement macroscopique, les trois équations d'accélération (Navier-Stokes) disparaissent et l'équation de continuité pour la densité totale se réduit à :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0.$$

Restent l'équation de continuité pour la concentration :

$$\rho \frac{dc}{dt} + \text{div } \mathbf{i} = 0 \quad (3)$$

et l'équation d'évolution de l'entropie :

$$\rho T \frac{ds}{dt} + \mathbf{i} \cdot \text{grad } \mu = - \text{div } (\mathbf{q} - \mu \cdot \mathbf{i}). \quad (4)$$

3.2 FLUX ET FORCES D'ONLAGER. — Le choix de ces grandeurs physiques conjuguées est dicté par les deux dernières équations : les flux seront \mathbf{i} et $\mathbf{q} - \mu \mathbf{i}$. On peut montrer alors que les forces sont données par

$$\frac{1}{T} \nabla \mu \quad \text{et} \quad \frac{1}{T^2} \nabla T.$$

Pour éliminer les facteurs température, on écrit la réponse irréversible linéaire sous la forme :

$$\left\{ \begin{aligned} \mathbf{i} &= -\alpha_1 T \left(\frac{\nabla \mu}{T} \right) - \alpha_2 T^2 \left(\frac{\nabla T}{T^2} \right) \\ \mathbf{q} - \mu \mathbf{i} &= -\beta_1 T \left(\frac{\nabla \mu}{T} \right) - \beta_2 T^2 \left(\frac{\nabla T}{T^2} \right). \end{aligned} \right. \quad (5)$$

Le théorème de réciprocité d'Onsager donne :

$$\beta_1 = \alpha_2 T.$$

Les trois coefficients cinétiques indépendants α_1 , α_2 , β_2 s'expriment en principe à partir d'équations microscopiques de transport appropriées. Ce point fait l'objet de la section suivante.

3.3 COEFFICIENTS DE TRANSPORT. — On peut et ainsi de calculer $(\partial\mu/\partial c)_{T,P}$ en utilisant (11) et (10) récrire le système (5) sous la forme :

$$\left\{ \begin{aligned} \mathbf{i} &= -\rho D \left[\nabla c + \frac{k_T}{T} \nabla T \right] \\ \mathbf{q} &= \left[k_T \left(\frac{\partial\mu}{\partial c} \right)_{T,P} - T \left(\frac{\partial\mu}{\partial T} \right)_{c,P} + \mu \right] \mathbf{i} - k \nabla T \end{aligned} \right. \quad (6)$$

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial c} \right)_{T,P} \approx \frac{kT}{m_4 c} \quad (14)$$

Le coefficient de diffusion D (éq. (7)) s'écrit alors :

$$D = \frac{\alpha_1 kT}{\rho m_4 c} \quad (15)$$

avec :

$$D = \frac{\alpha_1}{\rho} \left(\frac{\partial\mu}{\partial c} \right)_{T,P} \quad (7)$$

$$\rho \frac{k_T}{T} D = \alpha_1 \left(\frac{\partial\mu}{\partial T} \right)_{c,P} + \alpha_2 \quad (8)$$

$$\kappa = \beta_2 - \frac{\alpha_2^2}{\alpha_1} \cdot T \quad (9)$$

Pour déterminer k_T (éq. (7)) il faut également calculer $(\partial\mu/\partial T)_{P,c}$. A l'aide des relations (10), (12) et (13), on obtient :

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial T} \right)_{P,c} = \frac{\mu_4 - B'}{m_4 \cdot T} - \frac{3k}{2m_4} + s \quad (16)$$

En reportant (15) et (16) dans la relation (8), on trouve finalement

$$k_T = c \left[\frac{\mu_4 - B'}{kT} - \frac{3}{2} + \frac{m_4}{k} \left(s + \frac{\alpha_2}{\alpha_1} \right) \right] \quad (17)$$

Le système (6) définit clairement la signification physique des coefficients de transport κ , D et k_T . κ est la conductibilité thermique ; D le coefficient de diffusion de masse ; Dk_T le coefficient de thermodiffusion. k_T , nombre sans dimension, est le rapport de thermodiffusion. On peut vérifier [11] que, la source d'entropie étant nécessairement positive, $\kappa > 0$ et $\alpha_1 > 0$. Comme la dérivée thermodynamique $(\partial\mu/\partial c)_T$ est aussi toujours positive, on a également $D > 0$ d'après l'éq. (7). Par contre, k_T peut être positif ou négatif suivant les valeurs relatives de α_1 , α_2 et $(\partial\mu/\partial T)_c$.

Dans la limite des solutions diluées, la diffusion de masse reste gouvernée par un coefficient D fini, ce qui suppose d'après (15) $\alpha_1 \sim c \rightarrow 0$. Mais la thermodiffusion disparaît, donc $k_T, \alpha_2 \rightarrow 0$, d'après (17).

3.4 DIFFUSION D ET RAPPORT DE THERMODIFFUSION k_T . — Il est possible de poursuivre la discussion purement thermodynamique du coefficient de diffusion D et du coefficient k_T dans la limite des solutions diluées : $c \ll 1$.

Ces calculs thermodynamiques montrent que les coefficients D et k_T dépendent de α_1 et α_2/α_1 , respectivement. Cette présentation thermodynamique a l'avantage d'être générale. Elle permet d'effectuer la liaison entre les régions haute et basse température.

Dans ce cas [12]

$$\mu_4 = kT \cdot \ln x + F(T) \quad (10)$$

où la concentration molaire x est liée à c par :

$$c = \frac{m_4 x}{m_4 x + m_3(1-x)} \approx \frac{m_4}{m_3} x \quad (11)$$

Pour les solutions diluées en ^4He , il faut remarquer que la relation (10) est valable à toute température. En effet, les mesures de séparation de phase [8], [13] indiquent clairement que même à très basse température le gaz de bosons reste suffisamment dilué pour que μ_4 conserve la forme du potentiel chimique d'un gaz classique. Dans le modèle du gaz de quasi-particules pour les impuretés, la fonction $F(T)$ se met sous la forme [13]

$$F(T) = kT \cdot \ln \frac{B}{T^{3/2}} + B' \quad (12)$$

où B et B' sont des constantes.

Par ailleurs, la relation de Gibbs-Duhem permet de relier les dérivées partielles de μ_3 et μ_4 :

$$\frac{1}{\rho} dP - s dT = \frac{(i-c)}{m_3} d\mu_3 + \frac{c}{m_4} d\mu_4 \quad (13)$$

$$\mathbf{q} = \left(\mu + \frac{\alpha_2}{\alpha_1} \cdot T \right) \mathbf{i} \quad \text{si} \quad \nabla T = 0 \quad (18)$$

La somme des deux termes entre parenthèses est la chaleur de transfert Q^* . (De son étude, on peut tirer des informations sur les forces à courte et moyenne portée dont dépend en grande partie le comportement des phases condensées [15].)

Une discussion microscopique des coefficients de transport à haute température supposerait qu'on construise une équation de Boltzmann à partir d'une distribution convenable pour les particules ^3He dans la limite pseudo-classique. Nous ne le ferons pas. Par contre, l'approche microscopique des coefficients k_T et D de thermodiffusion est faisable dans la limite mieux définie du liquide de Fermi, c'est-à-dire à température assez basse ($T \lesssim 0,1$ K). C'est cette approche que nous présentons dans la section suivante.

4. Calcul des propriétés de transport à partir de l'équation de Boltzmann. — Nous nous intéressons aux solutions homogènes diluées en ^4He avant la séparation de phase. Ces mélanges ne sont pas superfluides et le comportement des impuretés ^4He peut être

décrit dans un modèle de gaz de quasi-particules dont le spectre d'énergie est [13] en dessous de $T = 0,5 \text{ K}$:

$$E = -E_4 + \frac{q^2}{2m_4^*} \quad (19)$$

où l'énergie de liaison $-E_4$ ($E_4 \simeq 6,61 \text{ K}$) et la masse effective m_4^* ($m_4^* \simeq 4,5 m_4$) de l'atome ${}^4\text{He}$ sont constantes ; q est le moment de l'impureté.

Dans la limite des solutions diluées, ce gaz de bosons peut être assimilé à un gaz classique. En effet, même à très basse température, les mélanges homogènes sont toujours suffisamment dilués pour que la nature quantique de ${}^4\text{He}$ ne se manifeste pas à une température T supérieure à celle de séparation de phase [13]. Dans ces conditions, la fonction de distribution des quasi-particules ${}^4\text{He}$ est, par unité de volume :

$$n_{i0} = \frac{\rho c}{m_4} \left(\frac{2\pi\hbar^2 \beta}{m_4^*} \right)^{3/2} \exp \left[- \left(\frac{q^2 \beta}{2m_4^*} \right) \right] \quad (20)$$

où $\beta = (kT)^{-1}$.

Le comportement de ${}^3\text{He}$ liquide à $T \lesssim 0,1 \text{ K}$ peut être décrit par la théorie du liquide de Fermi de Landau. L'énergie d'une quasi-particule ${}^3\text{He}$ peut s'écrire [16] :

$$\varepsilon_{(p)} = \varepsilon_F + (p - p_F) \cdot v_F \quad (21)$$

où ε_F est l'énergie de Fermi à $T = 0 \text{ K}$, p_F et v_F étant respectivement l'impulsion et la vitesse à la surface de Fermi. La fonction de distribution des quasi-particules ${}^3\text{He}$ s'écrit à l'équilibre :

$$n_{f0} = (e^{\beta(\varepsilon - \varepsilon_F)} + 1)^{-1} \quad (22)$$

Nous nous proposons de calculer les propriétés de transport des mélanges dilués en ${}^4\text{He}$ à partir de l'équation de Boltzmann dans le même esprit que Zharkov et Silin [1].

L'équation de Boltzmann pour les impuretés ${}^4\text{He}$ s'écrit :

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} + \nabla_q E \cdot \nabla_r n_i - \nabla_q n_i \cdot \nabla_r E = J_{ii} + J_{if} \quad (23)$$

J_{ii} et J_{if} représentant respectivement les intégrales de collision pour la diffusion d'une particule ${}^4\text{He}$ par une autre particule ${}^4\text{He}$ ou un fermion.

Comme d'habitude, dans ce genre de problème, on considère que les fonctions de distribution des quasi-particules varient peu par rapport à leurs valeurs à l'équilibre, sous l'influence de la perturbation

$$\begin{cases} n_f = n_{f0} + \delta n_f \\ n_i = n_{i0} + \delta n_i \end{cases} \quad (24)$$

Pour un fluide immobile, on peut alors récrire, en utilisant (20) et (24), l'éq. (23) sous la forme :

$$n_{i0} \frac{\partial E}{\partial \mathbf{q}} \cdot \frac{\nabla c}{c} + n_{i0} \frac{\partial E}{\partial \mathbf{q}} \left(\frac{q^2 \beta}{2m_4^*} - \frac{3}{2} \right) \frac{\nabla T}{T} \simeq J_{ii} + J_{if} \quad (25)$$

Pour évaluer les intégrales de collision, Zharkov et Silin [1] ont été conduits à considérer deux régions. Dans la première, que nous qualifierons de faibles concentrations [17], le nombre d'impuretés ${}^4\text{He}$ est toujours très faible comparé avec le nombre de quasi-particules ${}^3\text{He}$. La condition qui permet de définir cette région de faibles concentrations est [1] :

$$c \ll \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 \quad (26)$$

où T_F est la température de Fermi.

En même temps, le domaine de température et concentration, dans lequel les mélanges sont homogènes, est limité par la condition de séparation de phase (1). Celle-ci pour des solutions suffisamment diluées peut aussi s'écrire :

$$C_{\max} \simeq 1,1 T^{3/2} e^{-0,56/T} \quad (27)$$

En remplaçant dans la relation (26) C par sa valeur maximale (27) dans des mélanges homogènes stables, on obtient :

$$1 \ll 0,4 T^{1/2} e^{0,56/T} \quad (28)$$

Il est très facile de vérifier que, dans la limite de validité de la théorie du liquide de Fermi $T \lesssim 0,1 \text{ K}$, la relation (28) est toujours vraie. Par conséquent, pour les mélanges dilués en ${}^4\text{He}$, la condition des faibles concentrations est toujours valable. Les calculs effectués dans l'autre limite [1]-[2] ne présentent donc qu'un intérêt purement académique. Aussi, pour les fortes concentrations, nous donnerons seulement le résultat essentiel de notre calcul : le temps moyen de collision d'un fermion par une impureté, t_{if} .

A très basse température les éq. (26) à (28) montrent que le nombre d'excitations ${}^3\text{He}$ est toujours bien plus grand que le nombre d'impuretés. Le nombre de collisions entre impuretés est donc beaucoup plus faible que celui entre fermions et impuretés. Il est alors possible en première approximation, de négliger J_{ii} par rapport à J_{if} , car le temps moyen pour observer une collision entre deux impuretés, t_{ii} , est beaucoup plus grand que celui d'une collision impureté-fermion, t_{if} .

Nous considérons la diffusion d'une impureté de moment \mathbf{q} par un fermion de moment \mathbf{p} , les particules diffusées ont les impulsions \mathbf{p}' et \mathbf{q}' . Le potentiel d'interaction est supposé avoir la forme d'un potentiel de contact (ce qui est peut-être une approximation hâtive) :

$$V_{if} = V_0 \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_f) \quad (29)$$

où \mathbf{r}_i et \mathbf{r}_f sont les coordonnées de l'impureté et de ${}^3\text{He}$ et V_0 une constante.

Par ailleurs, on considère que les variations des fonctions de distribution par rapport à l'équilibre peuvent se mettre sous la forme [1] :

$$\begin{aligned} \delta n_f &= -n_{f0}(1 - n_{f0}) \psi_f \\ \delta n_i &= -n_{i0} \psi_i \end{aligned} \quad (30)$$

L'intégrale de collision s'écrit alors :

$$J_{if} = \frac{8\pi}{\hbar} \frac{V_0^2}{(2\pi\hbar)^6} \int n_{f0} n_{i0} (1 - n'_{f0}) \times (\psi_i + \psi_f - \psi'_i - \psi'_f) \delta(\varepsilon + E - \varepsilon' - E') dp dq' \quad (31)$$

avec bien sûr la loi de conservation des impulsions :

$$\mathbf{p}' = \mathbf{p} + \mathbf{q} - \mathbf{q}' \quad (32)$$

4.1. DIFFUSION. — En présence d'un gradient de concentration seul, le courant d'impureté i est déterminé par le coefficient de diffusion D

$$\mathbf{i} = -\rho D \nabla c \quad (33)$$

Le gradient de température étant supposé nul, nous pouvons récrire la relation (25) pour ces mélanges :

$$n_{i0} \frac{\partial E}{\partial \mathbf{q}} \frac{\nabla c}{c} = J_{if} \quad (34)$$

Pour des raisons de symétrie, on peut alors considérer que les variations des fonctions de distribution par rapport à l'équilibre imposent [1] :

$$\begin{aligned} \psi_i &= a_c(E) \mathbf{q} \cdot \nabla c \\ \psi_f &= b_c(\varepsilon) \mathbf{p} \cdot \nabla c \end{aligned} \quad (35)$$

Dans la limite des faibles concentrations, le temps moyen d'une collision entre fermions est t_{ff} , avec $t_{ff} \ll t_{if}$. Cette condition implique que la fonction de distribution des fermions varie beaucoup moins que celle des impuretés par rapport à l'équilibre [1]. On peut alors négliger ψ_f par rapport à ψ_i et J_{if} s'écrit :

$$J_{if} = A \int n_{f0} (1 - n_{f0}) \nabla c \cdot (\mathbf{q} - \mathbf{q}') \times \delta(E + \varepsilon - E' - \varepsilon') dp dq' \quad (36)$$

avec

$$A = \frac{8\pi}{\hbar} \frac{V_0^2}{(2\pi\hbar)^6} a_c n_{i0}$$

Nous effectuons alors le changement de variable :

$$\mathbf{K} = \mathbf{q} - \mathbf{q}' = \mathbf{p}' - \mathbf{p} \quad (37)$$

en définissant les angles θ entre \mathbf{K} et \mathbf{q} et χ entre \mathbf{K} et \mathbf{p} .

A basse température, on ne s'intéresse qu'au processus de diffusion vers l'avant car le transfert d'impulsion est faible ; $K \ll p_F$.

Cette intégrale de collision peut alors se mettre sous la forme :

$$J_{if} = A \int \delta \left[\frac{q \cdot \mathbf{K} \cos \theta}{m_4^*} - v_F K \cos \chi - \frac{K^2}{2 m_4^*} \right] \times \nabla c \cdot \mathbf{K} n_{(p)} (1 - n_{(p+K)}) dp d\mathbf{K} \quad (38)$$

Cette forme est similaire à celle obtenue par Leggett et Ter Haar [2]. Ils n'ont cependant pas introduit dans l'intégrale le produit $\mathbf{K} \nabla c$, qui provient de la dépendance de ψ_i et ψ'_i avec q et q' . D'autre part, il faut souligner que ce résultat est différent de celui obtenu par Zharkov et Silin [1] qui néglige tout transfert d'impulsion ($K = 0$), en prenant la même fonction de distribution pour les fermions incidents et diffusés. Même si à très basse température K est faible, cette approximation $K = 0$ paraît conduire à des résultats erronés [2]. Intégrant ensuite sur $\cos \chi$, nous obtenons :

$$J_{if} = \frac{A}{v_F} \int \frac{\nabla c \cdot \mathbf{K} \cdot p^2 K dK dp d \cos \theta d\varphi_1 d\varphi_2}{[\exp(\beta v_F(p - p_F)) + 1] \left[1 + \exp\left(\frac{\beta}{2 m_4^*} (K^2 - 2 qK \cos \theta)\right) \exp[-\beta v_F(p - p_F)] \right]} \quad (39)$$

A très basse température, nous avons $p \simeq p_F$ et les intégrations sur p et φ_2 donnent [18]

$$J_{if} = \frac{2\pi A}{v_F^2} p_F^2 \int \frac{\nabla c \cdot \mathbf{K} K (K^2 - 2 qK \cos \theta) dK d \cos \theta d\varphi_1}{2 m_4^* \left(\exp\left[\frac{\beta}{2 m_4^*} (K^2 - 2 qK \cos \theta)\right] - 1 \right)} \quad (40)$$

L'intégration sur φ_1 permet ensuite d'écrire :

$$J_{if} = 4\pi A m_3^{*2} \nabla c \cdot \frac{\mathbf{q}}{q} \int \frac{K^2 \cos \theta (K^2 - 2 qK \cos \theta) dK d \cos \theta}{2 m_4^* \left(\exp\left[\frac{\beta}{2 m_4^*} (K^2 - 2 qK \cos \theta)\right] - 1 \right)} \quad (41)$$

où la masse effective du fermion est : $m_3^* = p_F/v_F$.

Puisque K est petit nous pouvons, dans la limite $T \rightarrow 0$, considérer que $\beta qK/m_4^* < 1$. Intégrant alors sur θ , nous obtenons [19] :

$$J_{if} \simeq 4\pi^2 m_3^{*2} A \nabla c \cdot \mathbf{q} \int \left[\frac{K^2}{2 m_4^*} \exp\left(-\frac{\beta K^2}{2 m_4^*}\right) - \frac{1}{\beta} \left(\exp\left(-\frac{\beta K^2}{2 m_4^*}\right) - \exp\left(-\frac{\beta K^2}{m_4^*}\right) \right) \right] \frac{2\beta K}{m_4^*} dK \quad (42)$$

Pour terminer, l'intégration sur K nous fournit J_{if}

$$J_{if} \simeq 4 \pi^2 m_3^{*2} A m_4^{*2} \frac{\mathbf{Vc} \cdot \mathbf{q}}{\beta^3 q^2}. \quad (43)$$

Portant ce résultat dans l'éq. (34), on obtient l'incrément δn_i :

$$\delta n_i = - \frac{2 \pi^3 \beta^3 \hbar}{V_0^2 m_3^{*2} m_4^{*3}} n_{i0} q^2 \frac{\mathbf{Vc}}{c} \cdot \mathbf{q}. \quad (44)$$

Le courant d'impureté se calcule facilement à partir de :

$$\mathbf{i} = \frac{1}{(2 \pi \hbar)^3} \int \mathbf{q} \delta n_i d\mathbf{q}. \quad (45)$$

Nous trouvons alors en portant (44) dans (45) et avec (20) :

$$\mathbf{i} = - \frac{30 \pi^3 \hbar^7 \rho \mathbf{Vc}}{m_4^* kT V_0^2 m_3^{*2} m_4}. \quad (46)$$

Le coefficient de diffusion D se déduit de la comparaison des relations (46) et (33). Il s'écrit :

$$D = \frac{30 \pi^3 \hbar^7}{m_4^* m_4 V_0^2 m_3^{*2}} \cdot \frac{1}{kT}. \quad (47)$$

Nous voyons ainsi que $D \sim T^{-1}$, alors que chez Zharkov et Silin [1] D ne dépend pas de la température. Ceci confirme que les approximations de la référence [1] sont trop grossières.

Bien que Leggett et Ter Haar dans leur très bref commentaire trouvent également $D \sim T^{-1}$, il faut remarquer que le fait de négliger la dépendance de $\psi_i - \psi'_i$ avec K , ne leur permet d'aboutir à ce résultat que dans la limite $q^2/m_4 \gg kT$. Cette condition très restrictive n'est pas nécessaire dans notre calcul, où nous avons pris en compte l'influence de K dans $\psi_i - \psi'_i$. Dans le tableau I, nous comparons les résultats des calculs pour les temps moyens entre collisions des quasi-particules.

TABLEAU

Calculs de la dépendance en température des temps moyens de collision t_{ff} fermion par fermion, t_{fi} fermion par impureté, t_{if} impureté par fermion.

| | $\frac{t_{fi}}{T^{-2}}$ | $\frac{t_{if}}{T^{-2}}$ | $\frac{t_{fi}}{T^{-5/2}}$ |
|---------------|-------------------------|-------------------------|---------------------------|
| Nos calculs | T^{-2} | T^{-2} | $T^{-5/2}$ |
| Référence [1] | T^{-2} | T^{-1} | T^0 |
| Référence [2] | T^{-2} | T^{-2} | T^{-1} |

4.2 THERMODIFFUSION. — Le coefficient de thermodiffusion k_T . D relie le courant d'impureté au gradient de température, en l'absence du gradient de concentration :

$$\mathbf{i} = - \rho k_T D \frac{\nabla T}{T}. \quad (48)$$

Le rapport de thermodiffusion k_T se calcule facilement en prenant cette fois :

$$\delta n_i = - n_{i0} a_T(E) \mathbf{q} \cdot \nabla T. \quad (49)$$

L'intégrale de collision (25) est dans ce cas liée à ∇T par :

$$J_{if} = n_{i0} \frac{\partial E}{\partial \mathbf{q}} \left(- \frac{q^2}{2 m_4^* kT} - \frac{3}{2} \right) \frac{\nabla T}{T}. \quad (50)$$

Reprenant le calcul, comme dans le cas du coefficient de diffusion, on trouve finalement :

$$k_T = + 2 c \quad (51)$$

alors que Zharkov et Silin [1] avaient obtenu $k_T = c$. C'est la différence des formes obtenues pour δn_i qui est responsable de cet écart.

4.3 Enfin, il faut souligner que dans la limite basse température examinée dans cette section, les autres propriétés de transport sont peu affectées par la présence des impuretés. En utilisant la valeur de t_{if} , que nous avons obtenue dans le calcul du coefficient de diffusion, l'influence des impuretés se détermine directement [1]. La viscosité des solutions s'écrit à basse température :

$$\eta \simeq \eta_F + \eta_i \quad (52)$$

où $\eta_F \sim T^{-2}$ est la viscosité de ^3He liquide [20]. La contribution de ^4He est négligeable

$$\eta_i \simeq c \cdot \frac{T}{T_F} \cdot \eta_F. \quad (53)$$

La conductibilité thermique est :

$$\kappa \sim \kappa_F + \kappa_i \quad (54)$$

κ_F , la conductibilité de ^3He liquide [20], est $\sim T^{-1}$ tandis que les impuretés contribuent aussi $\sim T^{-1}$ mais :

$$\kappa_i < c \kappa_F. \quad (55)$$

5. Discussion et conclusions. — 5.1 Le calcul microscopique de la section présente aboutit donc à :

$$D \sim T^{-1}, \quad k_T = + 2 c. \quad (56)$$

Insistons sur le fait que ces résultats sont obtenus moyennant un certain nombre de simplifications, dont l'approximation du potentiel de contact (éq. (29)). En tout état de cause, ce calcul n'est valable que dans la limite où ^3He peut être considéré effectivement comme un liquide de Fermi, c'est-à-dire à très basse température. La relation (28) montre alors que (suffisamment loin de la séparation de phase) :

$$c \lesssim 10^{-5} \text{ pour } T < 0,1 \text{ K}. \quad (A)$$

Il s'agit donc, pour le moment, d'une limite théorique

qui ne peut en aucun cas rendre compte des résultats expérimentaux rapportés dans l'article précédent [3] :

$$k_T^{\text{eff}} \text{ de l'ordre de } -10c,$$

pour

$$c \sim 2\% \text{ et } 0,6 < T < 2 \text{ K.} \quad (\text{B})$$

Comme on l'a vu, ces mesures, effectuées en régime d'instabilité [3], n'ont donné qu'un rapport de thermodiffusion *effectif*. Une géométrie expérimentale différente permettrait probablement d'éviter les effets de convection et d'accéder à k_T réel. Une telle mesure, effectuée à $T \simeq 1 \text{ K}$, relèverait de l'approche phénoménologique de la section 3. Reportée dans l'expression (17) de k_T , elle permettrait d'évaluer le terme en α_2/α_1 , lequel contribue également à κ (éq. (9)) sous la forme :

$$\kappa = \beta_2 - \left(\frac{\alpha_2}{\alpha_1}\right)^2 \frac{\rho m_4 c}{k} D. \quad (57)$$

Dans cette expression, le 2^e terme représente une *diminution* de conductibilité par rapport à ^3He pur, à condition de pouvoir négliger l'effet des impuretés ^4He sur le coefficient cinétique β_2 .

5.2 Comme nous l'avons déjà indiqué, la description thermodynamique de la section 3 reste valable dans la limite *théorique* des basses températures : conditions (A). Dans cette limite, on obtient des expressions pour α_1 en égalant (15) et (47)

$$\alpha_1 = \frac{\rho c 30 \pi^3 \hbar^7}{m_4^* m_3^2 V_0^2 (kT)^2} \quad (58)$$

et α_2/α_1 à partir de (17) et (51) :

$$\frac{\alpha_2}{\alpha_1} = \frac{7}{2} \frac{k}{m_4} - s - \frac{k}{m_4} \ln \left[\frac{\rho c}{m_4} \left(\frac{2 \pi \hbar^2}{m_4^* kT} \right)^{3/2} \right] \quad (59)$$

en utilisant l'expression du potentiel chimique μ_4 donnée dans la référence [13]. La concentration c est alors extrêmement faible et, dans l'éq. (17) (ou (59)), α_2/α_1 doit compenser le terme en $\ln c$ introduit par $\mu_4 - B'$, puisque $k_T = 2c$. Ainsi, dans les conditions (A), α_1 et α_2 varient comme $T^{-2}c$ et $T^{-2}c \ln c$ respectivement.

Il est clair que des mesures de thermodiffusion poussées aux plus basses températures, jusqu'à 300 mK par exemple, seraient souhaitables.

5.3 En dehors d'expériences de thermodiffusion (et de conductivité thermique), il est difficile de proposer d'autres mesures de coefficients de transport dans la limite des solutions diluées en ^4He . Le coefficient D notamment n'est guère accessible [21] puisque le noyau ^4He est dépourvu de spin. Par contre, on peut envisager des mesures de D et k_T , comme de η et κ , dans la région tricritique. Une expérience d'échos de spin ne nous renseignerait que sur la self-diffusion de ^3He . Le coefficient de diffusion *mutuelle* lui, devrait s'annuler au point tricritique T^* car sa variation est probablement dominée par l'inverse de la compressibilité osmotique ($\partial\mu/\partial c$) qui varie à peu près comme $(T - T^*)$ [22]. Il serait accessible, en principe, par diffusion inélastique de lumière cohérente. Mais une telle expérience serait assez délicate du fait que $(n - 1) \ll 1$, n étant l'indice de réfraction de l'hélium liquide. Enfin, nous montrons par ailleurs [23] que k_T devrait diverger comme $(T - T^*)^{-1}$.

Bibliographie

- [1] ZHARKOV, V. N. et SILIN, V. P., *ZETF* 37 (1959) 143 ; *Sov. Phys. JETP* 37 (1960) 10.
 [2] LEGGETT, A. J. et TER HAAR, D., *Phys. Lett.* 11 (1964) 129.
 [3] DANDACHE, H. et LAHEURTE, J. P., *J. Physique* 34 (1973) 635.
 [4] GRAFF, E. H., LEE, D. M. et REPPY, J. D., *Phys. Rev. Lett.* 19 (1967) 417.
 [5] IFFT, E. M., EDWARDS, D. O., SARWINSKI, R. E. et SKERTIC, M. M., *Phys. Rev. Lett.* 19 (1967) 831.
 [6] DE BRUYN OUBOTER, R., TACONIS, K. W., LE PAIR, C. et BEENAKKER, J. J. M., *Physica* 26 (1960) 853.
 [7] ROBERTS, T. R. et SYDORIAK, S. G., *Phys. Fluids* 3 (1960) 895.
 [8] LAHEURTE, J. P. et KEYSTON, J. R. G., *Cryogenics* 11 (1971) 485.
 [9] KHALATNIKOV, I. M. et ZHARKOV, V. N., *ZETF* 32 (1957) 1108 ; *Sov. Phys. JETP* 5 (1957) 905.
 [10] EBNER, C. et EDWARDS, D. O., *Physics Reports* 2 C-2 (1971), pour une revue détaillée récente des propriétés des mélanges dilués en ^3He .
 [11] LANDAU, L. D. et LIFSHITZ, E. M., *Fluids Mechanics*, chapitre VI (Pergamon Press) Oxford, Paris 1963.
 [12] LANDAU, L. D. et LIFSHITZ, E. M., *Physique Statistique*, chapitre IX (Editions MIR-Moscou) 1967.
 [13] SAAM, W. F. et LAHEURTE, J. P., *Phys. Rev. A* 4 (1971) 1170.
 [14] DE GROOT, S. R. et MAZUR, P., *Non equilibrium Thermodynamics* (North-Holland-Pub Co. Amsterdam) 1969, chapitre XI.
 [15] BRUHAT, G., *Thermodynamique* (Masson et Cie. Paris) 1968, p. 837.
 [16] ABRIKOSOV, A. A. et KHALATNIKOV, I. M., *ZETF* 32 (1957) 1083 ; *Sov. Phys. JETP* 5 (1957) 887.
 [17] Il nous semble préférable d'utiliser une terminologie différente de celle de ZHARKOV et SILIN [1] pour diviser les domaines auxquels se rapportent les diverses approximations ; plutôt que de parler de régions hautes et basses températures, nous définissons ces régions comme faibles et fortes concentrations puisque la théorie n'est valable qu'au voisinage de $T = 0\text{K}$.
 [18] DWIGHT, H. B., *Tables of integrals and other mathematical data* (McMillan Co. New York) 1966, p. 38, N°s 160-01.
 [19] Référence [18] p. 23, N°s 92-1.
 [20] WILKS, J., *The properties of liquid and solid helium* (Clarendon Press, Oxford) 1967, chapitre 15.
 [21] Sauf par des mesures en régime transitoire où les temps de mise en équilibre peuvent être très longs ; voir par ex. BOBROVA, G. I. et RABINOVICH, G. D., in « *Nonstationary Heat and Mass Transfer* », p. 67 ; (Moscou) 1965 ; (IPST Jerusalem) 1967.
 [22] GOELLNER, G. et MEYER H., *Phys. Rev. Lett.* 26 (1971) 1534.
 [23] DANDACHE, H., LAHEURTE, J. P. et PAPOULAR, M., *J. Physique* 34 (1973) 471.

A P P E N D I C E B

EFFETS HYDRODYNAMIQUES ASSOCIES A LA BARODIFFUSION

Classification
Physics Abstracts
7.740

EFFETS HYDRODYNAMIQUES ASSOCIÉS A LA BARODIFFUSION

H. DANDACHE (*) et M. PAPOULAR
Centre de Recherches sur les Très Basses Températures
C.N.R.S., BP 166, 38042 Grenoble, France
(Reçu le 8 octobre 1974)

Résumé. — Le couplage pression-concentration est à l'origine d'un certain nombre de propriétés dissipatives spécifiques dans les mélanges. Nous présentons ici le calcul de deux effets de surface : a) atténuation acoustique à la réflexion sur une paroi rigide, b) caractéristiques des modes propres localisés à la surface libre du mélange. Mais, par l'intermédiaire du champ de pesanteur, le phénomène de barodiffusion doit permettre également d'accéder directement à une grandeur statique importante : la compressibilité osmotique. Ainsi, dans les mélanges isotopiques d'hélium, on disposerait d'une méthode nouvelle de détermination de l'exposant tricritique associé ($\gamma \simeq 1$). Dans les solutions diluées en ^3He , on prévoit une compressibilité osmotique élevée dont le comportement, en fonction de la pression et de la température, est lié aux interactions ^3He - ^3He .

Abstract. — The pressure-concentration coupling entails some specific dissipation properties in mixtures. Here, two surface effects are considered : a) sound damping upon reflexion on a rigid wall, b) free surface eigenmodes. But through gravity, barodiffusion should also give direct access to an important static quantity : the osmotic compressibility. In isotopic helium mixtures, this would provide us with an independent determination of the associated tricritical exponent ($\gamma \simeq 1$). In dilute solutions of ^3He in ^4He , a large osmotic compressibility is predicted, the behaviour of which as a function of pressure and temperature, is linked to the effective ^3He - ^3He interaction.

1. **Barodiffusion et compressibilité osmotique.** — Dans un mélange binaire, une distribution inhomogène de pression p et de température T donne naissance à des courants irréversibles :

$$\mathbf{i} = -\rho D \left(\frac{k_p}{p} \nabla p + \frac{k_T}{T} \nabla T \right) \quad (1)$$

ρ est la masse spécifique, D le coefficient de diffusion mutuelle. Les rapports de barodiffusion et de thermodiffusion, k_p et k_T respectivement, sont sans dimension et, en général, de signe arbitraire. Cependant, alors que k_T est lié à un coefficient cinétique d'Onsager, l'expression de k_p est purement thermodynamique [1] :

$$k_p = -\frac{p}{\rho^2} \left(\frac{\partial \rho}{\partial c} \right)_{T,p} \left(\frac{\partial c}{\partial \mu} \right)_{T,p} \quad (2)$$

c est la concentration de masse du mélange, liée à la concentration molaire x par :

$$c = \frac{m_1 x}{m_1 x + m_2(1-x)} \quad (3)$$

et μ un potentiel chimique relatif :

$$\mu = \frac{\mu_1}{m_1} - \frac{\mu_2}{m_2} \quad (4)$$

où m_1 et m_2 , μ_1 et μ_2 sont respectivement les masses moléculaires et les potentiels chimiques des deux constituants. $(\partial c / \partial \mu)_{T,p}$ qui est donc la compressibilité osmotique du mélange (l'analogue de la compressibilité mécanique dans un fluide pur), diverge en général fortement au point critique de démixtion, alors que $(\partial \rho / \partial c)$ reste fini. k_p diverge donc comme $(\partial c / \partial \mu)_{T,p}$, et nous avons montré qu'il en va de même pour k_T [2].

Dans la prochaine section, utilisant la relation (2), nous proposons une méthode originale de mesure de la compressibilité osmotique, basée sur l'effet du champ de gravité. Nous discutons ensuite (§§ 2 et 3) l'application, aux mélanges isotopiques d'hélium, de cette méthode qui devrait : a) près du point tricritique, redonner l'exposant $\gamma \simeq 1$ initialement déterminé par Meyer et Goellner [3]; b) dans les solutions diluées en ^3He , fournir une détermination directe du potentiel chimique, et par là-même une

(*) Boursier du C.N.R.S. Libanais.

illustration supplémentaire de la théorie des interactions effectives ^3He - ^3He [4, 5]. Dans la quatrième partie de cet article, revenant à un mélange quelconque, nous présentons le calcul de deux effets de surface liés à la barodiffusion : a) la dissipation acoustique d'origine diffusives à la réflexion sur une paroi rigide ; b) l'influence du couplage pression-concentration sur les modes localisés à la surface libre du mélange.

2. Gradient de concentration dans le champ de pesanteur : détermination directe de la compressibilité osmotique. Exemple des mélanges ^3He - ^4He près du point tricritique. — Nous nous étions initialement intéressés surtout à la thermo-diffusion en particulier dans les mélanges isotopiques d'hélium [6]. Mais des difficultés expérimentales, liées à la mesure précise des gradients de température ∇T et aux instabilités convectives [6], ayant retardé cette étude, nous avons reporté notre attention sur le phénomène de barodiffusion : pour k_p , le gradient de pression hydrostatique dans le champ de gravité joue le même rôle que ∇T pour k_T . En régime stationnaire, et pour $\nabla T = 0$, le rapport du gradient de pression et du gradient de concentration résultant ⁽¹⁾ (voir éq. (8) ci-dessous) fournira donc une mesure directe de la compressibilité osmotique. En particulier dans le mélange ^3He - ^4He près du point tricritique, on disposerait ainsi d'une détermination indépendante de l'exposant associé γ .

Une fois établi ce projet, nous avons appris que Meyer et Griffiths s'étaient indépendamment préoccupés des effets de la gravité [7] mais dans le souci de travailler sur des mélanges aussi homogènes que possible. Pour nous cependant, il s'agit précisément d'utiliser les gradients de concentration induits par la gravité pour accéder directement à la compressibilité osmotique ⁽²⁾.

Dans cette section et la suivante, nous nous intéressons aux mélanges isotopiques d'hélium. Nous exprimerons la compressibilité osmotique par $(\partial x/\partial \Delta)_{T,p}$ où $x = x_3$ est la concentration molaire de ^3He et $\Delta = \mu_3 - \mu_4$ la différence directe des potentiels chimiques. $(\partial x/\partial \Delta)_{T,p}$ est évidemment proportionnelle à $(\partial c/\partial \mu)_{T,p}$ comme on le voit en écrivant :

$$\mu = \frac{\mu_3}{m_3} - \frac{\mu_4}{m_4} = \mu_3 \left(\frac{1}{m_3} - \frac{1}{m_4} \right) + \frac{\Delta}{m_4} \quad (5)$$

et en utilisant la relation de Gibbs-Duhem :

$$x(\partial \mu_3/\partial x)_{T,p} + (1-x)(\partial \mu_4/\partial x)_{T,p} = 0 \quad (6)$$

⁽¹⁾ Mesuré suivant une méthode capacitive différentielle [6].

⁽²⁾ Bien entendu, près du point tricritique (ou du point critique de démixtion dans le cas général), la réponse osmotique diverge et, pour préserver la quasi-homogénéité du mélange, il convient d'utiliser une cellule plate (en pratique quelques millimètres d'épaisseur).

sous la forme :

$$(x-1) \left(\frac{\partial \Delta}{\partial x} \right)_{T,p} + \left(\frac{\partial \mu_3}{\partial x} \right)_{T,p} = 0. \quad (7)$$

Avec ces notations, le gradient vertical isotherme de concentration est donné, à l'équilibre, par [7] :

$$\left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_{T,p} = \left(\frac{\partial x}{\partial \Delta} \right)_{T,p} \left[(m_4 - m_3) + \left(\frac{\partial V}{\partial x} \right)_{T,p} \rho \right] g \quad (8)$$

où V est le volume du mélange rapporté à une molécule et g l'accélération de la pesanteur. Le terme $(\partial V/\partial x)_{T,p} \rho$ est, dans ^3He - ^4He , largement indépendant de x et de T , et approximativement égal à $(m_4 - m_3)$ [7]. On vérifie sur (8) que $(\partial x/\partial z)_T$ est positif, comme $(\partial x/\partial \Delta)_{T,p}$ et k_p (voir éq. (2)) : l'isotope léger, qui est aussi plus volumineux du fait de sa plus grande énergie de point zéro, migre vers le haut.

Près du point tricritique ($x_c = 0,67$; $T_c = 0,87$ K), nous pouvons évaluer l'amplitude de l'effet grâce aux mesures de compressibilité osmotique dues à Meyer et ses collaborateurs [7] :

$$\left(\frac{\partial x}{\partial \Delta} \right)_{T,p} \simeq 10^{-2} (T - T_c)^{-\gamma} \text{ mole/joule ;} \\ \gamma = 1,05 \pm 0,07 \quad (9)$$

pour $x = x_c$, $T - T_c > 0$ étant exprimé en degrés K. (Sur la courbe de coexistence ($T - T_c < 0$), $\gamma = 1,1$ et le préfacteur est plus grand.) Donc, d'après (8), $(\partial x/\partial z) \simeq 2 \times 10^{-4}$ /cm à la concentration critique et à 10 mK au-dessus de T_c . Cette estimation, parfaitement compatible avec la sensibilité expérimentale, montre qu'on a là une méthode nouvelle de mesure de la compressibilité osmotique et de son exposant tricritique. Il s'agit d'une détermination directe, complémentaire de celles du groupe de Duke [7] (mesure de pression de vapeur saturante), du groupe de Cornell [8] (intensité de lumière diffusée), et du groupe finlandais [9] (chaleurs spécifiques).

Notons que cette méthode, comme les trois autres que nous venons de citer, serait certainement plus difficile à appliquer en pratique au problème de la divergence faible de $(\partial x/\partial \Delta)_{T,p}$ à la transition λ [10], sa sensibilité étant contradictoire avec les exigences beaucoup plus strictes [7] d'homogénéité du mélange.

3. Exemple des solutions diluées en ^3He . — Dans cette limite ($x \ll 1$), et à basse température ($T \lesssim 100$ mK), la théorie de Bardeen, Baym et Pines [4] nous permet de prévoir une compressibilité osmotique élevée, accessible à la méthode décrite ci-dessus. Selon cette théorie

$$\mu_3(x) \simeq \mu_F(x) + E_0 + n_3 V_0 \quad (10)$$

où

$$\mu_F(x) = \frac{\hbar^2}{2m^*} (3\pi^2 n)^{2/3} x^{2/3}$$

est le potentiel chimique d'un gaz parfait de fermions de masse effective m^* et de densité $n_3 = xn$; E_0 est l'énergie de condensation d'un atome de He en phase liquide; V_0 la moyenne spatiale de l'interaction effective ${}^3\text{He}-{}^3\text{He}$ qui est attractive ($V_0 < 0$) et faible [4] :

$$n |V_0| \simeq 0,1 m_4 s^2 \simeq x^{-2/3} \mu_F(x) = \frac{\hbar^2}{2 m^*} (3 \pi^2 n)^{2/3} \quad (11)$$

($s \simeq 240$ m/s est la vitesse du son, et $m^* \simeq 2,5 m_3$). A faible concentration, E_0 et V_0 sont pratiquement indépendants de x . Dans la relation (10) on a négligé une correction d'échange, faible à basse température [4]. Utilisant la relation de Gibbs-Duhem (7), on a :

$$\left(\frac{\partial \Delta}{\partial x}\right)_{T,p} = \frac{1}{1-x} \left(\frac{\partial \mu_3}{\partial x}\right)_{T,p} \simeq \left[\frac{\hbar^2}{3 m^*} (3 \pi^2 n)^{2/3} x^{-1/3} + n V_0 \right] \quad (12)$$

soit, d'après (11) et (8), un gradient de concentration dans le champ de pesanteur de l'ordre de $10^{-5}/\text{cm}^3$. Cette valeur est encore accessible expérimentalement, d'autant plus que la condition d'homogénéité du mélange est maintenant moins contraignante.

Il est donc possible de cette façon d'étudier directement μ_3 , c'est-à-dire V_0 , indépendamment des mesures de solubilité maximum ($\simeq 6\%$ à $T = 0$) et de diffusion de spin [4]. En particulier, la dépendance en pression de $(\partial x/\partial z)_T$ permettrait de vérifier la prédiction de Bardeen et coll. :

$$\frac{\partial |V_0|}{\partial n_4} \simeq -2,8 \frac{|V_0|}{n_4}$$

(diminution de l'interaction effective sous pression). De même la dépendance en température du potentiel chimique jusqu'à 1 K permettrait de vérifier l'allure spatiale de l'interaction ${}^3\text{He}-{}^3\text{He}$ prédite par Ebner [5]. (Dans ce cas, il faudrait cependant dans (10) et (12) lever la dégénérescence complète du gaz de fermions et rétablir le terme d'échange [4, 5] :

$$- \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} V_{\mathbf{k}},$$

$$|\mathbf{k} + \mathbf{k}_F| < k_F.$$

négligé à basse température.)

Deux remarques pour conclure cette section :

a) dans la limite $x \rightarrow 0$, on voit sur (12) que

$$k_p \sim \left(\frac{\partial x}{\partial \Delta}\right)_{T,p}$$

s'annule (en $x^{1/3}$), comme il se doit ; b) dans la limite opposée des solutions diluées en ${}^4\text{He}$, la compressibilité osmotique est très faible ; ce cas est d'ailleurs

moins intéressant car les atomes de ${}^4\text{He}$, extrêmement raréfiés à basse température, y obéissent simplement à la statistique de Boltzmann.

4. Effets de surface. — 4.1 ATTÉNUATION ACOUSTIQUE A LA RÉFLEXION SUR UNE PAROI RIGIDE. — L'expression générale de l'atténuation du son dans un mélange est la suivante (voir réf. [1], p. 304) :

$$\gamma = \frac{\omega^2}{2 \rho s^3} \left[\left(\frac{4}{3} \eta + \zeta \right) + \kappa \left(\frac{1}{C_v} - \frac{1}{C_p} \right) \right] + \frac{D \omega^2}{2 \rho^2 s} \left(\frac{\partial c}{\partial \mu} \right)_{T,p} \left[\left(\frac{\partial \rho}{\partial c} \right)_{T,p} + \frac{k_T}{C_p} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_{c,p} \left(\frac{\partial \mu}{\partial c} \right)_{T,p} \right]^2 \quad (13)$$

ω est la fréquence de l'onde sonore, η et ζ les viscosités de cisaillement et de volume, κ la conductibilité thermique, C_v et C_p les chaleurs spécifiques par unité de masse à volume ou pression constants. Les autres notations ont déjà été définies plus haut.

Dans (13), le deuxième terme entre crochets est évidemment propre aux mélanges : il représente l'effet des processus irréversibles de baro- et thermo-diffusion. Nous avons analysé le comportement de ce terme à l'approche du point de démixtion [11a] et nous avons montré en particulier que, dans les mélanges ${}^3\text{He}-{}^4\text{He}$, il permettait une mesure acoustique des exposants critiques du coefficient D au point tricritique et à la transition λ [11b]. Revenant ici à un mélange quelconque, nous avons calculé la contribution diffusive \dot{E}_D à l'atténuation d'une onde sonore dans un mélange à la réflexion sur une paroi rigide (*).

Nous partons de la source d'entropie par unité de volume :

$$T \dot{S} = \kappa \frac{(\nabla T)^2}{T} + \frac{1}{2} \eta \left(\frac{\partial v_i}{\partial x_k} + \frac{\partial v_k}{\partial x_i} \right)^2 + \frac{1}{\rho D} \left(\frac{\partial \mu}{\partial c} \right)_{T,p}^2 \quad (14)$$

où v_i sont les composantes de la vitesse d'écoulement et \dot{i} le courant de masse donné par l'éq. (1). (Noter que, s'agissant ici de dissipation en surface, nous pouvons omettre dans (14) le terme en ζ .) Portant (1) dans (14), on voit que, par unité de surface de paroi :

$$\dot{E}_D = \rho D \left(\frac{\partial \mu}{\partial c} \right)_{T,p} \int_0^\infty dx \left(\frac{k_T}{T} \nabla T + \frac{k_p}{p} \nabla p \right)^2 \quad (15)$$

x étant la coordonnée normale à la paroi.

(*) Noter que l'expression ci-dessus change de signe pour une certaine valeur de x , ce qui permettrait d'envisager une méthode de zéro.

(*) Ce problème est évidemment susceptible d'applications pratiques à propos précisément d'expériences acoustiques dans les mélanges, notamment sur cellules plates.

Il y a deux longueurs caractéristiques dans ce problème : les longueurs de cohérence liées à la conductivité thermique et à la viscosité : $\sqrt{2 \chi/\omega}$ et $\sqrt{2 \nu/\omega}$, respectivement, avec

$$\chi = \frac{\kappa}{\rho c_p}; \quad \nu = \frac{\eta}{\rho}. \quad (16)$$

Ces longueurs de cohérence fixent le profil des fluctuations de vitesse, de pression et de température au voisinage de la paroi. Par exemple :

$$v_y = v_0 e^{-i\omega t} \left[1 - e^{-x(1-i)\frac{\omega}{2\nu}} \right]. \quad (17)$$

On est pratiquement toujours à fréquence assez basse pour que la longueur d'onde sonore $\lambda = 2 \pi s/\omega$ soit très supérieure aux longueurs caractéristiques (16). Dans ces conditions, la contribution de κ et η à l'énergie dissipée à la réflexion est donnée par (réf. [1], p. 302) :

$$\bar{E}_x + \bar{E}_\eta = \frac{A^2 s^2}{\rho} \sqrt{2\omega} \left[\sqrt{\chi} \left(\frac{C_p}{C_v} - 1 \right) + \sqrt{\nu} \sin^2 \theta \right] \quad (18)$$

A est l'amplitude de l'onde et θ l'angle d'incidence. Le calcul est entièrement parallèle pour la contribution \bar{E}_D . Nous donnons donc directement le résultat :

$$\begin{aligned} \bar{E}_D = \rho D \left(\frac{\partial \mu}{\partial c} \right)_{T,p} A^2 s^2 \sqrt{2\omega} & \left[\frac{k_T^2}{T \rho^2} \left(\frac{1}{C_v} - \frac{1}{C_p} \right) \times \right. \\ & \times \frac{1}{\sqrt{\chi}} + \frac{s^2 k_p^2}{p^2} \frac{1}{\sqrt{\nu}} \\ & \left. + \frac{2 k_T k_p}{T p} s^2 \frac{T \beta}{\rho C_p} \frac{\sqrt{\chi} + \sqrt{\nu}}{\chi + \nu} \right] \quad (19) \end{aligned}$$

où

$$\beta = - \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p$$

est le coefficient de dilatation thermique.

Il est facile de reprendre sur l'expression (19) la discussion des références [11a] et [11b]. Indiquons

simplement que, au voisinage d'un point critique ordinaire, \bar{E}_D varie essentiellement comme

$$D \left(\frac{\partial c}{\partial \mu} \right)_{T,p} \sqrt{\omega} \sim |T - T_c|^{-2/3} \sqrt{\omega}$$

et domine donc asymptotiquement par rapport à \bar{E}_x et \bar{E}_η .

4.2 MODÈS PROPRES A LA SURFACE LIBRE D'UN MÉLANGE. — Négligeant pour simplifier les fluctuations de température, nous cherchons des solutions aux équations de Navier-Stokes d'une part et à l'équation de diffusion :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\nabla^2 c + \frac{k_p}{p} \nabla^2 p \right) \quad (20)$$

d'autre part, qui soient localisées près de la surface ($z = 0$), donc de la forme [12] :

$$e^{i(qx - \omega t)} (A e^{qz} + B e^{pz}). \quad (21)$$

Les conditions aux limites prescrivent :

a) l'annulation en $z = 0$ des contraintes normale et tangentielle :

$$-p' + 2 \eta \frac{\partial v_z}{\partial z} - \alpha \frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2} = 0 \quad (22)$$

$$\eta \left(\frac{\partial v_x}{\partial z} + \frac{\partial v_z}{\partial x} \right) + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial c} \right) \frac{\partial c}{\partial x} = 0 \quad (23)$$

où p' est la fluctuation de pression, $\zeta(x, t)$ la coordonnée locale instantanée de la surface et α la tension superficielle ;

b) l'annulation en $z = 0$ de la composante verticale du courant diffusif i donné par l'expression (1) :

$$\frac{\partial c}{\partial z} + \frac{k_p}{p} \frac{\partial p}{\partial z} = 0. \quad (24)$$

Cette dernière condition permet de relier les fluctuations de pression aux fluctuations de concentration qui, à leur tour sont couplées aux variables hydrodynamiques par l'intermédiaire de (23). La loi de dispersion des modes de surface est alors obtenue en écrivant la compatibilité des conditions (22) et (23) :

$$\left| \begin{array}{l} \left(1 - \frac{\Omega^2}{\omega^2} + i \frac{2 \nu q^2}{\omega} \right) \\ 1 - i \left[\left(\frac{\partial \alpha}{\partial c} \right) \frac{k_p}{p} q \right] \frac{\omega/2 \nu q^2}{\sqrt{1 - i \omega/Dq^2}} \end{array} \right| - \frac{\Omega^2}{\omega^2} + i \frac{2 \nu q^2}{\omega} \sqrt{1 - i \frac{\omega}{\nu q^2}} \left| \begin{array}{l} \\ 1 - i \omega/2 \nu q^2 \end{array} \right| = 0 \quad (25)$$

où :

$$\Omega^2 = \alpha q^3 / \rho . \quad (26)$$

Supposant, comme c'est le cas en général : $D/v \ll 1$, nous obtenons, quel que soit α , un mode très lent, purement relaxtionnel :

$$\omega = -iDq^2 \left\{ 1 - \left[\left(\frac{\partial \alpha}{\partial c} \right) \frac{k_p}{p} q \right]^2 \right\} . \quad (27)$$

Dans la limite où l'on néglige k_p , ou bien si le couplage $(\partial \alpha / \partial c)$ est faible — ce qui est le cas dans l'hélium — on retrouve le mode de volume purement diffusif : $\omega = -iDq^2$. Au contraire, quand

$$\left[\left(\frac{\partial \alpha}{\partial c} \right) \frac{k_p}{p} q \right] \rightarrow 1 ,$$

le mode (27) se banalise ($\omega \rightarrow 0$, fluctuations évanescentes) et disparaît.

Pour les autres modes de surface, nous distinguons deux régimes [12] :

a) $\alpha \rho / \eta^2 q \gg 1$: forte tension de surface, faible viscosité, modes capillaires propagatifs :

$$\omega = \Omega(\pm 1 - i\varepsilon) ;$$

$$\varepsilon \simeq \frac{2 v q^2}{\Omega} \left[1 \pm \frac{1 - i}{4 \sqrt{2}} \left[\left(\frac{\partial \alpha}{\partial c} \right) \frac{k_p}{p} q \right] \sqrt{\frac{\Omega}{v q^2}} \sqrt{\frac{D}{v}} \right] . \quad (28)$$

Dans cette expression de ε , il faut choisir le signe + ou - suivant que $k_p(\partial \alpha / \partial c)$ est positif ou négatif. Noter que le couplage $(\partial \alpha / \partial c)$ introduit une petite composante réactive qui réduit la vitesse de propagation.

b) $\alpha \rho / \eta^2 q \ll 1$: faible tension de surface, forte viscosité, modes dissipatifs essentiellement relaxtionnels :

$$\omega \simeq -i \frac{\alpha q}{2 \eta} \quad (29)$$

$$\omega = i(2 v q^2) (x_0 \pm i\gamma) ; \quad x_0 \simeq 0,45 ;$$

$$\gamma \simeq 0,15 \left[\left(\frac{\partial \alpha}{\partial c} \right) \frac{k_p}{p} q \right] \sqrt{x_0} \sqrt{\frac{D}{2 v}} . \quad (30)$$

Ici, la perturbation d'origine diffusive :

$$\Delta \omega = \pm \gamma(2 v q^2)$$

est purement réactive : elle dédouble le mode purement relaxtionnel

$$\omega = -i x_0(2 v q^2)$$

en deux modes fortement amortis mais dotés d'une faible composante propagative. Il n'y a pas là de paradoxe : comme pour (28), c'est à la force de rappel $(\partial \alpha / \partial c)$ qu'est dû cet effet réactif.

Remerciements. — Nous tenons à remercier le Professeur Horst Meyer qui nous a transmis de nombreuses informations de première main, et avec qui nous avons toujours eu de très enrichissantes discussions.

Bibliographie

- [1] Voir par exemple : LANDAU, L. et LIFSCHITZ, E., *Fluid Mechanics*, Chap. VI (Pergamon Press) 1959.
- [2] PAPOULAR, M., *J. Chem. Phys.* **60** (1974) 86.
- [3] GOELLNER, G. et MEYER, H., *Phys. Rev. Lett.* **26** (1971) 1534.
- [4] BARDEEN, J., BAYM, G. et PINES, D., *Phys. Rev.* **156** (1967) 207.
- [5] EBNER, C., *Phys. Rev.* **156** (1967) 222.
- [6] DANDACHE, H. et al., *J. Physique* **34** (1973) 635, 643.
- [7] GOELLNER, G., BEHRINGER, R. et MEYER, H., *J. Low. Temp. Phys.* **13** (1973) 113.
- [8] LEIDERER, P., WATTS, D. R. et WEBB, W. W., *Phys. Rev. Lett.* **33** (1974) 483.
- [9] ALVESALO, T. A. et al., *Phys. Rev. A* **4** (1971) 2354.
- [10] GRIFFITHS, R. B. et WHEELER, J. C., *Phys. Rev. A* **2** (1970) 1047.
- [11] PAPOULAR, M., a) *J. Chem. Phys.* **59** (1973) 979 ; b) Colloq. Int. Hélium Liquide et Solide, Haifa 1974.
- [12] Référence 1, p. 100 ; PAPOULAR, M., *J. Physique* **29** (1967) 81.

A P P E N D I C E C

TABLEAUX

T A B L E A U 3

VALEURS DE LA CONSTANTE DIELECTRIQUE POUR $0,85 < T < 1,2 \text{ K}^\circ$

| ϵ | X |
|---------------------------------|--------|
| $1.04687 \pm 3 \cdot 10^{-5}$ | 0.7135 |
| $1.04709 \pm 3 \cdot 10^{-5}$ | 0.7045 |
| $1.04724 \pm 3 \cdot 10^{-5}$ | 0.694 |
| $1.04740 \pm 2 \cdot 10^{-5}$ | 0.6827 |
| $1.04751 \pm 3,5 \cdot 10^{-5}$ | 0.674 |
| $1.04765 \pm 3 \cdot 10^{-5}$ | 0.666 |
| $1.04791 \pm 3 \cdot 10^{-5}$ | 0.656 |
| $1.04816 \pm 4 \cdot 10^{-5}$ | 0.635 |
| $1.04938 \pm 3 \cdot 10^{-5}$ | 0.533 |
| $1.04253 \pm 9 \cdot 10^{-5}$ | 1 |
| $1.057199 \pm 3 \cdot 10^{-6}$ | 0 |

Erreur sur ϵ : $\pm 10^{-5}$

T_{\min} : $\pm 3 \text{ mK}$

Les indications \pm portées après les valeurs de ϵ rendent compte de la variation de la constante diélectrique correspondant à la fourchette de températures $0,85 - 1,2 \text{ K}$.

T A B L E A U 4

VARIATION DE LA TEMPERATURE DU VOLUME MOLLAIRE MINIMUM EN
FONCTION DE LA CONCENTRATION

| X | T _{min} DANDACHE | T _{min} KERR |
|--------|---------------------------|-----------------------|
| 0.7135 | 0.946 | 0.938 |
| 0.7045 | 0.967 | 0.954 |
| 0.694 | 0.992 | 0.972 |
| 0.6827 | 1.012 | 0.994 0.9 |
| 0.674 | 1.032 | 1.008 |
| 0.666 | 1.0485 | 1.023 |
| 0.656 | 1.06 | 1.041 |
| 0.635 | 1.092 | 1.081 |

T A B L E A U 5

EXCES DU VOLUME MOLAIRE PAR RAPPORT AU VOLUME MOLAIRE IDEAL

| T \ X | δ (cm ³ /mole) | | | δ l'excès du volume molaire $\pm 10^{-3}$ | | | |
|-------|----------------------------------|-------|-------|--|--------|-------|--------|
| | 0.635 | 0.656 | 0.666 | 0.674 | 0.6827 | 0.694 | 0.7135 |
| 0.85 | | | | | | 0.669 | 0.607 |
| 0.9 | 0.776 | | 0.831 | 0.717 | 0.713 | 0.704 | 0.640 |
| 0.95 | 0.813 | 0.835 | 0.874 | 0.749 | 0.746 | 0.734 | 0.668 |
| 1 | 0.851 | 0.86 | 0.907 | 0.781 | 0.776 | 0.762 | 0.692 |
| 1.05 | 0.888 | 0.9 | 0.937 | 0.810 | 0.804 | 0.784 | |
| 1.1 | 0.919 | 0.14 | 0.964 | 0.838 | 0.833 | | |
| 1.15 | 0.947 | | | | 0.853 | | |

D'autres valeurs de δ obtenues par KERR et EDWARDS à 1 K.

| | x | δ |
|---------|--------|----------|
| EDWARDS | 0.1538 | 0.328 |
| | 0.1202 | 0.255 |
| | 0.099 | 0.22 |
| | 0.0392 | 0.08 |
| KERR | 0.533 | 0.632 |
| | 0.745 | 0.547 |

T A B L E A U 6

TENSION DE LA VAPEUR EN FONCTION DE LA TEMPERATURE (La précision est $5 \cdot 10^{-3}$ mm Hg)

| T \ x | 0.694 | 0.682 | 0.674 | 0.666 | 0.635 |
|--------|-------|--------|-------|-------|-------|
| 1.0735 | 10.1 | 10.015 | 9.96 | 9.835 | 9.665 |
| 1.057 | 9.435 | 9.355 | 9.3 | 9.2 | 9.035 |
| 1.0324 | 8.26 | 8.195 | 8.14 | 8.08 | 7.97 |
| 1.0207 | 7.755 | 7.7 | 7.655 | 7.62 | 7.515 |
| 1.0095 | 7.295 | 7.255 | 7.225 | 7.19 | 7.105 |
| 0.9875 | 6.510 | 6.475 | 6.45 | 6.42 | 6.34 |
| 0.977 | 6.155 | 6.125 | 6.09 | 6.08 | 6.015 |
| 0.9665 | 5.835 | 5.805 | 5.78 | 5.765 | 5.735 |
| 0.9557 | 5.54 | 5.515 | 5.5 | 5.485 | 5.47 |
| 0.935 | 5.025 | 5.005 | 4.995 | 4.985 | 4.97 |
| 0.926 | 4.795 | 4.78 | 4.765 | 4.755 | 4.74 |
| 0.9168 | 4.580 | 4.565 | 4.555 | 4.545 | 4.53 |

T A B L E A U 7

$(\frac{\partial P}{\partial X})_t$ VALEURS EXPERIMENTALES

| T \ X | 0.694 | 0.682 | 0.674 | 0.666 | 0.635 |
|--------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 1.0735 | 9.70 | 8.86 | 8.3 | 7.73 | 5.55 |
| 1.057 | 8.76 | 8.03 | 7.55 | 7.06 | 5.18 |
| 1.0324 | 7.45 | 6.48 | 5.83 | 5.18 | 2.66 |
| 1.0207 | 5.64 | 5.02 | 4.61 | 4.2 | 2.6 |
| 1.0095 | 4.12 | 3.77 | 3.54 | 3.31 | 2.42 |
| 0.9875 | 3.7 | 3.38 | 3.17 | 2.96 | 2.13 |
| 0.977 | 3.28 | 2.92 | 2.68 | 2.43 | 1.49 |
| 0.9665 | 3.4 | 2.73 | 2.27 | 1.82 | 0.17 |
| 0.9557 | 2.72 | 2.1 | 1.7 | 1.29 | 0 |
| 0.9350 | 1.93 | 1.52 | 1.26 | 0.99 | 0 |
| 0.926 | 1.95 | 1.54 | 1.28 | 1.01 | 0 |
| 0.9168 | 1.61 | 1.31 | 1.11 | 0.91 | 0 |

T A B L E A U 3

$\frac{\partial \Delta}{\partial X}$ joule/mole d'après NOTRE MESURE DE LA TENSION DE LA VAPEUR
à ± 10 à 20%

| T \ X | 0.694 | 0.674 | 0.635 |
|--------|-------|-------|-------|
| 1.0735 | 27.9 | 22.4 | 13.7 |
| 1.057 | 26 | 21 | 13.1 |
| 1.0324 | 25 | 18.7 | 9.6 |
| 1.0207 | 20 | 15.6 | 7.7 |
| 1.0095 | 15.5 | 12.6 | 5.5 |
| 0.9875 | 15 | 12.4 | 5.3 |
| 0.977 | 14.1 | 11 | 3.86 |
| 0.9665 | 15.3 | 9.67 | 1.58 |
| 0.9557 | 12.7 | 7.5 | 0.2 |
| 0.935 | 9.75 | 6 | 0 |
| 0.926 | 10.23 | 6.34 | 0 |
| 0.9168 | 8.75 | 5.69 | 0 |

TABLEAU 9

$(\frac{\partial \epsilon}{\partial X})^{-1}$ mole en fonction de (X,T)

| T (K) \ X | 0.635 | 0.666 | 0.674 | 0.694 |
|-----------|--------|--------|--------|--------|
| 0.85 | | | | 65.893 |
| 0.9 | 65.738 | 65.616 | 65.850 | 65.863 |
| 0.95 | 65.705 | 65.574 | 65.829 | 65.849 |
| 1 | 65.673 | 65.556 | 65.815 | 65.845 |
| 1.05 | 65.649 | 65.550 | 65.818 | 65.856 |
| 1.1 | 65.649 | 65.549 | 65.818 | |
| 1.15 | 65.655 | | | |

T A B L E A U 10

$\frac{\partial \Delta}{\partial X}_T$ joule/mole mesuré par la méthode gravifique

| T | x = 0.694 | T | x = 0.666 |
|--------|-----------|--------|-----------|
| 0.8915 | 5.3 | 0.984 | 8.75 |
| 0.873 | 1.8 | 0.9565 | 2.07 |
| 0.862 | 0.91 | 0.93 | 1.4 |
| 0.853 | 0.97 | 0.9145 | 0.33 |

| T | x = 0.674 | T | x = 0.635 |
|--------|-----------|--------|-----------|
| 0.9419 | 7 | 1.0245 | 8 |
| 0.9009 | 2.9 | 0.9825 | 1.25 |
| 0.8818 | 0.84 | 0.9605 | 0.97 |
| 0.875 | 0.395 | 0.9385 | 0.82 |
| | | 0.9185 | 0.72 |
| | | 0.898 | 0.57 |

LEGENDE DES TABLEAUX

| | | |
|------------|--|-----|
| Tableau 1 | : Variation d'une capacité au mica de 22 PF en fonction de la température. | 54 |
| Tableau 2 | : Mesures de concentration. | 60 |
| Tableau 3 | : Valeurs de la constante diélectrique. | 139 |
| Tableau 4 | : Variation de la température du volume molaire minimum en fonction de la concentration. | 140 |
| Tableau 5 | : L'excès du volume molaire pour support au volume molaire idéal | 141 |
| Tableau 6 | : Tension de la vapeur en fonction de la température. | 142 |
| Tableau 7 | : Valeurs de $\left(\frac{\partial P}{\partial X}\right)_T$ en fonction de la température. | 143 |
| Tableau 8 | : $\left(\frac{\partial \Delta}{\partial X}\right)_{T,P}$ en fonction de la température (méthode de la tension de vapeur). | 144 |
| Tableau 9 | : $\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial X}\right)^{-1}$ en fonction dans le plan (X,T). | 145 |
| Tableau 10 | : $\left(\frac{\partial \Delta}{\partial X}\right)_{T,P}$ en fonction de la température (méthode gravifique). | 146 |

Dernière page d'une thèse

VU

Grenoble, le 5-7-76

Le Président de la thèse

A handwritten signature in dark ink, appearing to be 'F. J. ...', is written over a diagonal line that extends from the top right towards the center of the page.

VU, et permis d'imprimer,

Grenoble, le

Le Président de l'Institut
National Polytechnique

Le Président de l'Université
Scientifique et Médicale

