



HAL
open science

La biréfringence magnétique et le point critique de dissolution

A. Piekara

► **To cite this version:**

A. Piekara. La biréfringence magnétique et le point critique de dissolution. *Journal de Physique et le Radium*, 1934, 5 (10), pp.541-544. 10.1051/jphysrad:01934005010054100 . jpa-00233272

HAL Id: jpa-00233272

<https://hal.science/jpa-00233272v1>

Submitted on 4 Feb 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

LA BIRÉFRINGENCE MAGNÉTIQUE ET LE POINT CRITIQUE DE DISSOLUTION

Par A. PIEKARA.

Laboratoire du Grand électroaimant de l'Académie des Sciences à Bellevue.

Sommaire. — On a étudié la variation thermique de la biréfringence magnétique des solutions de nitrobenzène dans l'hexane et dans le tétrachlorure de carbone. On a trouvé que le coefficient thermique de la biréfringence magnétique croît avec la concentration et qu'il devient anormalement grand au voisinage du point critique de dissolution. L'auteur a essayé d'expliquer ces résultats, en supposant que l'augmentation d'intensité des champs moléculaires (association, fluctuations) provoque l'augmentation de l'anisotropie des molécules du nitrobenzène; qu'il s'agisse de l'anisotropie magnétique, de l'anisotropie optique, ou des deux à la fois.

Lorsqu'un mélange de deux liquides, dont la solubilité réciproque est limitée, possède un point critique de dissolution, on peut au-dessus de ce point, dans son voisinage immédiat, observer l'opalescence critique, le même phénomène qu'on retrouve dans les gaz à l'état critique. Ce phénomène est dû aux fluctuations de densité, comme l'a montré M. Smoluchowski ⁽¹⁾ dans sa théorie.

Pour examiner la biréfringence magnétique d'un système dans l'état critique, nous avons choisi un mélange de nitrobenzène et d'hexane, c'est un mélange, que nous avons étudié autrefois au point de vue diélectrique ⁽²⁾. Nous avons montré alors l'influence notable des fluctuations sur la polarisation diélectrique qui tombait brusquement au voisinage de la température critique. Ce mélange convient très bien aussi pour les recherches de biréfringence magnétique, parce que le nitrobenzène est un des liquides possédant la plus grande biréfringence, tandis que pour l'hexane celle-ci est négligeable. Le point critique est un peu au-dessous de la température ambiante, à 15°5 environ ⁽³⁾. Afin de comparer les résultats nous avons examiné les mélanges du nitrobenzène et du tétrachlorure de carbone, pour lesquels il n'y a pas de phénomène critique de miscibilité. D'autre part nous avons étudié la variation de la biréfringence magnétique avec la température pour différentes concentrations, ce qui permet de voir quelle est l'influence des champs moléculaires sur la biréfringence magnétique.

Les mesures étaient effectuées, en commun avec M. A. Goldet, au Grand électroaimant de l'Académie des Sciences à Bellevue, à l'aide d'un montage optique déjà décrit ⁽⁴⁾. La lumière monochromatique de lon-

gueur d'onde de 578 $\mu\mu$. était fournie par un arc à mercure et un monochromateur. Le nitrobenzène que nous avons utilisé pour préparer les mélanges et pour l'étalonnage des tubes, avait été purifié par M. Haenny. L'hexane, utilisé par nous, était un produit « du pétrole » de la Maison « Poulenc ». Il contenait une petite quantité de 2-méthylpentane et méthyl-cyclopentane, mais ces impuretés n'étaient pas gênantes pour nos études. Il était seulement séché avec du sodium métallique. Le tétrachlorure de carbone était un produit « pour analyse » de la Maison « Poulenc ».

Résultats des mesures. — Les résultats obtenus sont rassemblés dans les tableaux I et II et représentés par les courbes de la figure 1. Les concentrations c en masse ont été choisies, de telle sorte que pour les trois mélanges de nitrobenzène et hexane et pour les trois mélanges de nitrobenzène et CCl_4 les concentrations volumétriques δ soient les mêmes à 0,1 pour 100 près. Elles sont indiquées dans la figure, à côté des courbes correspondantes. b désigne ici le rapport de la Constante de Cotton et Mouton du mélange à celle du nitrobenzène pur à 20° ($\lambda = 578 \mu\mu$) multiplié par 100.

En comparant les courbes obtenues, on voit que l'allure de la biréfringence magnétique dans les mélanges nitrobenzène-hexane et nitrobenzène-tétrachlorure de carbone est la même, sauf pour le mélange nitrobenzène-hexane de concentration critique. En effet, quand on s'approche du point critique, la biréfringence magnétique de ce mélange croît plus rapidement que celle du mélange nitrobenzène- CCl_4 de même concentration volumétrique. Afin de mettre en évidence d'une manière plus précise cette propriété nous avons calculé les coefficients thermiques α_i de la biréfringence magnétique, d'après la formule :

$$\alpha_i = - \frac{1}{b_i} \frac{\Delta b}{\Delta t}$$

⁽¹⁾ M. SMOLUCHOWSKI, *Bull. Ac. Pol.*, 1907, p. 1 057; 1911, p. 493; *Pisma*; t. 1 et 2, Cracovie, 1924 et 1927.

⁽²⁾ A. PIEKARA, *Bull. Ac. Pol.*, 1933, p. 319.

⁽³⁾ Ce point est un peu plus bas que dans le mélange, utilisé autrefois par nous. Cela est dû à ce que l'hexane employé avait une autre origine et n'était pas un produit simple.

⁽⁴⁾ M. SCHÉRER, Thèse, Paris, 1934.

TABLEAU I. — Biréfringence magnétique des mélanges nitrobenzène-hexane.

$c = 10,00$ pour 100		$c = 24,71$ pour 100		$c = 73,64$ pour 100	
t	b	t	b	t	b
17,83	2,73	16,90	8,72	16,10	49,49
17,90	2,87	17,10	8,97	16,15	49,52
31,30	2,50	17,15	8,86	28,30	45,31
31,30	2,56	29,70	8,24	28,80	45,00
50,10	2,29	29,50	8,10	36,50	43,30
50,40	2,22	46,25	7,24	37,50	42,82
				41,32	41,68
$c = 51,2$ pour 100 (concentration critique)					
t	b	t	b	t	b
31,70	23,34	20,45	25,49	15,85	26,40
26,00	24,10	17,50	25,97	27,25	24,20
23,15	24,86	17,43	26,11	26,80	24,17
20,30	25,38	16,05	26,40	41,00	21,95
19,01	25,70	16,13	26,60	40,25	22,26
17,80	25,94	15,60	26,50	40,30	22,13
20,85	25,24	15,80	26,50		

TABLEAU II. — Biréfringence magnétique des mélanges nitrobenzène- CCl_4 .

$c = 12,17$ pour 100		$c = 30,84$ pour 100	
t	b	t	b
19,20	8,56	10,15	24,81
20,05	8,56	16,20	23,95
33,90	7,83	18,80	23,43
42,73	7,49	25,15	22,67
49,40	7,11	39,32	20,74
$c = 54,61$ pour 100			
t	b	t	b
12,00	48,86	27,00	44,10
12,95	48,41	33,05	42,17
20,00	45,89	42,27	39,68
20,30	45,89	49,95	38,09
20,90	45,76	50,32	37,89

Le coefficient thermique ainsi calculé pour le nitrobenzène pur d'après les mesures de M. Goldet (¹) est égal à 0,0069 pour toutes les températures examinées, comme le montre la figure 2 a. Cependant α_t calculé

(¹) A. GOLDET, C. R. 1933, t. 197, p. 1612.

pour le mélange critique est égal à 0,0066 pour les températures comprises entre 30° et 35° (comme pour le mélange nitrobenzène- CCl_4 de même concentration

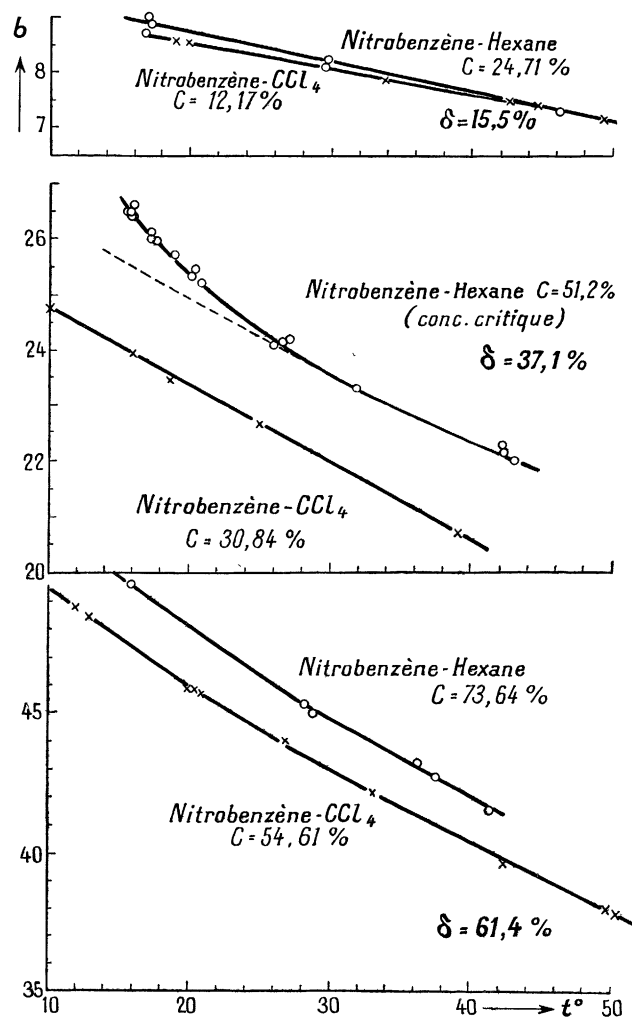


Fig. 1.

volumétrique), mais il croît brusquement jusqu'à la valeur de 0,0110 au voisinage de 16°. Ces coefficients, calculés pour tous les mélanges et pour une température de 20° sont rassemblés dans le tableau III et représentés dans la figure 2 b. Nous voyons, en exceptant le mélange ayant la concentration critique, et un mélange de concentration voisine que le coefficient thermique des solutions du nitrobenzène décroît avec leur dilution.

Les recherches sur la biréfringence magnétique des mélanges binaires, qui existent jusqu'à présent, ont été effectuées à température constante. Les mélanges du nitrobenzène et tétrachlorure de carbone ont été étudiés par Cotton et Mouton (¹) et ensuite par Chin-

(¹) A. COTTON et H. MOUTON, Ann. de Chim. et de Phys., 1913, t. 30, p. 321.

chalcар (1). Nous avons comparé ces résultats avec les nôtres, comme le montre la figure 3. Les deux lignes droites sont les lignes théoriques, correspondantes à

Interprétation des résultats. — Nous pouvons résumer brièvement les résultats de la façon suivante :

1. La biréfringence magnétique d'un mélange de nitrobenzène et d'hexane ayant la concentration critique augmente au voisinage du point critique de dissolution ;

2. Le coefficient thermique de la biréfringence magnétique des solutions du nitrobenzène diminue lorsque la concentration de la solution décroît.

En outre nous avons confirmé les résultats de Cotton et Mouton et de Chinchalcar, d'après lesquels la biréfringence magnétique des solutions de nitrobenzène est notablement plus petite que celle que donnerait la loi d'additivité.

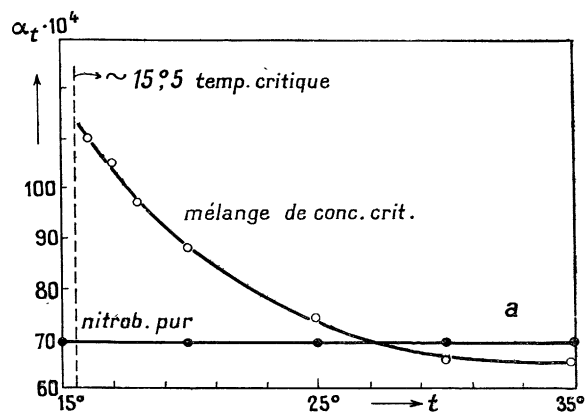


Fig. 2 a.

la loi d'additivité des biréfringences (cf. Chinchalcar, l. c.). La courbe, représentant les résultats expérimentaux pour les mélanges du nitrobenzène et d'hexane

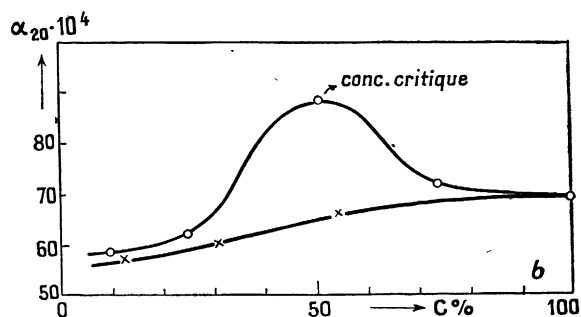


Fig. 2 b.

est un peu déformée au voisinage de la concentration critique, ce que montre plus nettement un morceau de courbe, tracée pour 16°.

TABLEAU III. — Coefficients thermiques α_{20} de biréfringence magnétique.

δ pour 100	NITROBENZÈNE-HEXANE		NITROBENZÈNE-CCl ₄	
	c pour 100	α_{20}	c pour 100	α_{20}
5,8	10,00	0,0060	»	»
15,5	24,71	0,0062	12,17	0,0057
37,1	51,2	0,0088	30,84	0,0060
64,4	73,64	0,0074	54,61	0,0066
100	100	0,0069	100	0,0069

(1) S. W. CHINCALCAR, *Ind. Journ. of Phys.*, 1932, t. 7, p. 491.

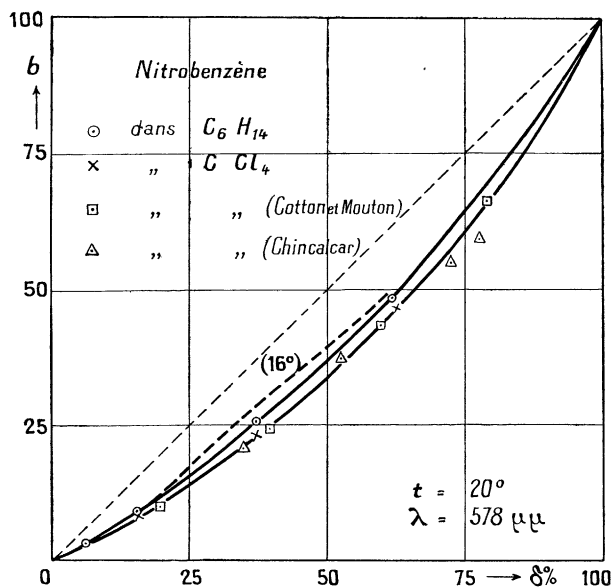


Fig. 3.

On peut tenter d'expliquer ces résultats de la manière suivante. Le nitrobenzène est un liquide dont les molécules sont associées à un degré notable. Le nombre des molécules associées diminue, lorsque la concentration de la solution en nitrobenzène devient plus petite (cf. A. Piekara (1)). Cela vient de ce que les champs moléculaires deviennent de plus en plus faibles. Pour expliquer les résultats présentés dans ce travail, on peut admettre que les champs moléculaires et surtout l'association des molécules du nitrobenzène augmentent leur anisotropie magnétooptique (on ne peut pas savoir jusqu'à quel point il s'agit de l'anisotropie magnétique ou de l'anisotropie optique séparément; ce problème exigerait des recherches sur la dépolarisation de la lumière diffusée dans les solutions de nitrobenzène). Ainsi le coefficient thermique de la biréfringence, qui pour le nitrobenzène pur est très grand, diminue lors de la dissolution (fig. 2). Pour la même raison la biréfringence magnétique des solutions du

(1) A. PIEKARA, *Bull. Ac. Pol.*, 1933, p. 333.

nitrobenzène (fig. 3) est diminuée lorsque les molécules cessent d'être associées, parce que leur anisotropie magnétooptique devient maintenant plus petite. Si on approche du point critique, les fluctuations de la concentration (qui deviennent de plus en plus grandes) causent des fluctuations de l'intensité des champs moléculaires; c'est pourquoi l'anisotropie magnétooptique des molécules augmente et, par conséquent la biréfringence magnétique augmente aussi (fig. 1).

On peut aussi, d'une autre manière, expliquer l'influence de l'association sur la biréfringence magnétique des solutions. Les agrégats associés s'orienteraient mieux dans le champ directeur, parce qu'ils sont plus gros et que les chocs moléculaires dus à l'agitation thermique exercent moins d'influence sur eux. Pour trancher entre ces hypothèses il faudrait poursuivre d'autres recherches sur la variation thermique de la biréfringence magnétique et électrique des mélanges des différents liquides. Les solutions d'aniline seraient particulièrement intéressantes à étudier, parce que l'aniline montre avec la loi d'additivité des écarts de sens opposés à ceux qu'on trouve avec le nitrobenzène.

Nous voulons ajouter ici une remarque. Dans le voisinage immédiat du point critique le milieu cesse d'être optiquement homogène. Les fluctuations très fortes de la concentration provoquent une association instable, « vacillante » des molécules et il se forme une certaine catégorie d'agrégats de dimensions colloïdales, que Zsigmondy (1) a nommé « Vacillons » à cause de leur instabilité. Dans cet intervalle de température (15°5 — 19°) les mesures étaient assez difficiles, parce que le faisceau traversant la solution était très fortement diffusé, mais sans dépolarisation de la lumière.

Je tiens à remercier M. le professeur A. Cotton pour les précieuses et nombreuses indications qu'il a bien voulu me donner ainsi que pour la bienveillance qu'il m'a toujours témoignée.

Ces recherches ont été effectuées grâce à une bourse de la Fondation de la Culture Nationale à Varsovie (Fundusz Kultury Narodowej w Warszawie) à qui j'exprime ma profonde reconnaissance.

(1) R. Z. ZSIGMONDY, *Kolloidchemie*, Leipzig, 1925.

Manuscrit reçu le 20 juillet 1934.