

50376
1966
49

50376
1966
49

UNIVERSITÉ DE LILLE

FACULTÉ DES SCIENCES

DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE

DIPLOME D'ETUDES SUPERIEURES

Application de la mesure de l'impédance
acoustique présentée par un liquide à la
détermination de la présence d'impuretés
dans ce liquide (eau dans l'acide acétique)



Jury : M. LEBRUN, Président
M. MORIAMEZ
M. CONSTANT

Présenté à Lille, le 11 Juillet 1966

par

Jean-Noël HAZETTE

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Physique des Ultrasons de la Faculté des Sciences de LILLE.

Monsieur le Professeur MORIAEZ, a bien voulu m'accueillir dans son laboratoire: qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.

Mes plus sincères remerciements vont à Madame MORIAEZ qui m'a initié à la recherche, guidé dans ce travail et qui m'a prodigué aide et conseils ô combien utiles.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à mes camarades de ce laboratoire ainsi qu'au personnel technique pour l'aide qu'ils m'ont apportée dans les réalisations mécaniques de ce travail.

La détermination de V et α ne peut se faire que si l'on possède un appareil émetteur-récepteur d'ultrasons.

L'appareil que nous avons utilisé pour nos mesures est basé sur une technique d'impulsions. La méthode impulsienne permet la mesure simultanée de la vitesse et de l'atténuation. Son principal avantage réside dans le fait que l'emploi de fortes puissances de crête ne provoque pas de phénomènes de cavitation (formation de cavités dans les liquides étudiés, c'est-à-dire libération par le passage de l'onde ultrasonore de bulles gazeuses provenant de gaz dissous dans ces liquides), comme dans le cas de l'irradiation en régime continu par de fortes puissances ultrasonores. La précision de la mesure d'absorption est fonction de la puissance d'irradiation, mais elle est altérée par les phénomènes de cavitation qui rendent la température non uniforme dans le liquide. D'autre part l'énergie calorifique résultant de la dégradation de l'énergie acoustique est proportionnelle à la puissance moyenne émise, qui est faible en impulsion. Enfin, un autre avantage de la technique des impulsions est de supprimer la formation d'ondes stationnaires.

Les techniques utilisées dans la méthode de mesure par impulsions, peuvent se diviser en deux groupes:

- Les techniques par transmissions qui nécessitent l'emploi de deux transducteurs: l'un émet les ultrasons, l'autre les reçoit lorsqu'ils ont traversé le milieu étudié.
- Les techniques par réflexions où un seul transducteur est nécessaire: il émet les ultrasons et reçoit ceux-ci dans les intervalles de temps où il ne fonctionne pas comme émetteur.

C'est une technique d'impulsions par réflexion qui est utilisée dans ce travail.

Depuis 1936, maints chercheurs ont publié les résultats de leurs travaux concernant les propriétés ultrasoniques de l'acide acétique pur ou en solution. Les deux phénomènes les plus étudiés ont été la dispersion dans la vitesse des ondes ultrasonores et les maximum d'absorption des ultrasons. Cette absorption ultrasonore a souvent été attribuée à un mécanisme relaxationnel provoqué par la perturbation de l'équilibre d'une réaction chimique.

Les recherches ultrasonores dans l'acide acétique pur ou en solution permettent donc l'étude de phénomènes complexes comme la relaxation. Elles peuvent aussi conduire à la détermination de constantes élastiques, d'interactions, ... mais elles peuvent aussi avoir des applications pratiques: par exemple dosage d'une impureté par la variation que cette impureté entraîne sur l'une ou l'autre composante de l'impédance acoustique, donc sur V vitesse des ondes ultrasonores ou sur α atténuation des ultrasons. Cependant, il faut une connaissance des conséquences des phénomènes précités, en particulier des phénomènes de relaxation, car ceux-ci pourraient bien empêcher la possibilité d'un dosage. Le but de ce travail est la recherche de la plus faible quantité d'eau, détectable par variation de V ou de α , dans une solution aqueuse d'acide acétique. Avant d'entreprendre la partie expérimentale de notre travail, nous nous sommes livrés à une recherche bibliographique approfondie afin de connaître les perturbations possibles existant dans les liquides étudiés.

Chapitre 1

HISTORIQUE

1. ☐ 2. ☐ 3. ☐ 4. ☐ 5. ☐ 6. ☐ 7. ☐ 8. ☐ 9. ☐ 10. ☐ 11. ☐ 12. ☐ 13. ☐ 14. ☐ 15. ☐ 16. ☐ 17. ☐ 18. ☐ 19. ☐ 20. ☐ 21. ☐ 22. ☐ 23. ☐ 24. ☐ 25. ☐ 26. ☐ 27. ☐ 28. ☐ 29. ☐ 30. ☐ 31. ☐ 32. ☐ 33. ☐ 34. ☐ 35. ☐ 36. ☐ 37. ☐ 38. ☐ 39. ☐ 40. ☐ 41. ☐ 42. ☐ 43. ☐ 44. ☐ 45. ☐ 46. ☐ 47. ☐ 48. ☐ 49. ☐ 50. ☐ 51. ☐ 52. ☐ 53. ☐ 54. ☐ 55. ☐ 56. ☐ 57. ☐ 58. ☐ 59. ☐ 60. ☐ 61. ☐ 62. ☐ 63. ☐ 64. ☐ 65. ☐ 66. ☐ 67. ☐ 68. ☐ 69. ☐ 70. ☐ 71. ☐ 72. ☐ 73. ☐ 74. ☐ 75. ☐ 76. ☐ 77. ☐ 78. ☐ 79. ☐ 80. ☐ 81. ☐ 82. ☐ 83. ☐ 84. ☐ 85. ☐ 86. ☐ 87. ☐ 88. ☐ 89. ☐ 90. ☐ 91. ☐ 92. ☐ 93. ☐ 94. ☐ 95. ☐ 96. ☐ 97. ☐ 98. ☐ 99. ☐ 100. ☐

P L A N

---:---:---:---:---

1 - INTRODUCTION

2 - ABSORPTION ET DISPERSION DES ONDES ULTRASONORES
DANS L'ACIDE ACETIQUE PUR.

3 - ETUDES ULTRASONORES DANS DES SOLUTIONS AQUEUSES
D'ACIDE ACETIQUE.

a) Resultats obtenus par PANCHOLY et SINGAL.

b) Resultats obtenus par STUMPF et CRUM.

4 - CONCLUSION.

1 - INTRODUCTION.

Notre recherche bibliographique a été axée essentiellement sur les phénomènes de relaxation dans l'acide acétique, pur ou en solution aqueuse. En effet, parmi les phénomènes pouvant gêner la possibilité d'un dosage ultrasonore de l'eau dans l'acide acétique la relaxation est le plus important mais aussi le plus complexe. Maints chercheurs ont étudié l'absorption des ondes ultrasonores dans l'acide acétique, pur ou en solution, en particulier BAZULIN (1), SPAKOWSKI (2), RICHARDS (3), PINKERTON (4), LAMB et PINKERTON (5), HEASELL et LAMB (6), LITOVITZ et CARNEVALE (7), PIERCY et LAMB (9), KRISHNAMURTHY et SURYANARAYANA (10), PANCHOLY et SINGAL (11), STUMPF et CRUM (12). Les résultats obtenus par LAMB et PINKERTON pour l'acide acétique pur et par PANCHOLY et SINGAL, STUMPF et CRUM pour les solutions aqueuses d'acide acétique nous ont paru d'un grand intérêt car ils correspondent à des fréquences voisines de celles auxquelles nous manipulerons. L'examen de ces résultats nous permettra de conclure quant à l'influence néfaste ou non des phénomènes relaxationnels dans la recherche de la plus petite quantité d'eau, détectable par variation d'une des deux composantes de l'impédance acoustique, dans une solution aqueuse d'acide acétique.

2 ABSORPTION ET DISPERSION DES ONDES ULTRASONORES DANS L'ACIDE ACETIQUE PUR.

Lorsque LAMB et PINKERTON (5) entreprennent leurs recherches sur l'acide acétique pur, il est bien établi que le coefficient d'absorption α , relatif à la propagation des ondes ultrasonores dans les liquides, est, dans la plupart des cas, de beaucoup supérieur à celui qui peut être attribué à l'écoulement visqueux ou à la conductivité thermique. Les explications fournies à propos de cette différence postulent l'existence d'un phénomène de relaxation naissant de la perturbation par l'onde ultrasonore de quelque équilibre moléculaire. Mais on pouvait hésiter à attribuer à un tel mécanisme de relaxation l'existence d'une dispersion de la vitesse des ondes ultrasonores et d'un maximum de $\mu = \alpha \lambda$, coefficient d'absorption par longueur d'onde, à une fréquence égale à la fréquence de relaxation.

Le but des travaux de LAMB et PINKERTON est de présenter de nouvelles mesures d'absorption et de vitesse des ondes ultrasonores dans l'acide acétique pur, sur une gamme de fréquences assez étendue (de 0,5 à 67,5 MHz), et sur un intervalle de températures s'étendant de 16°C à 60°C. Ils pensent montrer que leurs résultats confirment à la fois la dispersion et le maximum de μ exigés par le processus relaxationnel.

Avant eux, KNESER (13) a attribué l'absorption en excès dans les gaz à l'équilibre entre des molécules ayant des énergies de vibration différentes et avec HERZFELD (14) a considéré qu'une explication similaire peut rendre compte de l'absorption croissante dans certains liquides. HALL (15), suivant une suggestion de HERZFELD attribue en 1948 l'absorption dans l'eau à une perturbation de l'équilibre entre un arrangement ordonné et un arrangement désordonné des molécules dans une maille. Les mesures de BAZULIN (1) ont démontré que, dans l'acide acétique pur, un maximum de μ se rencontre à une fréquence inférieure à 3 MHz à 17°C, alors qu'une dispersion d'à peu près 1% a été trouvée par SPAKOWSKI (2) entre 0,25 MHz et 3 MHz. SPAKOWSKI a suggéré que, dans ce cas, l'absorption peut être due à l'équilibre entre les molécules dimères et monomères, en se basant

sur le fait qu'un temps de relaxation de 10^{-7} s, indiqué dans ses résultats, est plus grand que celui attendu pour l'échange d'énergie de vibration.

Pour effectuer leurs mesures, LAMB et PINKERTON utilisent la méthode impulsionnelle et des cristaux de quartz taillés suivant la coupe de Curie. Dans la gamme de fréquences de 0,5 MHz à 67,5 MHz, ils étudient l'absorption des ondes ultrasonores à 50 fréquences fixes. Les résultats obtenus leur permettent de montrer qu'une dispersion et qu'un maximum dans la valeur de l'absorption par longueur d'onde existent. De plus, ces résultats confirment la présence d'un processus relaxationnel naissant de la perturbation par les vibrations ultrasonores d'un équilibre moléculaire.

Le coefficient d'absorption α , à la fréquence ν , est représenté par l'équation :

$$\alpha = B\nu^2 + \frac{A\nu^2}{1 + (\nu/\nu_m)^2}$$

où A, B, ν_m sont des paramètres indépendants de ν mais variant avec la température, ν_m fréquence de relaxation étant reliée au temps de relaxation τ par la formule $\nu_m = \frac{1}{2\pi\tau}$. LAMB

et PINKERTON évaluent ces trois paramètres pour une série de températures. Entre 17°C et 60°C ils trouvent que : ν_m varie entre 0,488 MHz et 3,78 MHz; B passe de la valeur $160 \cdot 10^{-17} \text{ sec}^2 \text{ cm}^{-1}$ à la valeur $95 \cdot 10^{-17} \text{ sec}^2 \text{ cm}^{-1}$ alors que A varie entre $178 \cdot 10^{-17} \text{ sec}^2 \text{ cm}^{-1}$ et $33 \cdot 10^{-17} \text{ sec}^2 \text{ cm}^{-1}$. Ces résultats, discutés à l'aide d'une théorie utilisée précédemment, en particulier par KNESER (13), RICHARDS (3), et HERZFELD (14), permettent à LAMB et PINKERTON d'évaluer l'énergie d'activation du processus à partir de la variation mesurée du temps de relaxation avec la température. Ils leur permettent aussi de supposer que le mécanisme de relaxation est lié à une perturbation de l'équilibre entre les molécules monomères et dimères de l'acide acétique. Bien plus, ces résultats indiquent l'existence d'un processus relaxationnel nouveau, donnant un second maximum dans l'absorption par longueur d'onde à une fréquence

supérieure à 67,5 MHz.

3 ETUDES ULTRASONORES DANS DES SOLUTIONS AQUEUSES D'ACIDE ACETIQUE

a) Résultats obtenus par PANCHOLY et SINGAL (11)

Bien avant que PANCHOLY et SINGAL ne se penchent sur le problème des solutions aqueuses d'acide acétique d'autres chercheurs ont axé leurs recherches sur l'acide acétique en solution dans différents solvants. PIERCY et LAMB (9) en 1956, alors qu'ils étudient des solutions de faibles concentrations d'acide acétique dans des solvants organiques non électrolytiques tels que le Chlorobenzène, le Nitrobenzène, le Toluène, le n-Hexane, trouvent deux régions de relaxation, l'une au-dessus de 15 MHz, l'autre au-dessous de 7 MHz, attribuant le processus relaxationnel à la plus haute fréquence, à la réaction monomère-dimère. KRISHNAMURTHY et SURYANARAYANA (10) en 1960 observent aussi deux régions de relaxation dans des mélanges binaires d'acide acétique, l'une au-dessous de 1 MHz, l'autre à 20 MHz, et supposent cette dernière due à la réaction monomère-dimère.

En 1963, PANCHOLY et SINGAL publient une étude sur des solutions d'acide acétique et d'eau, à des fréquences, concentrations et températures variables. Elle a pour but la recherche de la nature du mécanisme relaxationnel par le calcul de l'énergie d'activation du phénomène observé.

La méthode expérimentale qu'ils emploient est du type impulsional; leurs observations sont faites sur des solutions aqueuses d'acide acétique de concentrations 0,7 à 7 molécule-gramme d'acide par litre, dans une gamme de fréquences assez large (4 à 40 MHz) et un intervalle de températures convenable (20°C à 50°C).

PANCHOLY et SINGAL trouvent une variation de la vitesse du son avec la température approximativement parabolique, semblable à celle dans l'eau pure; mais les courbes relatives à des concentrations différentes sont déplacées latéralement l'une par rapport à l'autre, le point d'inversion du

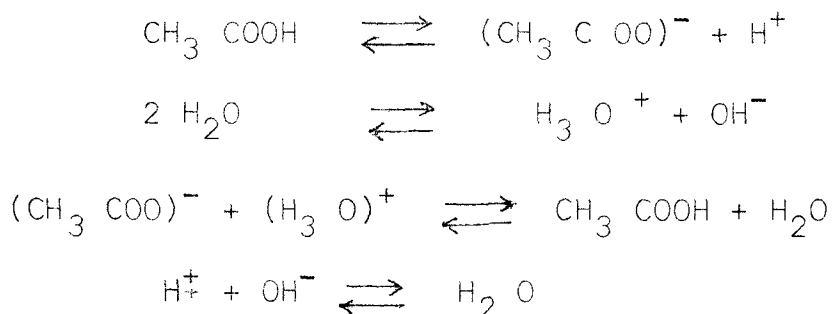
coefficient de température glissant vers les températures les plus basses lorsque la concentration en acide de la solution croît. Ils expliquent ce phénomène en utilisant la théorie de EUCKEN (16) qui est la suivante: l'eau est un liquide associé, supposé formé de molécules assemblées les unes aux autres par des liaisons hydrogène labiles ; une élévation de température ou une addition d'un électrolyte provoque une cassure entre ces blocs et le milieu se comporte de plus en plus comme un liquide non associé au fur et à mesure que la température ou la concentration en électrolyte croît. Il en résulte le déplacement de la température correspondant au maximum de vitesse, (de 74°C pour le solvant eau pure) vers des températures plus basses après l'addition d'un électrolyte. Plus la concentration de l'électrolyte croît et plus le point correspondant à l'inversion du coefficient de température se déplace vers les températures les plus basses. Les résultats obtenus par PANCHOLY et SINGAL sont bien conformes à cette hypothèse.

Pour le coefficient d'absorption des ondes ultrasonores, ces chercheurs trouvent que l'absorption est grande pour des solutions concentrées mais qu'elle approche la valeur de l'eau pour les faibles concentrations en acide acétique. De plus la valeur du coefficient d'absorption change lorsque la fréquence des ondes ultrasonores varie. Ils analysent les valeurs du coefficient d'absorption à partir de l'équation

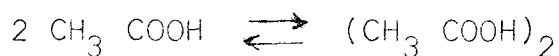
$$\frac{\alpha}{\nu^2} = \frac{A \nu_m^2}{\nu^2 + \nu_m^2} + B$$

où le premier terme représente l'absorption causée par un mécanisme relaxationnel simple et le second terme l'absorption due à d'autres phénomènes non relaxationnels. Ils trouvent que les courbes représentant le coefficient d'absorption en fonction de la fréquence, coefficient d'absorption calculé au moyen de la relation précédente, sont comparables à celles caractéristiques de l'absorption dans la région relaxationnelle d'après KNESER (13). Ceci leur suggère qu'un mécanisme relaxationnel simple est responsable de l'absorption acoustique observée.

Une comparaison des courbes donnant l'absorption expérimentale par longueur d'onde en fonction de la fréquence avec celles théoriques de FREEDMAN (8) (où l'absorption serait due à un processus relaxationnel chimique), leur révèle que le mécanisme responsable de l'absorption relaxationnel dans le cas des solutions aqueuses d'acide acétique est une réaction chimique. Un mécanisme possible pour le phénomène relaxationnel peut être une réaction d'ionisation du type :



ou une réaction monomère-dimère, comme lorsque l'on opère dans un liquide pur :



Pour lever l'indétermination, PANCHOLY et SINGAL étudient l'énergie d'activation du phénomène à partir de la courbe $\log (\nu_m/T)$ fonction de $(1/T)$ en utilisant l'équation d'EYRING (17)

$$k_j = \frac{kT}{h} \exp \left[- \Delta F_j / kT \right]$$

où k est la constante de BOLTZMANN, T la température absolue, h la constante de PLANCK, R la constante des gaz parfaits, ΔF l'énergie d'activation, k_j la constante de vitesse spécifique (égale à $2\pi \nu_m$ dans le cas présent) et ν_m la fréquence de relaxation. La valeur de l'énergie d'activation qu'ils obtiennent est de 5,2 Kcal/mole, valeur peu différente de celle fournie par DAVIES en 1951 (18) pour la dissociation des molécules dimères dans des solvants ionisants, et . valeur comparable aussi à celle calculée théoriquement par FREEDMAN (8) qui est de 6,5 Kcal/mole. Ce résultat leur permet de penser que le phénomène relaxationnel est du à une réaction monomère-dimère

pour

les molécules d'acide acétique, même en solutions aqueuses. Le déplacement de la fréquence de relaxation de la région 0,5 - 2,5 MHz, pour le liquide pur, à la région 3 - 10 MHz, pour les solutions aqueuses, dans la même zone de températures, s'explique par l'hypothèse suivante : le mélange de deux liquides rend plus rapide la cessation de l'état excité pour une molécule au cours d'une collision avec des molécules de nature différente qu'au cours d'une collision avec des molécules de même nature.

PANCHOLY et SINGAL arrivent donc au résultat suivant : l'absorption acoustique observée dans des solutions aqueuses d'acide acétique est due à un phénomène de relaxation chimique, et, la réaction chimique responsable de ce mécanisme relaxatif est une réaction monomère-dimère, comme dans le cas du liquide pur.

b) Résultats obtenus par STUMPF et CRUM (12)

Tout récemment STUMPF et CRUM ont fait des recherches ultrasonores sur l'association moléculaire dans les solutions aqueuses d'acides formique, acétique, propionique et n-butyrique. Ils ont étudié l'absorption des ultrasons à 19 MHz, en fonction de la concentration des acides dans les solutions aqueuses, dans le but de déterminer les rapports d'association moléculaire de ces solutions. Ils ont défini ce rapport comme suit : c'est le nombre de molécules d'acide pour celui des molécules d'eau dans le complexe moléculaire; ce rapport peut être obtenu à partir des courbes donnant l'absorption en fonction de la concentration pour les solutions aqueuses d'acides étudiés.

Pour le mélange acide acétique-eau, la courbe tracée par STUMPF et CRUM, représentant l'absorption en fonction de la fraction molaire de l'acide, à 19 MHz et 27°C, présente un pic d'absorption de faible amplitude pour une valeur de la fraction molaire de l'acide égale à 0,50. Le rapport d'association moléculaire correspondant est donc de 1; cela signifie qu'une

molécule d'acide est associée à une molécule d'eau. STUMPF et CRUM affirment d'autre part, que la liaison responsable de ce complexe moléculaire est une liaison hydrogène. Ce résultat leur est suggéré par les mesures d'absorption qu'ils obtiennent en remplaçant le solvant eau par de l'eau lourde D_2O ; dans ce cas les valeurs de l'absorption sont moins élevées. Ce comportement s'explique par le fait, bien connu, que le deutérium forme une liaison plus faible que l'hydrogène, bien que D_2O et H_2O aient les mêmes propriétés.

Le pic d'absorption, apparaissant sur la courbe absorption fonction de la fraction molaire d'acide acétique, étant peu prononcé, STUMPF et CRUM en déduisent que le mécanisme le plus important dans l'absorption n'est pas la perturbation de l'équilibre entre les états associés et dissociés du complexe moléculaire, mais plutôt la réaction monomère-dimère, affirmation en accord avec les hypothèses antérieures formulées en particulier par LAMB et PINKERTON (5) et PANCHOLY et SINGAL (11)

4 - CONCLUSION

L'examen précédent des résultats obtenus par LAMB et PINKERTON, PANCHOLY et SINGAL, STUMPF et CRUM, soit sur l'acide acétique pur, soit sur les solutions aqueuses d'acide acétique, nous autorise à penser que les phénomènes de relaxation ne peuvent pas gêner le dosage ultrasonore d'une faible quantité d'eau dans l'acide acétique par variation de l'une ou l'autre des deux composantes de l'impédance acoustique. En effet, ces phénomènes relaxationnels, responsables de l'absorption acoustique observée, sont dus en grande partie à une réaction chimique, la réaction monomère-dimère de l'acide pur. Bien que l'existence d'une liaison hydrogène entre une molécule d'acide et une molécule d'eau soit reconnue, la perturbation par les molécules d'eau de l'association des molécules d'acide entre elles n'est pas le mécanisme prédominant responsable de l'absorption acoustique. C'est pour cette raison que la recherche de la plus faible quantité d'eau, détectable par variation de V , vitesse des ondes ultrasonores, ou de α absorption

des ultrasons, dans une solution aqueuse d'acide acétique, est possible. Il n'en serait pas de même dans des solutions aqueuses où l'origine de l'absorption ultrasonore est attribuée au processus de réarrangement entre les molécules d'eau, simples et associées, et les molécules de soluté. Dans ce cas, d'après NOMOTO (19), l'excès de pression de l'onde ultrasonore change le rapport existant entre les molécules d'eau, simples et associées, et donne naissance à un réarrangement moléculaire. Ce phénomène de réarrangement s'accompagne d'une variation d'entropie de configuration, l'entropie croissant dans l'élément de volume comprimé. Cette croissance d'entropie ΔS , approximativement réversible, exige une quantité de chaleur $T\Delta S$ (T température absolue) qui doit être fournie par l'élément de volume lui-même. Alors la chaleur spécifique croît d'une quantité C_m qui correspond à la chaleur spécifique des degrés internes de liberté des molécules. La contribution la plus importante à la variation d'entropie est due à la diffusion des molécules de soluté à travers les groupes de molécules d'eau simples formés par l'éclatement des molécules d'eau associées sous l'action de l'excès de pression de l'onde sonore; le temps de relaxation de cette diffusion correspond au temps de relaxation de l'énergie interne dans l'absorption moléculaire du son.

Chapitre II

METHODE DE MESURE

-:-:-:-:-:-:-:-:-:-

P L A N

--:--:--:--:--

1 - APPAREIL A ULTRASONS:

- a) Emetteur.
- b) Récepteur.
- c) Quartz piézoélectrique.
- α) Définition de la piézoélectrnicité -
Propriétés.
- β) Liaisons du quartz.
- γ) Circuit électrique équivalent à un quartz
 - ~ quartz vibrant librement.
 - ~ quartz couplé à un milieu matériel.
- δ) Adaptation.

2 - CELLULE DE MESURE

- a) Cellule initiale.
- b) Perfectionnement apporté à la cellule initiale.

3 - MESURE DES PARAMETRES ULTRASONORES

- a) Absorption.
- b) Vitesse des ultrasons.

~~4 -~~ THERMOSTATISATION

5 - PRODUITS UTILISES

- a) Produits purs.
- b) Solutions d'eau et d'acide acétique.

1 - APPAREIL A ULTRASONS

L'appareil utilisé a été réalisé par Monsieur André MOREAUX
Deux parties principales composent l'appareil: (20)

une partie émettrice d'impulsions électriques.

une partie réceptrice qui amplifie les signaux reçus.

avant de les envoyer sur l'écran d'un oscilloscope, il fonctionne sur les 3 fréquences 18 - 30 - 42 MHz et est réalisé sous forme d'un prototype d'essais en châssis séparés (figure 3).

a) EMETTEUR

La génération des ultrasons est faite à l'aide d'un oscillateur auto-pulsant. Il en existe un pour chaque fréquence (18 - 30 et 42 MHz) et le changement de fréquence se fait par commutation des tensions d'alimentation.

Ce dispositif auto-pulsant est du type "Blocking" modifié avec un couplage important pour obtenir de courtes impulsions. L'oscillateur bloqué donne des impulsions d'environ 70 volts d'amplitude et de $0,25 \mu s$ de durée.

Pour chaque fréquence le dispositif auto-pulsant est déclenché par un ensemble basé de temps. Le choix du temps séparant deux déclenchements successifs de l'impulsion ultrasonore dépend de l'absorption du milieu étudié qui reprend un état d'équilibre entre deux impulsions; des temps de 2,5 à 20 ms conviennent dans de nombreux cas. Quant à la vitesse de balayage elle dépend de l'observateur. En général celui-ci désire voir de 4 à 10 réflexions (rarement plus). Ce choix dépend aussi de la distance entre l'émetteur et le réflecteur. Il faut donc une large gamme de vitesses de balayage. La base de temps déclenche le fonctionnement du balayage aux fréquences 50 Hz environ ou 400 Hz environ. Le temps de balayage est réglable par plot et comporte un réglage fin continu. On peut choisir le balayage correspondant à un examen favorable des phénomènes.

La base de temps déclenche l'envoi de l'impulsion ultrasonore et fournit la tension d'éclairage du spot durant la période de balayage. La fréquence de récurrence est fournie par un multivibrateur. L'ensemble est réalisé à partir d'un intégrateur de MILLER, d'un étage déphaseur, suivi d'un amplificateur à seuil qui déclenche l'envoi de l'impulsion ultrasonore. Un amplificateur écrêteur donne des signaux rendant le spot visible durant le balayage. Le dispositif contient d'autre part le système d'excitation par choc (générateur d'impulsions) composé d'un blocking et d'un étage fournissant une impulsion de très haute tension. (figure 1).

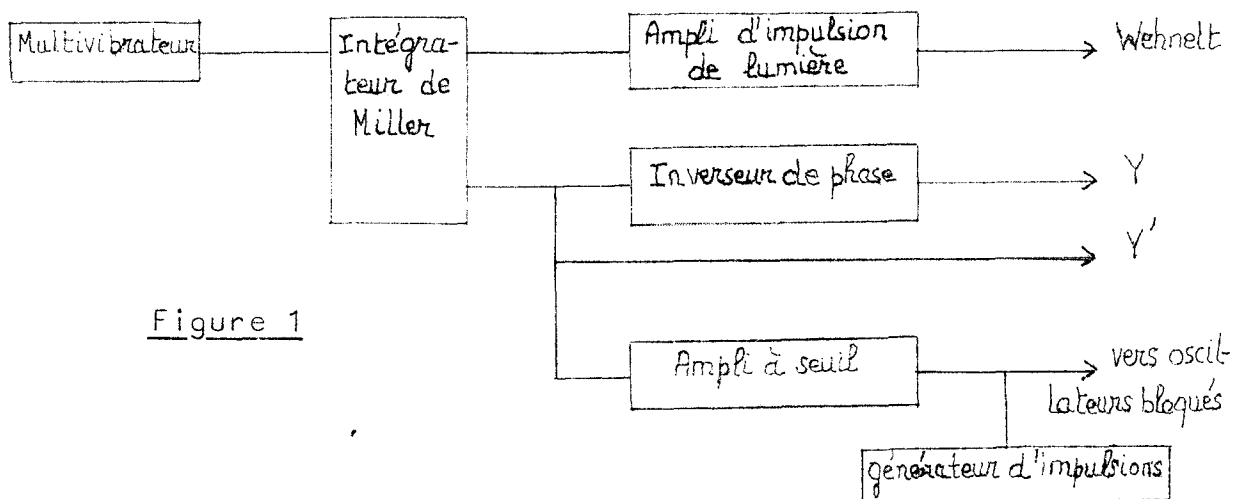


Figure 1

Pour chaque fréquence aussi le dispositif auto-pulsant est suivi d'un amplificateur de puissance permettant d'obtenir sur le quartz des tensions haute-fréquence de l'ordre de 1200 V. crête. Le couplage entre l'étage oscillateur et l'étage amplificateur est assuré par un circuit self-capacité série qui permet d'adapter le câble de liaison au circuit oscillant.

Le couplage du câble au quartz se fait par transformateur avec secondaire accordé. Le quartz est placé en parallèle sur un circuit où apparaît une forte tension. Le couplage de l'émetteur au câble permet de régler l'adaptation de l'impédance du câble chargé à l'émetteur.

Cet émetteur est caractérisé par :

- ~ la fréquence des vibrations électriques.
- ~ la puissance (crête et moyenne).
- ~ la tension de sortie.

La fréquence des vibrations électriques est sensiblement constante durant toute l'impulsion et les valeurs des fréquences fournies sont 18 - 30 et 42 MHz à moins de 2%. La détermination de la fréquence des quartz utilisés en régime harmonique, lorsqu'ils sont couplés à un milieu matériel, a été faite; les résultats sont donnés plus loin. (page39).

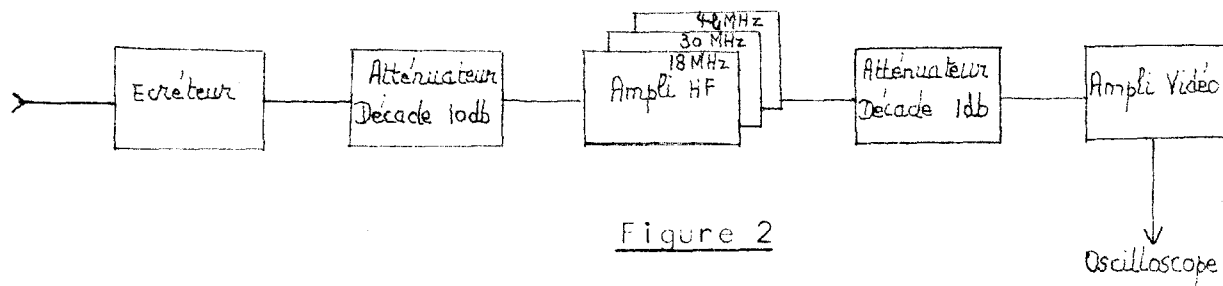
Le quartz reçoit des impulsions de haute fréquence. On peut donc définir une puissance crête P_c durant l'impulsion et une puissance moyenne P_m . On a en général $P_c \neq 400$ W et $P_m \neq 400$ mW. Cette puissance ne risque donc pas d'échauffer le quartz. C'est un des intérêts de l'utilisation des impulsions en ultrasons.

Quant à la tension aux bornes du quartz, qui doit théoriquement être la plus élevée possible, la puissance ultrasonore produite par le quartz étant proportionnelle au carré de la tension appliquée à ses bornes, elle est de 1200 V environ.

b) RECEPTEUR.

Après propagation et réflexion, les signaux ultrasonores (dont nous étudions plus loin les conditions d'émission et les caractéristiques) vont exciter le transducteur à quartz qui est au repos. Les signaux électriques fournis par ce transducteur traversent un circuit d'adaptation avant d'être amplifiés.

Le récepteur est composé d'une haute-fréquence et d'une partie vidéo. (figure 2).



L'étage écrêteur ramène la tension maximum à l'entrée à une valeur de l'ordre du volt. Cet écrêteur mis à l'entrée du récepteur évite la saturation par l'impulsion d'émission; il est composé d'une triode qui fonctionne sous une tension d'alimentation faible de façon à écrêter par saturation.

La partie haute-fréquence est composée d'un amplificateur sélectif à transistors à 3 étages. Les deux premiers sont à circuits accordés amortis dans le collecteur. Le troisième est à circuits surcouplés et alimente l'étage de détection. Cet amplificateur donne à la sortie une tension modulée de l'ordre du volt. Il existe un amplificateur pour chaque fréquence (18 - 30 et 42 MHz). Le gain de ces 3 éléments commutables n'est pas identique car il a été poussé au maximum. Enfin, ces amplificateurs sont linéaires pour des tensions d'entrée inférieures à $300 \mu V$, la stabilité en température étant relativement bonne; la linéarité de ces amplificateurs est un point sur lequel nous reviendrons dans la troisième partie, au sujet des erreurs liées à l'atténuation des ultrasons dans les liquides.

Les signaux haute-fréquence issus des amplificateurs attaquent un détecteur. Celui-ci fonctionne dans la partie linéaire de sa caractéristique.

Une fois détectés, les signaux haute-fréquence sont amplifiés par un amplificateur vidéo à tube vide. Il se compose d'un étage " push-pull " attaqué par un étage différentiel. Des pentodes à fort coefficient de mérite sont utilisées afin de fournir l'amplificateur sans circuit de correction. Cet amplificateur présente un gain de 800 pour des tensions d'entrée de 0,2 V. (il y a saturation pour des tensions d'entrée supérieures au volt).

Enfin, le récepteur comprend deux atténuateurs étalonnés, à impédance de sortie constante, placés en cascade et composés:

- m d'une décade de 10 db placée entre l'écrêteur et l'amplificateur;

- m d'une décade de 1 db placée entre le détecteur et l'amplificateur vidéo, fonctionnant aux basses fréquences.

La décade de 10 db câblée dans le récepteur présente aux fréquences élevées un couplage direct entrée-sortie et les mesures pour les atténuations supérieures à 50 db sont douteuses. Aussi a-t-on remplacé cette décade par un atténuateur "FERISOL" de 0 à 110 db avec réglage de 1 en 1 db. Celui-ci ne peut-être utilisé, du fait du blindage défectueux des diverses parties du récepteur au delà de 80 db. D'ailleurs au point de vue ultrasonore seule la gamme 0-60 db sera utilisée.

La visualisation de l'enveloppe détectée des impulsions ultrasonores est réalisée au moyen d'un écran d'oscilloscope. Le tube cathodique DG 13.18 utilisé est très lumineux et est à post accélération. La tension de post accélération est obtenue à partir d'une alimentation type télévision (multivibrateur, tube de puissance lignes, transformateur T.H.T.) branchée suivant un schéma classique avec diode de récupération et stabilisation de la T.H.T. par résistance V.D.R. Le tube est peu sensible mais étant extrêmement lumineux il est très intéressant pour l'observation des phénomènes ultrasonores.

Quant aux liaisons de l'appareil au transducteur, elles sont réalisées avec des câbles coaxiaux de 50Ω . L'un relie l'émetteur à la cellule de mesure, l'autre le transducteur au récepteur. Leur longueur a été calculée en fonction de l'adaptation à réaliser.

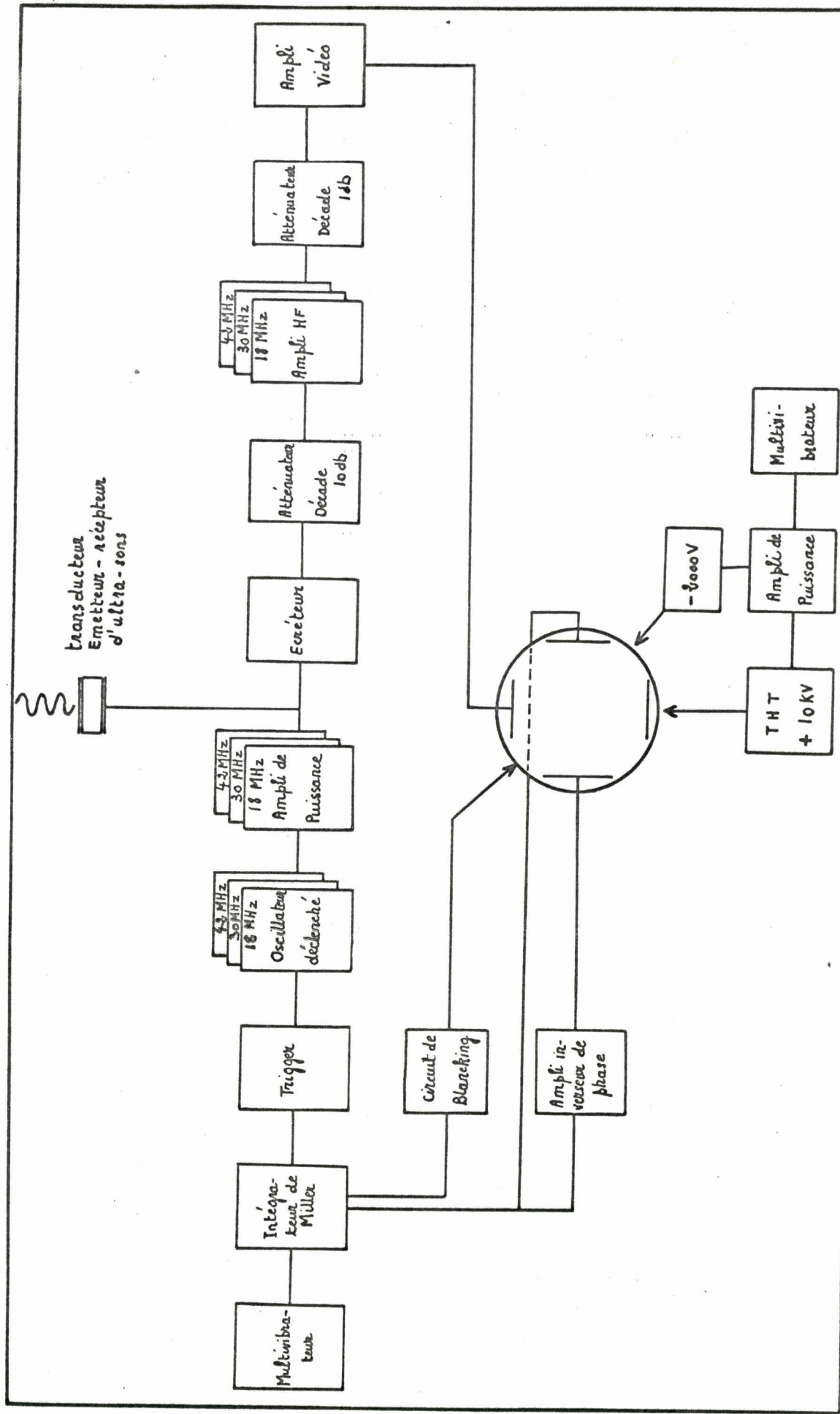


Schéma synoptique de l'appareil.

c) QUARTZ PIEZOELECTRIQUEα) Définition de la piézoélectricité - Propriétés.

La piézoélectricité est un phénomène complexe que nous rappellerons brièvement. Lorsque certains cristaux présentent une dissymétrie de structure et subissent des champs électriques appliqués dans des directions favorables, il apparaît des déplacements. Inversement, si les cristaux sont déformés mécaniquement dans la même direction, un potentiel électrique prend naissance: la conversion de l'énergie mécanique en énergie électrique se nomme "effet piézoélectrique direct" tandis que la production d'énergie mécanique par l'application d'un potentiel électrique se nomme "effet piézoélectrique inverse".

Si un champ électrique est appliqué au matériau piézoélectrique et s'il est alternatif alors la déformation est elle aussi alternative et donne une vibration périodique. On peut augmenter l'amplitude de la vibration en se plaçant à la résonance. Lorsque l'énergie ultrasonore ainsi produite est transmise à un milieu, l'action amortissante du milieu réduit l'amplitude. Parmi les matériaux piézoélectriques, seul le quartz est actuellement utilisé en haute et très haute fréquence.

Pour nos mesures nous avons utilisé des disques de quartz taillés perpendiculairement à l'axe électrique (taille X ou Curie) et vibrant dans le sens longitudinal suivant leurs épaisseurs.

La fréquence propre d'une pastille de quartz est telle que la longueur d'onde du son correspondant, dans le quartz, soit égale à deux fois l'épaisseur de la lame e

$$e = \frac{\lambda_o}{2} = \frac{V_o}{2 F_o}$$

$$\begin{cases} F_o : \text{fréquence de résonance.} \\ V_o : \text{vitesse de propagation dans le quartz.} \\ \lambda_o : \text{longueur d'onde dans le quartz.} \end{cases}$$

Plus la fréquence est grande et plus l'épaisseur est faible; ainsi le disque de quartz fournissant une fréquence propre élevée est très mince donc très fragile. Sous l'influence de la tension électrique appliquée il éclaterait rapidement. Pratiquement on se limite à des fréquences fondamentales inférieures à 15 MHz

Lorsque l'on désire opérer à des fréquences supérieures à 15 MHz on doit alors utiliser un cristal de fréquence de résonance plus basse, sur un de ses harmoniques (ou partiels). Il s'en suit que la quantité d'énergie fournie par le cristal est plus faible. Mais le cristal étant plus robuste, il peut être excité plus fortement qu'un cristal résonnant à la fréquence utilisée et la perte d'énergie peut être en partie compensée.

Seuls les harmoniques impairs d'une fréquence fondamentale peuvent être excités très fortement. Ainsi nous avons utilisé des disques de quartz de fréquence fondamentale 6 MHz que nous avons fait résonner à 18 - 30 et 42 MHz. En général les résonances se produisent aux fréquences pour lesquelles l'épaisseur de la lame vibrante est égale à un nombre impair de demi-longueur d'ondes, donc pour les fréquences, dites harmoniques telles que :

$$e = \frac{\lambda_1}{2} = \frac{3\lambda_3}{2} = \frac{5\lambda_5}{2} = \dots = \frac{(2k+1)\lambda_{2k+1}}{2}$$

k = nombre entier.

B LIAISONS DU QUARTZ

Le disque de quartz est monté de façon à pouvoir être couplé à une impédance acoustique. Au moyen d'une graisse diélectrique il est collé sur l'ouverture cylindrique existant au fond de la cellule de mesure (figure 7). Ce collage assure l'étanchéité du système. Une vis, par l'intermédiaire d'une bague en téflon, le maintient en contact direct avec le milieu auquel il est couplé et amortit quelque peu les trains d'ondes émis par le quartz. Ce support métallique fileté est relié à l'aide d'un petit câble coaxial à une boîte d'adaptation dont le rôle ne nous est plus

inconnu mais dont nous reparlerons dans l'un des paragraphes suivants.

Les deux faces du quartz en pastille sont argentées; cependant elles sont isolées l'une de l'autre. La face en contact avec le milieu matériel dans lequel nous ferons passer les ultrasons est reliée à la masse du générateur. Il faut qu'il en soit ainsi si l'on veut que l'émission soit possible; cette face doit donc être conductrice et c'est pour cette raison qu'elle est argentée. L'autre face est aussi argentée de manière à ce que le contact électrique soit bon lors d'une excitation. Le contact entre le câble coaxial et cette face est assuré au moyen d'une petite bobine servant, en partie, à l'accord électrique du cristal.

Il est utile de rappeler que l'argenture des faces du quartz n'intervient aucunement dans la production des ultrasons par le cristal: elle ne sert qu'à assurer le contact électrique d'une part et la liaison avec la masse du générateur d'autre part.

Les quartz en pastille livrés au laboratoire avec leurs faces argentées ne nous ont pas donné entièrement satisfaction. Ils ne transforment qu'une faible partie de l'énergie électrique qu'ils reçoivent en énergie acoustique. Ceci semble être dû à la couche de colle (à base de produits organiques) reliant la fine pellicule d'argent au disque de quartz. Nous avons donc démétallisé ces quartz et les avons remétalliséssuivant une méthode classique consistant à réduire du nitrate d'argent en milieu ammoniacal par du glucose à une température n'excédant pas 70°C. Les pastilles de quartz trempées dans cette solution se recouvrent lentement d'une fine pellicule d'argent. Bien que cette pellicule ne soit pas d'une épaisseur uniforme les quartz ayant subi ce traitement ont donné de meilleurs résultats. Nous n'avons pas eu l'occasion de manipuler avec des quartz ayant subi une métallisation sous vide; ceux-ci donneraient certainement des résultats encore plus probants.

Y) CIRCUIT ELECTRIQUE EQUIVALENT A UN QUARTZ

* Quartz vibrant librement.

Le circuit électrique équivalent à un cristal piézoélectrique est composé d'une branche constituée d'une self induction L , d'une capacité C et d'une résistance R , placée en parallèle sur une autre branche comprenant une capacité C_0 (capacité électrostatique de la lame de quartz au repos). Cette représentation, dont la valeur des éléments dépend de la nature du cristal n'est valable que dans un intervalle de fréquence choisi généralement près d'une résonance: pour chaque mode de vibrations, un schéma électrique différent est nécessaire. (figure 4)

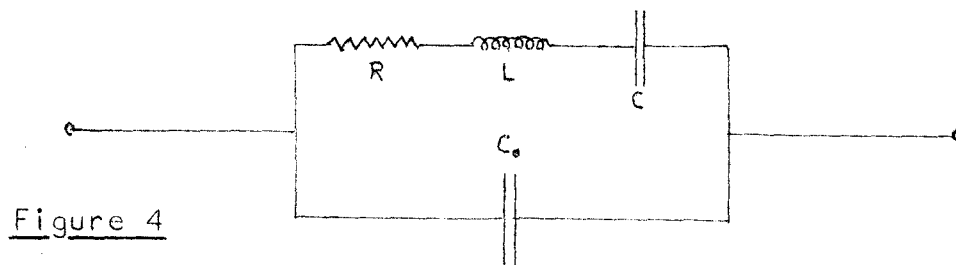


Figure 4

Si Z est l'impédance électrique du circuit équivalent au quartz vibrant librement, alors les fréquences donnant des valeurs caractéristiques à Z sont données par :

$$\left\{ \begin{array}{l} \omega_s \approx \frac{1}{\sqrt{LC}} \left(1 - \frac{R^2 C_0}{L} \right)^{1/2} \\ \omega_p \approx \frac{1}{\sqrt{LC}} \left(1 + \frac{C}{C_0} + \frac{R^2 C_0}{L} \right)^{1/2} \end{array} \right.$$

ω_s et ω_p étant les pulsations correspondant aux résonances série et parallèle et pour lesquelles Z présente respectivement son minimum et son maximum.

Pour le quartz $\frac{C_0}{C}$ est de l'ordre de 100. Le terme $\frac{R^2 C_0}{L}$

est très petit devant l'unité donc les fréquences de résonance sont très proches l'une de l'autre.

* Quartz couplé à un milieu matériel.

Lorsque le quartz est en contact avec un milieu viscoélastique alors le circuit électrique équivalent devient le suivant (figure 5).

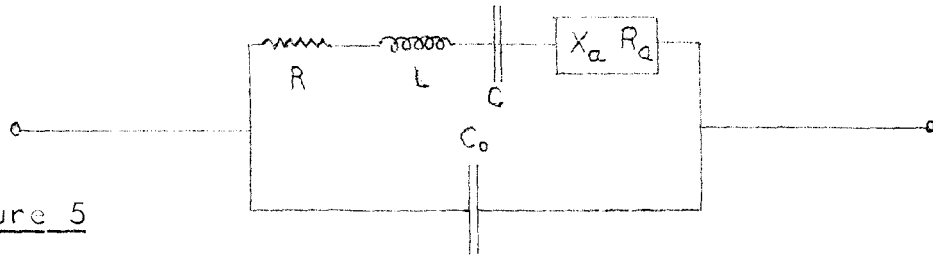


Figure 5

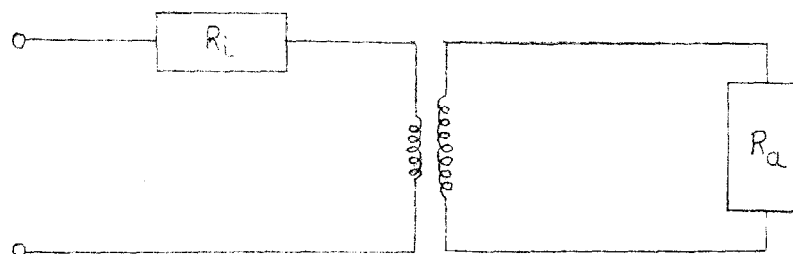
où X_a et R_a représentent la réaction due à l'impédance acoustique à laquelle le cristal est couplé. La puissance absorbée par R_a du circuit équivalent correspond donc à la puissance propagée comme énergie ultrasonore. Il faut fournir à R_a la maximum de puissance électrique: l'adaptation, problème fondamental, doit alors être particulièrement étudiée. Le quartz, dans ces conditions, vibre à une fréquence différente mais voisine de celle du quartz libre.

δ) ADAPTATION.

Un meilleur rendement acoustique est obtenu lorsque le cristal est adapté correctement au générateur. Deux sortes d'adaptation peuvent être distinguées: d'une part l'adaptation du quartz au feeder, d'autre part l'adaptation du feeder chargé au circuit oscillant de l'étage de sortie. En fait, nous avons déjà parlé de ce problème d'adaptation au sujet de l'émetteur. Une petite self disposée en parallèle permet de neutraliser plus ou moins complètement la capacité C_0 : le rendement se trouve accru. Le quartz étant à la résonance et couplé à un milieu dans lequel vont se propager les vibrations acoustiques, sa résistance R est faible par rapport à la résistance de rayonnement R_a . L'impédance du dipole électrique constitué par le cristal et la self d'adaptation devient sensiblement égale à la résistance R_a qui peut être calculée à partir des données suivantes :

impédance acoustique du milieu dans lequel se propagent les vibrations acoustiques, surface du cristal, vitesse du son dans le milieu irradié et coefficient de piézoélectricité. Si le transducteur est alimenté par un générateur de résistance interne R_i , il y a adaptation lorsque $R_a \rightarrow R_i$; R_i est souvent inférieure à R_a et le quartz est mal adapté. Il est donc nécessaire de réaliser l'adaptation en intercalant un transformateur ayant un rapport de transformation facilement calculable à partir de R_a et R_i . (figure 6).

Figure 6



Ce système d'adaptation est réalisé et se trouve dans une petite boîte blindée. Le secondaire du transformateur est accordé au moyen d'une capacité d'un condensateur à air.

2 - CELLULE DE MESURE.

a) Cellule initiale (figure 7).

La cellule de mesure dont nous nous sommes servis dans la presque totalité de nos expériences est similaire à celles utilisées par A.M. ROFFET (21) et par J. VAN DE WALLÉ (22). Elle se compose d'une cuve cylindrique pouvant être thermostatisée et dans laquelle glisse un piston supportant le réflecteur dont le déplacement est commandé par une Vis micrométrique. Le transducteur est fixé sur le fond de ce cylindre.

Nos expériences ayant trait à l'acide acétique nous avons dû, à cause de la corrosion, construire en acier inoxydable tous les accessoires en contact avec l'acide ou ses vapeurs (corps de la cellule, miroir, tiges, vis, entretoises, ressorts, rondelles...). Sur le schéma (figure 7) les parties sombres

traduisent la présence de l'acier inoxydable.

Le miroir réflecteur est constitué par un cylindre plat, rempli d'air, de façon à ce que le coefficient de réflexion à la surface soit voisin de 1. Ce coefficient est donné par la formule :

$$R_r = \frac{Z_1 - Z_2}{(Z_1 + Z_2)^2}$$

où Z_1 et Z_2 représentent les impédances acoustiques des deux milieux à l'interface desquels se fait la réflexion. De façon générale on a $Z = \rho V$ avec ρ densité du milieu et V vitesse de propagation des ondes ultrasonores dans ce milieu. L'orientation de ce miroir est faite au moyen de trois vis disposées à 120° l'une de l'autre et que l'on peut manoeuvrer de l'extérieur.

b) Perfectionnement apporté à la cellule initiale.

La précision des mesures d'absorption et surtout de vitesse des ondes ultrasonores dépend en grande partie de la précision des lectures au micromètre. Pour prétendre déceler une faible quantité d'eau dans l'acide acétique il est nécessaire de connaître les paramètres ultrasonores avec la plus grande précision possible. Les lectures au micromètre ne pouvant s'effectuer qu'à 5 microns près, nous avons cherché à mesurer les déplacements du miroir réflecteur avec une incertitude moins grande. Dans ce but un comparateur au $1/1000^e$ de mm a été adapté à la cellule de mesure initiale. La plateforme coulissant sur les entretoises et transformant le mouvement de rotation de la vis micrométrique en un mouvement de translation du miroir réflecteur était tout indiquée pour supporter la pointe du comparateur puisqu'elle se déplace en même temps et de la même quantité que le réflecteur. Nous l'avons donc munie d'un disque circulaire. Le comparateur est maintenu immobile et normal à la plateforme grâce à un système de tiges à socle magnétique. De plus une vis de réglage fin permet une orientation très précise du palpeur sur la plateforme. (figure 8).

ENCEINTE POUR LIQUIDES

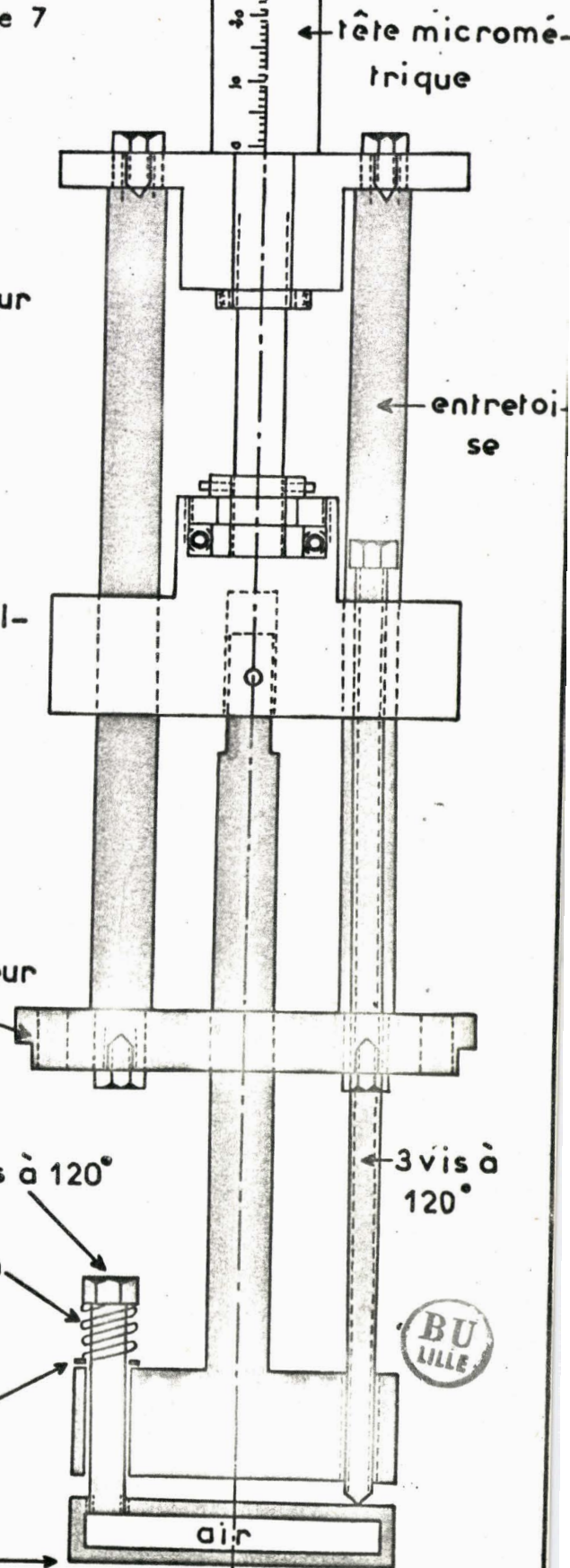
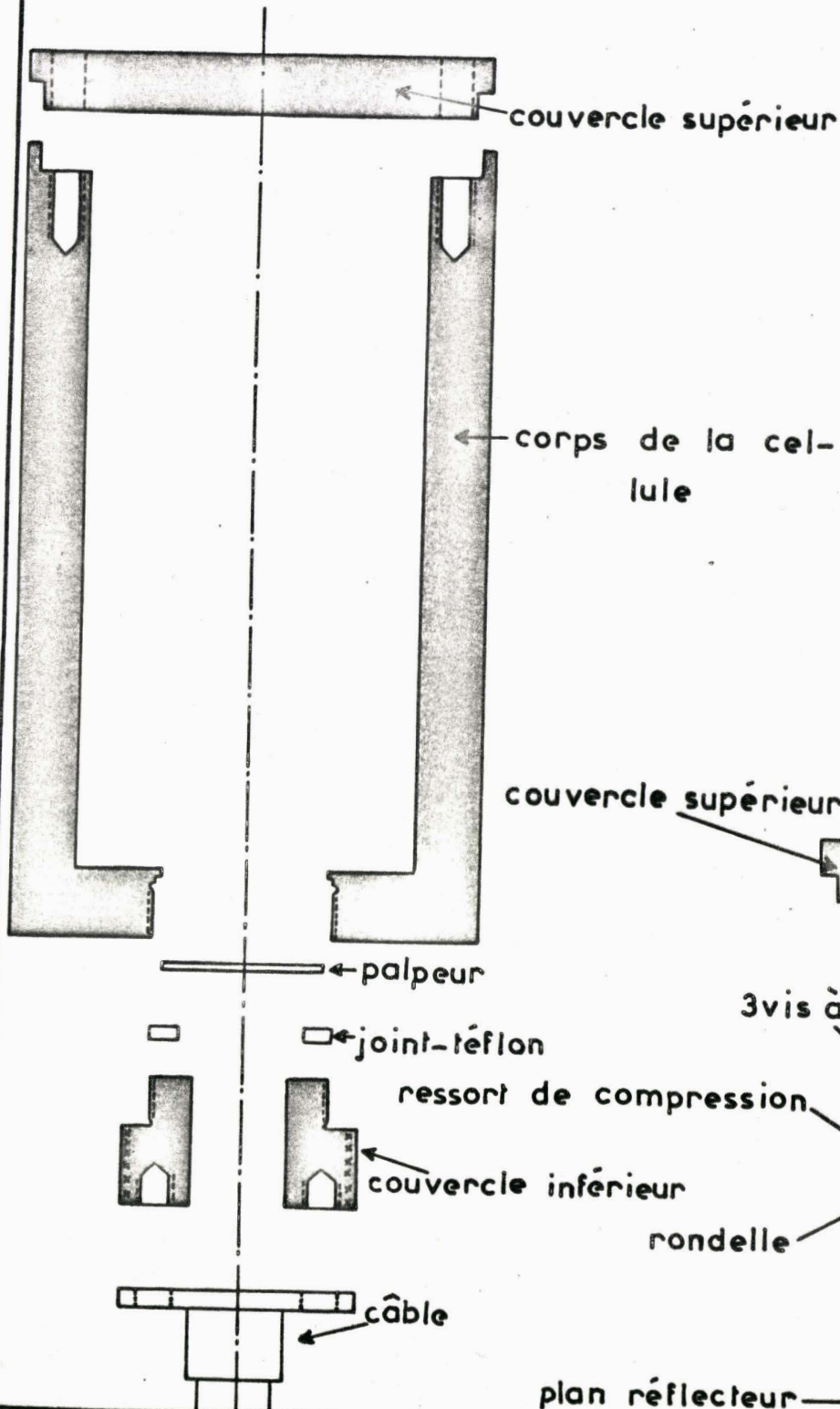
échelle : 1/1

piston avec miroir réflecteur

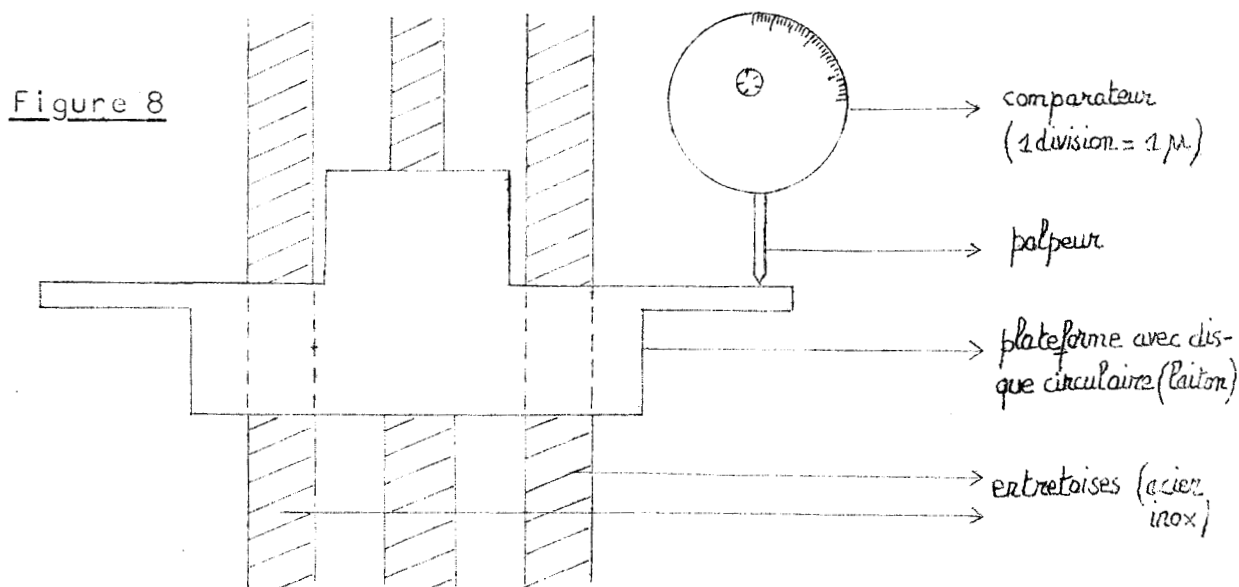
32

Figure 7

coupe de la cellule



La course du palpeur n'étant que de 2 mm, ce système de mesure ne peut être utilisé que pour les déterminations de vitesse des ultrasons.



Pour obtenir de bons résultats, il faut une rigidité absolue de la plateforme. Celle-ci doit pouvoir se déplacer d'une façon continue, sans heurt, le long des entretoises. Il est donc nécessaire d'avoir un ajustage parfait entre les entretoises et la plateforme.

La position du palpeur sur la plateforme et son orientation vis à vis du plan réflecteur ont une très grande importance dans les mesures. Les résultats ci-dessous en font preuve. Ils traduisent l'équivalence au comparateur de 1 mm du micromètre pour divers positions et orientations du palpeur.

Positions du palpeur sur la plateforme	Lectures au comparateur en μ
1ère Position	997
2 " position	977
3 " position	943
4 " position	987

Ces résultats sont très différents. Il apparaît donc impossible de réaliser au comparateur des mesures absolues de vitesse des ondes ultrasonores. Par contre des mesures relatives peuvent être faites, c'est-à-dire qu'il est possible de mesurer au comparateur des déplacements du miroir réflecteur et de faire ensuite la conversion des valeurs obtenues connaissant l'équivalence au comparateur de 1 mm du micromètre.

Nous avons testé cette méthode de mesure en calculant la longueur d'onde des ondes ultrasonores dans l'eau pure à 25°C et à la fréquence 30 MHz. Les résultats obtenus (tableau 5) nous ont donné satisfaction. L'emploi du comparateur nous a permis de multiplier la précision au moins par deux.

3 - MESURES DES PARAMETRES ULTRASONORES

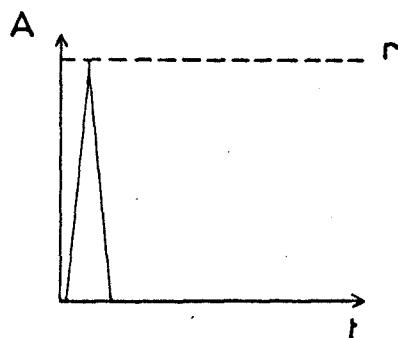
a) Absorption (figure 9).

La méthode consiste à compenser l'atténuation de l'onde mécanique apportée par le milieu par une variation du gain de l'amplification. Un atténuateur H.F. étalonné en décibel permet de mesurer cette atténuation.

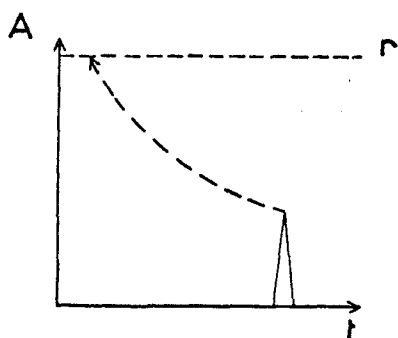
Le procédé de mesure est le suivant : sur l'écran de l'oscilloscope on repère le maximum du premier écho, à une hauteur déterminée; à l'aide de la vis micrométrique on déplace le piston réflecteur, soit en l'éloignant du transducteur, soit en l'approchant. Dans le premier cas on constate une décroissance de l'amplitude de l'écho que l'on compense en diminuant l'atténuation d'un nombre connu de décibels, de manière à dépasser sur l'oscillogramme le repère déterminé. Nous rendrons plus parfaite la coïncidence entre la crête de l'écho et le repère en éloignant à nouveau le réflecteur jusqu'à obtention de l'égalité des hauteurs. L'amplitude des échos observés sur l'oscilloscope représente l'intensité de l'onde ultrasonore; le déplacement x du piston correspond alors à l'atténuation α db de cette intensité dans le milieu étudié, pour une épaisseur de liquide égale à $2x$.

r : Repère

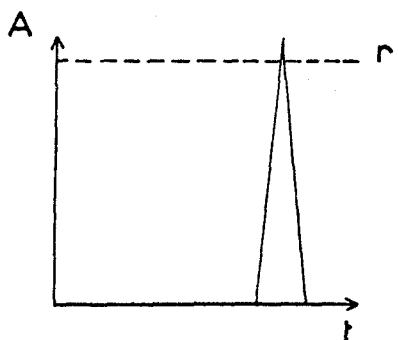
A : Amplitude des échos



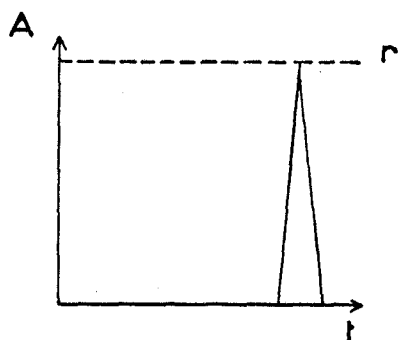
Aspect initial de l'écho
Le piston réflecteur
est en x_1



Aspect de l'écho après
éloignement du piston
réflecteur



Compensation à l'aide
de l'atténuateur
étalonné (α db)



Nouvel éloignement du
piston jusqu'à coïnci-
dence avec le repère. Le
piston réflecteur se
trouve alors en x_2 .

Illustration d'une méthode de détermination du coefficient d'absorption. Aspects successifs de l'oscillogramme.

Figure 9

Si I_1 est l'intensité du premier écho, α_N le coefficient d'atténuation exprimé en nepers par cm et I l'intensité ultrasonore au départ, on a :

$$I_1 = I e^{-2\alpha_N x}$$

avec $\alpha_N = \frac{\alpha_{db}}{8,69}$

L'intensité acoustique étant proportionnelle au carré de l'amplitude, on obtient pour celle-ci :

$$A_1 = A e^{-\alpha_N x}$$

La valeur relevée sur l'atténuateur correspond alors à l'atténuation de l'amplitude de l'onde acoustique dans une épaisseur de liquide égale à $(x_2 - x_1)$, mesurée sur la tête de vis micrométrique.

La méthode de mesure de l'atténuation que nous avons exposée ci-dessus peut être aussi bien utilisée en rapprochant le piston réflecteur du quartz émetteur. Dans ce cas, on doit atténuer le signal écho reçu. Une vérification des résultats peut être aussi effectuée en rapprochant le piston de l'émetteur, puis en l'éloignant.

Il arrive dans le cas de fortes absorptions que l'on soit obligé de rapprocher le piston très près du transducteur: le premier signal écho se superpose alors à l'impulsion de départ. On peut cependant continuer à effectuer les mesures en prenant comme signal de référence le deuxième écho.

Inversement il peut se faire que, pour des puissances d'émission trop grandes, il y ait un écho résiduel à la place du premier écho, ce que l'on peut voir en débranchant l'atténuateur H.F. Dans ce cas il faut diminuer la puissance d'émission en manoeuvrant le condensateur de la boîte d'adaptation jusqu'à disparition complète de cet écho résiduel.

Des phénomènes de diffraction peuvent venir perturber les mesures concernant la détermination du coefficient d'absorption. La discussion de cette éventuelle correction à apporter aux résultats trouvés sera faite dans le chapitre III (page 60). Ces phénomènes de diffraction y seront explicités.

b) Vitesse des ultrasons (figure 10).

La puissance fournie par l'émetteur peut être partagée et exciter séparément deux transducteurs : le transducteur de la cellule et un deuxième transducteur monté sur une cellule de référence. On obtient alors sur l'écran de l'oscilloscope la superposition des échos provenant des deux transducteurs.

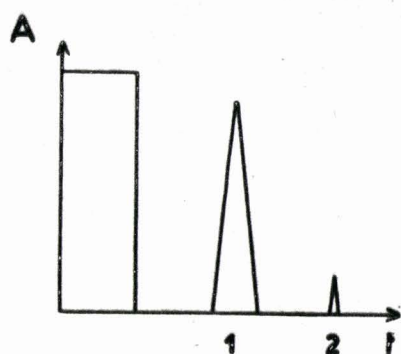
La cellule de référence est une cuve (appelée par le constructeur cuve interférométrique) munie d'un réflecteur dont l'orientation peut être modifiée au moyen de deux vis et dont les déplacements peuvent être mesurés au centième de millimètre. Cette cuve auxiliaire peut contenir n'importe quel liquide à condition qu'il ne soit pas corrosif et n'attaque pas la cellule elle-même. Pour des raisons pratiques de commodité nous avons choisi l'eau pour laquelle la vitesse des ondes ultrasonores est de 1437 m/s à 20°C.

Si l'on déplace le piston réflecteur dans la cellule de mesure jusqu'à ce que les échos se superposent aux signaux échos venant de la cuve auxiliaire, on observe sur l'écran de l'oscilloscope une suite de maximum et de minimum résultant de l'interférence des deux signaux. Leur nombre dépend de la durée de l'impulsion et de la fréquence fondamentale du quartz. Pour un quartz de fréquence fondamentale 6 MHz on peut espérer obtenir 25 à 30 interférences et 50 à 60 interférences lorsqu'il résonne sur 18 et 30 MHz respectivement. Pour obtenir des interférences visibles, il faut aussi que les échos qui se superposent soient d'amplitudes sensiblement égales. Le réglage est obtenu en modifiant les boîtes d'adaptation précédant chaque cellule.

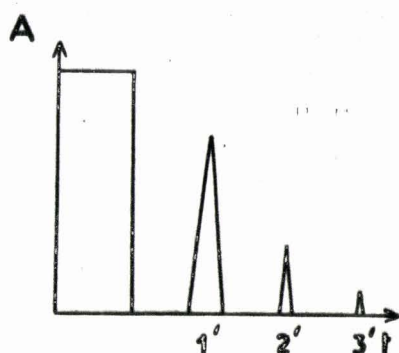
La distance entre deux maximum, que l'on mesure par le déplacement du piston réflecteur de la cellule, soit à l'aide du micromètre, soit en se servant du comparateur, correspond à une demi-longueur d'onde des ultrasons dans le liquide étudié. En partant d'un maximum et en comptant n maximum on a :

$$n \frac{\lambda}{2} = \Delta d$$

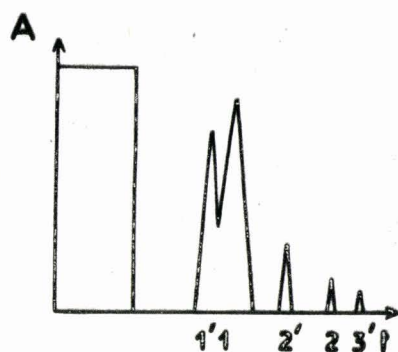
A: Amplitude des échos



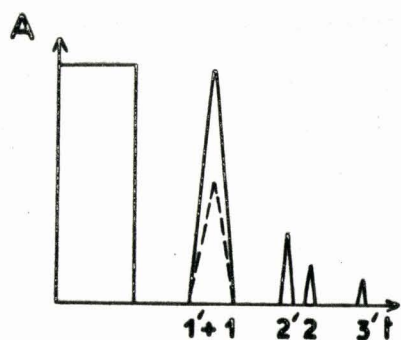
Forme du signal provenant
du liquide à étudier



Forme du signal provenant
du liquide de référence



Aspect de l'oscillogramme lors-
que les deux signaux sont cap-
tés ensemble. Superposition
partielle des échos 1 et 1'



Le déplacement du réflecteur
dans la cellule de mesure pro-
voque la superposition totale
des échos 1 et 1' et fait pas-
ser l'écho résultant 1+1' par
une série de maxima (traits
pleins) et de minima (poin-
tillés).

Illustration d'une méthode de détermination de la vi-
tesse. Aspects successifs de l'oscillogramme.

Figure 10

avec Δ distance entre η maximum sur le micromètre ou sur le comparateur. On en déduit la vitesse des ultrasons connaissant la fréquence du quartz émetteur.

Inversement, nous pouvons déterminer la fréquence des quartz utilisés par la mesure de la longueur d'onde dans un liquide convenablement choisi. L'eau est le liquide le plus indiqué. On remplit d'eau, à la température ambiante, la cellule de mesure et la cuve auxiliaire. On déplace le réflecteur de la cuve et en procédant comme ci-dessus on détermine la longueur d'onde du son dans la cellule. Connaissant la vitesse du son dans l'eau, on calcule la fréquence à laquelle vibre le quartz de la cellule. On procède de la même manière pour la détermination de la fréquence du quartz de la cuve, en déplaçant le piston réflecteur dans la cellule. Les deux fréquences mesurées doivent être sensiblement égales pour que le système fonctionne dans les conditions optimales.

Nous avons appliqué cette méthode pour déterminer les valeurs des harmoniques 3 et 5 du fondamental 6 MHz que nous avons utilisé. La température de l'eau de la cuve, ainsi que celle de la cellule était de 25°C (température ambiante) la vitesse du son dans l'eau à 25°C a été prise égale à 1498 m/s, valeur prise dans les tableaux de mesures de M. GREENSPAN et C.E. TSCHIEGG (23).

* Fréquence de l'harmonique 3

$$\lambda_3 = 0,0822 \text{ mm}$$

$$N_3 = \frac{1498}{82,210^{-6}} \neq \boxed{18,22 \text{ MHz}}$$

* Fréquence de l'harmonique 5

$$\lambda_5 = 0,0496 \text{ mm}$$

$$N_5 = \frac{1498}{49,6 \cdot 10^{-6}} \text{ Hz} \quad \boxed{30,2 \text{ MHz}}$$

Ces valeurs sont connues à moins d'un dixième. Elles sont sensiblement égales à celles que nous avons obtenues par le montage Wobulateur-oscilloscope-cellule de mesure avec eau-boîtes d'adaptation, méthode beaucoup moins précise mais qui possède la qualité d'être beaucoup plus rapide que la précédente. Par la suite, les fréquences des harmoniques 3 et 5 du quartz de fondamental 6 MHz seront désignées par les valeurs 18 et 30 MHz.

4 - THERMOSTATISATION.

Nous avons effectué nos mesures sur des liquides à des températures comprises entre 20°C et 45°C, exception faite pour l'eau où nous sommes allés jusqu'à 85°C. Pour cette gamme de températures, une circulation d'eau, portée à température convenable, dans une enceinte de laiton entourant la cellule, suffit à assurer la thermostatisation. L'eau provient d'une cuve calorimétrique dans laquelle se trouve une résistance chauffante. Une pompe fonctionnant sans arrêt aspire l'eau de la cuve qui suit alors une marche ascendante dans l'enceinte puis retourne à la cuve. Celle-ci possède un " thermomètre de contact " permettant, grâce à sa liaison directe avec la résistance chauffante, de stabiliser la température de l'eau à la valeur désirée. C'est en quelque sorte un interrupteur électrique qui ouvre ou ferme le circuit de la résistance chauffante selon que la température de la cuve est " supérieure " ou " inférieure " à celle que l'on veut obtenir. (figure 11).

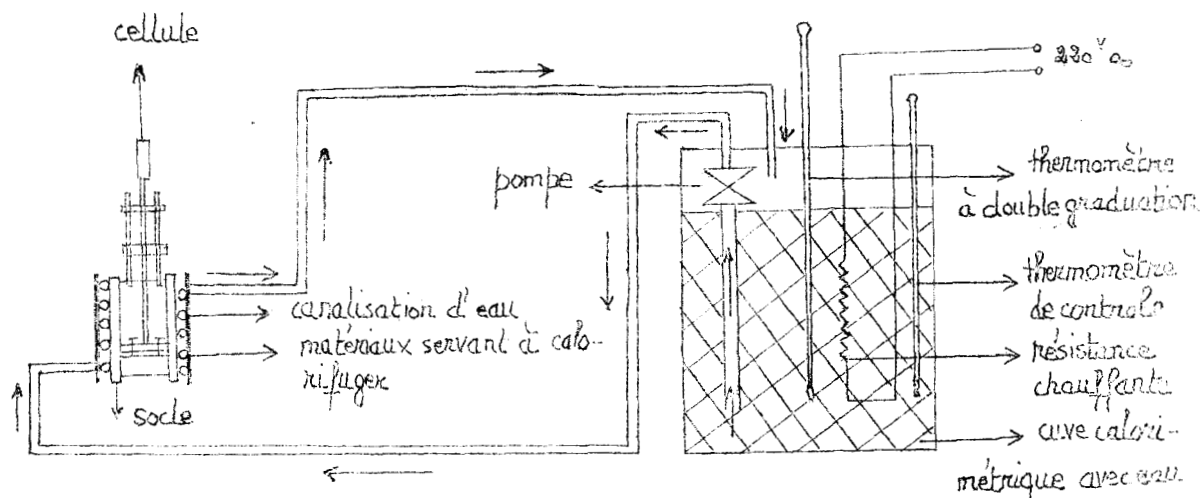


Figure II

5 PRODUITS UTILISÉS.

a) Produits purs.

L'eau dont nous nous sommes servis est de l'eau pure distillée.

Quant à l'acide acétique il est de qualité R.P. (Rhône-Poulenc pour analyses). Très avide d'eau, dans laquelle il se dissout en toutes proportions, il a dû être conservé dans son emballage de livraison très hermétique.

b) Solutions d'eau et d'acide acétique.

Elles ont été réalisées à partir des produits purs précédents.

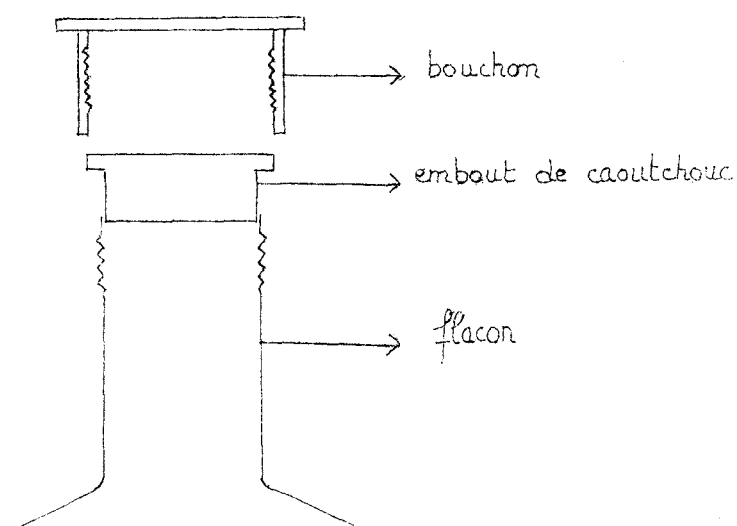
C'est à l'aide d'une balance de précision donnant le 1/10^e de milligramme que nous avons préparé les solutions en pesant successivement une certaine quantité d'eau et un certain volume d'acide. Sept mélanges de concentrations molaires en eau (fractions molaires en eau) différentes ont dû être apprêtées pour permettre des mesures probantes des paramètres ultrasonores.

Nous avons exprimé les concentrations des solutions utilisées sous quatre formes différentes: concentration molaire en eau, concentration molaire en acide, concentration massique en eau et concentration en molécule gramme d'eau par litre de solution. (tableau 1).

La précision sur les valeurs des concentrations n'est fonction que de la précision sur les pesées. Celles-ci s'effectuant au $1/10^{\circ}$ de milligramme près, il en résulte que les concentrations sont connues à moins de 1 ‰ près.

Les solutions d'eau et d'acide acétique étant très avides d'eau, nous avons dû les conserver dans des flacons préalablement séchés à l'acétone et bouchés de la manière suivante. (figure 12).

Figure 12



C'est la fermeture la plus étanche qu'il soit, elle nous a donné entière satisfaction.

T A B L E A U N°1

Equivalence en concentration des solutions d'acide acétique et d'eau utilisées.

fraction molaire en eau en moles d'eau pour 100moles d'aci- de et d'eau en so- lution C	fraction molaire en acide en moles d'a- cide pour 100moles d'acide et d'eau en solution C'	fraction massique en eau en g d'eau pour 100g de so- lution	concentration en molécule gram- me d'eau par litre de solu- tion
2,1	97,9	0,65	0,377
4,7	95,3	1,44	0,840
11,3	88,7	3,67	2,143
20	80	6,97	4,088
40	60	16,7	9,859
59,9	40,1	30,95	18,253
80	20	54,55	31,766



Chapitre III

M E S U R E S

-:-:-:-:-:-:-

P L A N

1 - Résultats expérimentaux

- a) Tableaux de mesures et courbes.
- b) Signification des courbes
 - α) Courbes d'absorption
 - β) Courbes de vitesse

2 - Discussion des erreurs

- a) Erreurs sur les mesures d'absorption
 - α) Erreurs théoriques
 - β) Erreurs expérimentales
 - γ) Conclusion
- b) Erreurs sur les mesures de vitesse
 - α) Erreurs théoriques
 - β) Erreurs expérimentales
 - γ) Conclusion
- c) Solution au problème du dosage de l'eau dans l'acide acétique.

1 - Résultats expérimentaux.

a) Tableaux de mesures et Courbes

Nous avons rassemblé les valeurs des grandeurs mesurées (vitesse, absorption) dans les tableaux (2 à 5) et leurs représentations graphiques sur les figures (13 à 21).

b) Signification des courbes

α) Courbes d'absorption.

La figure (13) représente l'absorption α (exprimée en db/cm) en fonction de la température, aux fréquences 18 et 30 MHz, pour l'acide acétique pur. Ce sont les premières valeurs de α obtenues qui nous ont permis de tracer ces deux courbes.

La figure (14) donne α (exprimée en N/cm) en fonction de la température, à différentes fréquences, pour l'acide acétique pur. Les courbes relatives aux fréquences 7,5 ; 14,7 ; 22,7 ; 37,6 ; 52,5 et 67,45 MHz sont reproduites à partir de l'article de LAMB et PINKERTON (5); celles correspondant aux fréquences 18,22 et 30,2 MHz sont obtenues à partir de celles de la figure (13).

Les figures (15) et (16) montrent les courbes α (exprimée en db/cm) en fonction de la température, aux fréquences 18 MHz (15) et 30 MHz (16), pour quatre solutions d'acide acétique et d'eau de fractions molaires en eau égales à 0%; 4,7% ; 11,3% et 20 %. Ces courbes correspondent à une même position approximative du plan réflecteur dans le corps de la cellule, position différente cependant de celle utilisée pour les courbes de la figure (13), ce qui explique les valeurs différentes des mesures relatives à l'acide pur.

La figure (17) est un résumé des figures (15) et (16) : elle montre, sur un même graphique, les positions relatives des courbes correspondant aux fréquences 18 et 30 MHz.

TABLEAU N° 2

longueur d'onde et vitesse des ondes ultrasonores dans l'eau en fonction de la température.

fréquences MHz tempéra- tures °C	30 MHz		18 MHz	
	λ mm	V m/s	λ mm	V m/s
26°5	0,0532	1499	0,0884	1502
30°	0,0534	1507	0,089	1509
40°	0,0542	1527	0,090	1531
50°	0,0546	1541	0,0904	1538
60°	0,0551	1554	0,0909	1546
70°	0,0554	1562	0,0914	1554
75°	0,0555	1565	0,0917	1560
80°	0,0550	1552	0,0915	1556
85°	0,0546	1541	0,0911	1544



Enfin la figure (18) représente α (exprimée en db/cm) en fonction de la fraction molaire en acide acétique c' . La courbe relative à la fréquence 18 MHz est celle donnée par STUMPF et CRUM (12); les deux autres traduisent nos mesures. Elles sont tracées à 25° C.

β) Courbes de vitesse

La figure (19) donne la vitesse des ultrasons V (exprimée en m/s) en fonction de la température, aux fréquences 18 et 30 MHz, pour l'eau pure distillée.

La figure (20) montre les courbes V (exprimée en m/s) en fonction de la température, aux fréquences 18 et 30 MHz, pour cinq solutions d'acide acétique et d'eau de fractions molaires en eau c égales à 0% ; 2,1 % ; 4,7 % ; 11,3 % et 20 %.

Quant à la figure (21), elle représente V (exprimée en m/s) en fonction de c , fraction molaire en eau des solutions d'acide acétique et d'eau, aux fréquences 18 et 30 MHz, pour cinq températures déterminées : 25°C , 30°C , 35°C , 40°C , et 45°C.

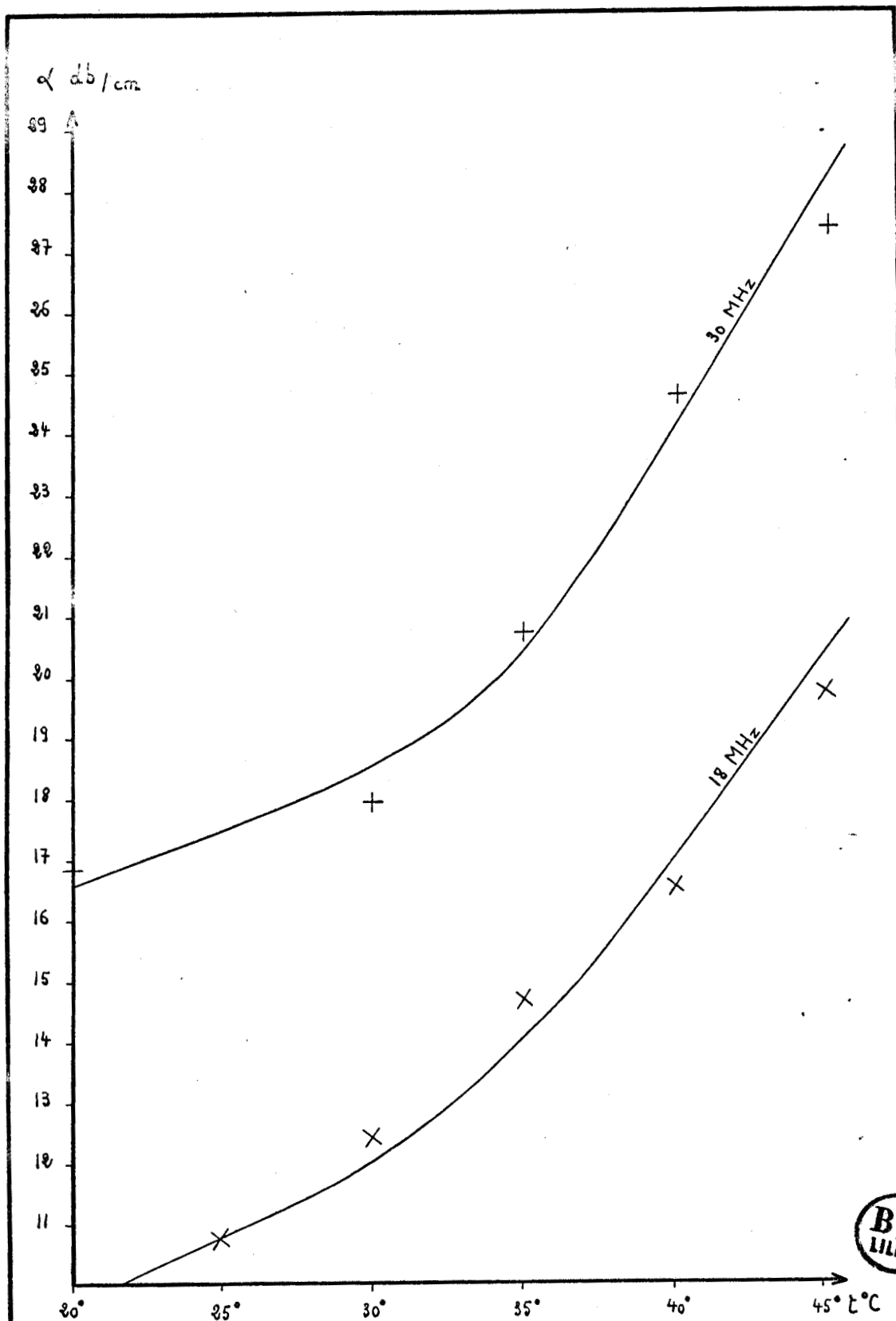
2 - DISCUSSION DES ERREURS

a) ERREURS SUR LES MESURES D'ABSORPTION.

α) Erreurs théoriques

La détermination de la coïncidence de l'amplitude du signal avec le repère choisi est entachée d'une erreur de lecture et d'une erreur d'appréciation : erreur de lecture sur le micromètre et erreur d'appréciation sur l'écran de l'oscilloscope.

Le comparateur au 1/1000e de mm ayant une course au plus égale à 2mm, il est impossible de l'employer pour les mesures d'absorption. D'ailleurs, même avec une course plus grande pouvant permettre des mesures, il serait absurde de l'utiliser



coefficient d'absorption en fonction de la température
aux fréquences 18 et 30 MHz pour l'acide acétique pur.
Ces courbes traduisent les premières mesures du tableau
(4).

Figure 13

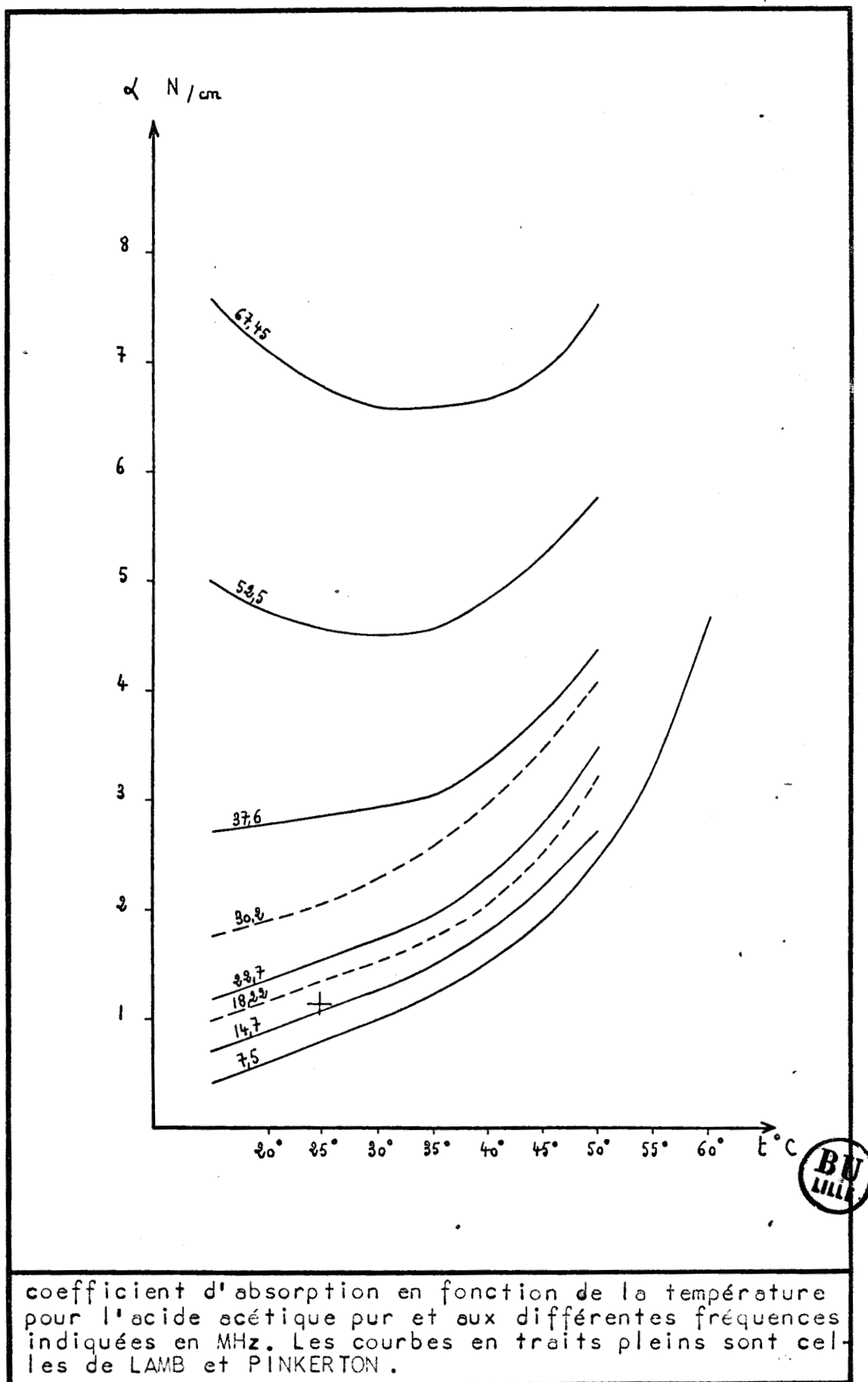


Figure 14

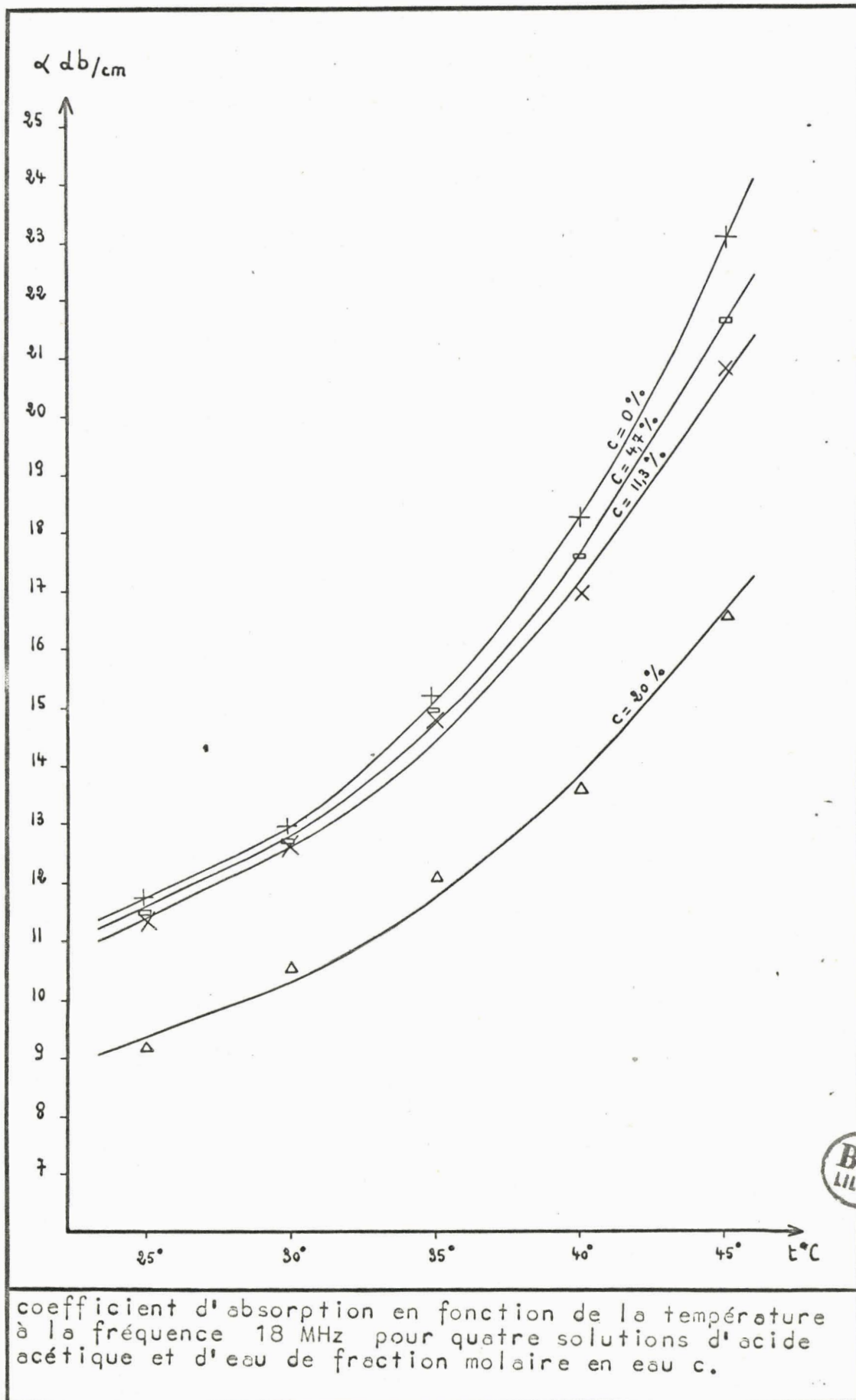


Figure 15

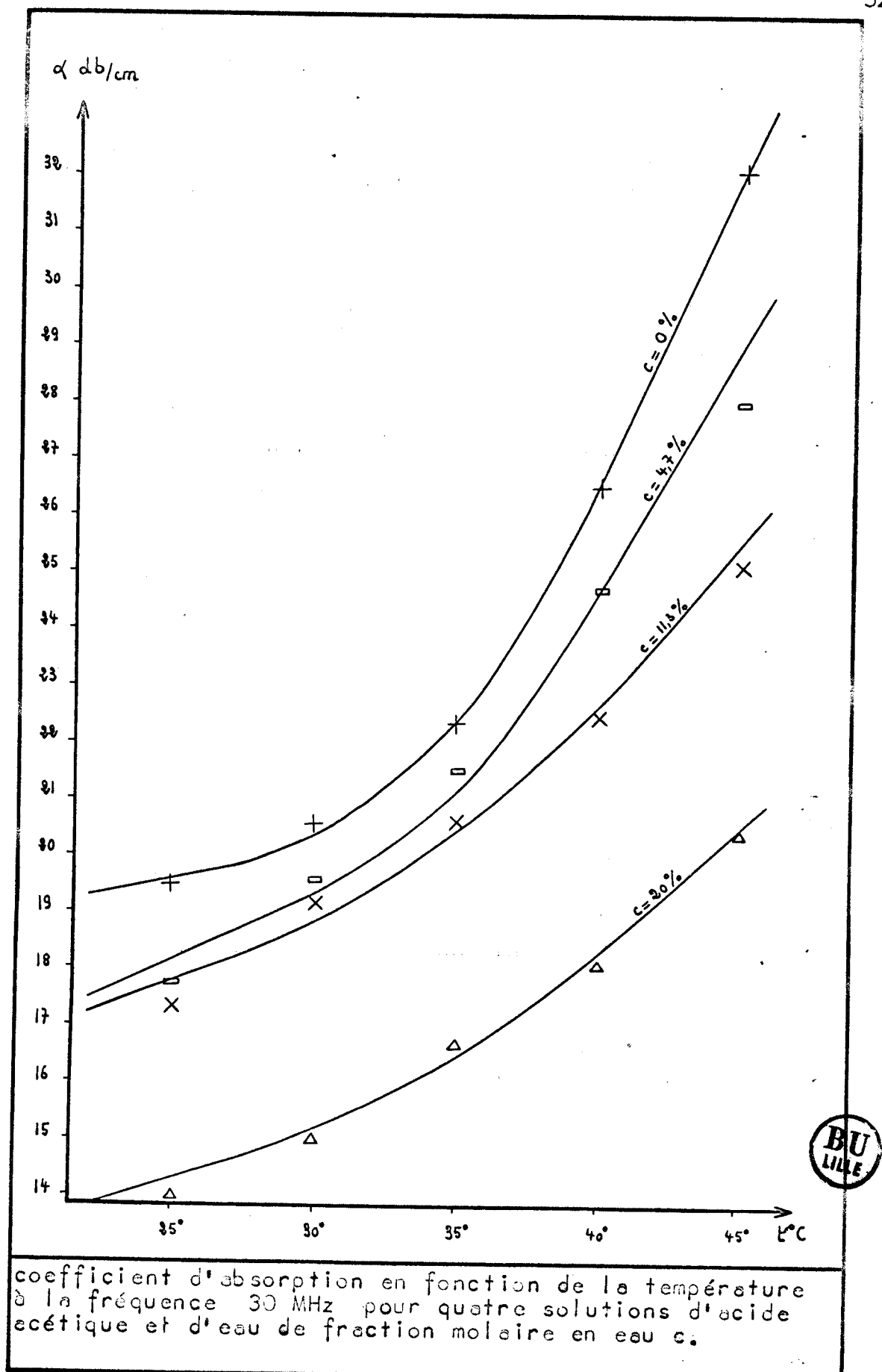


Figure 16

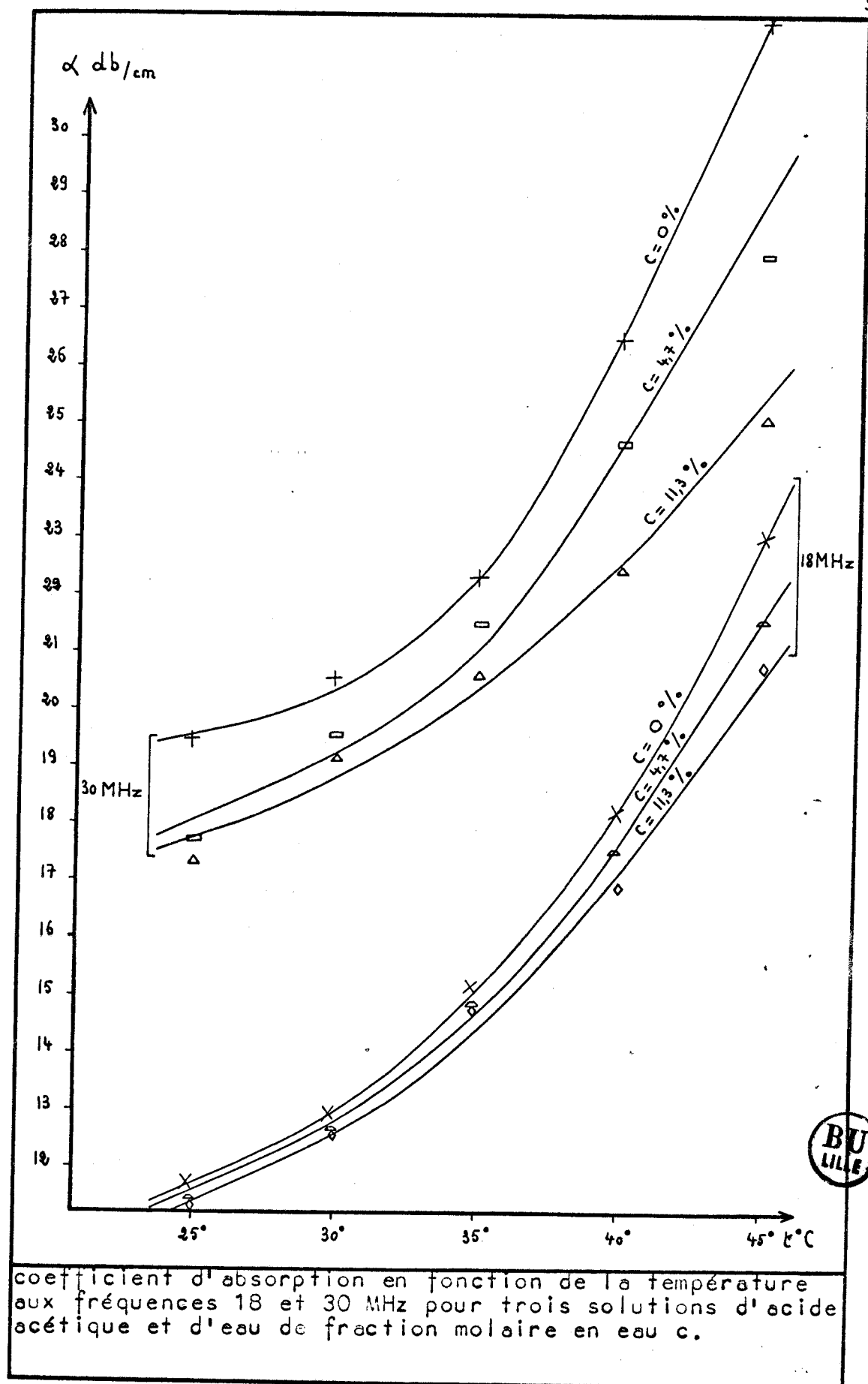


Figure 17

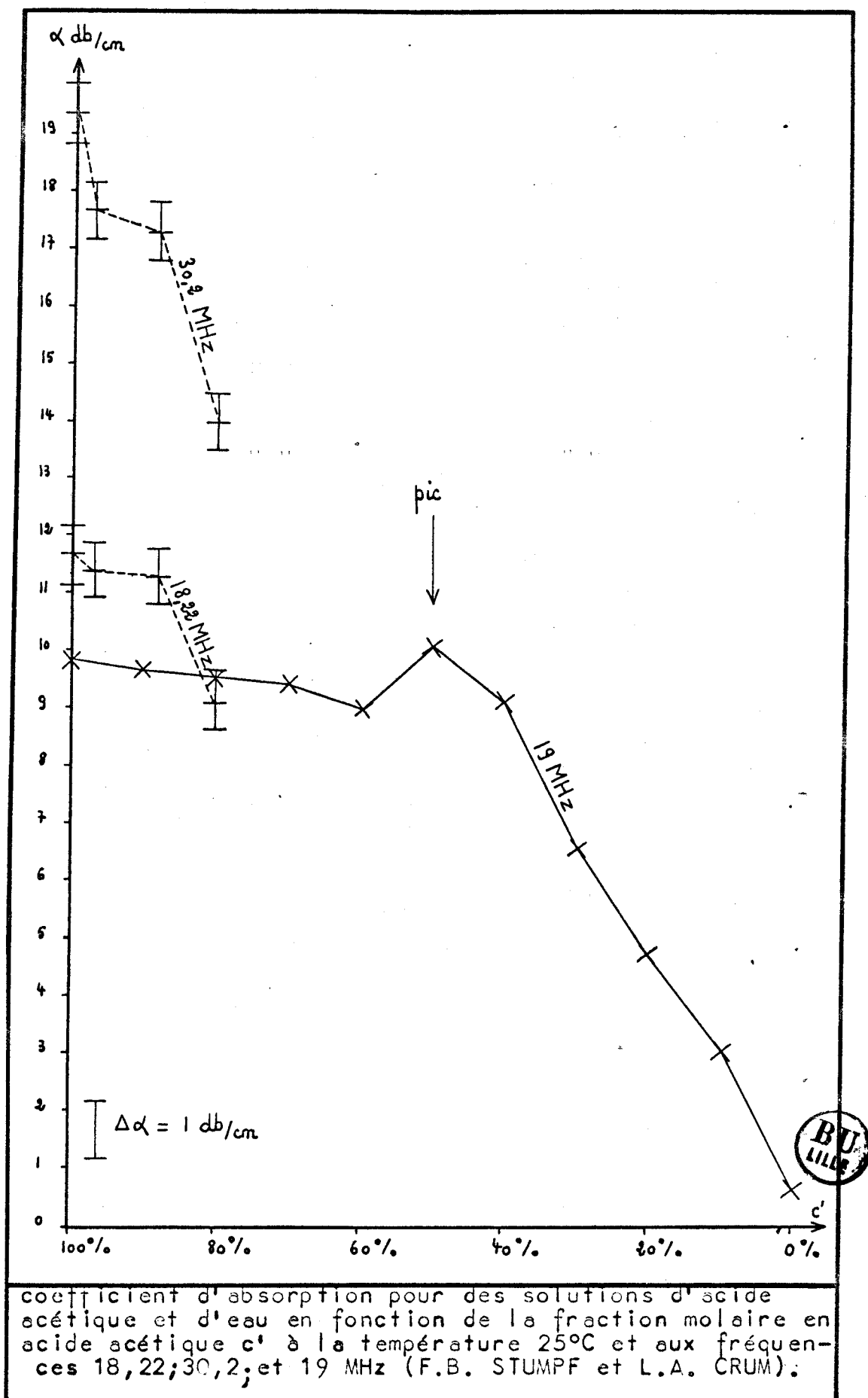


Figure 18

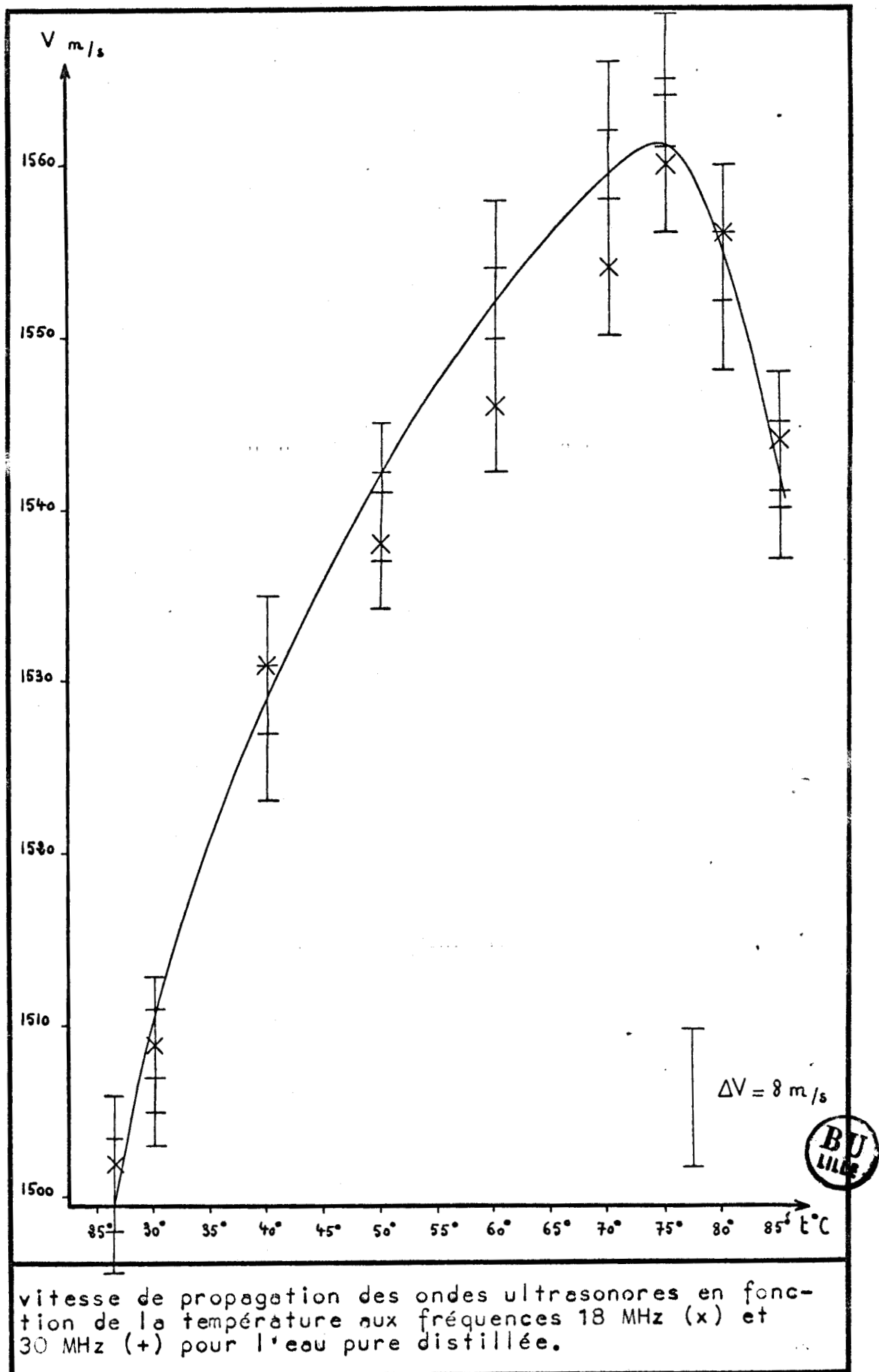


Figure 19

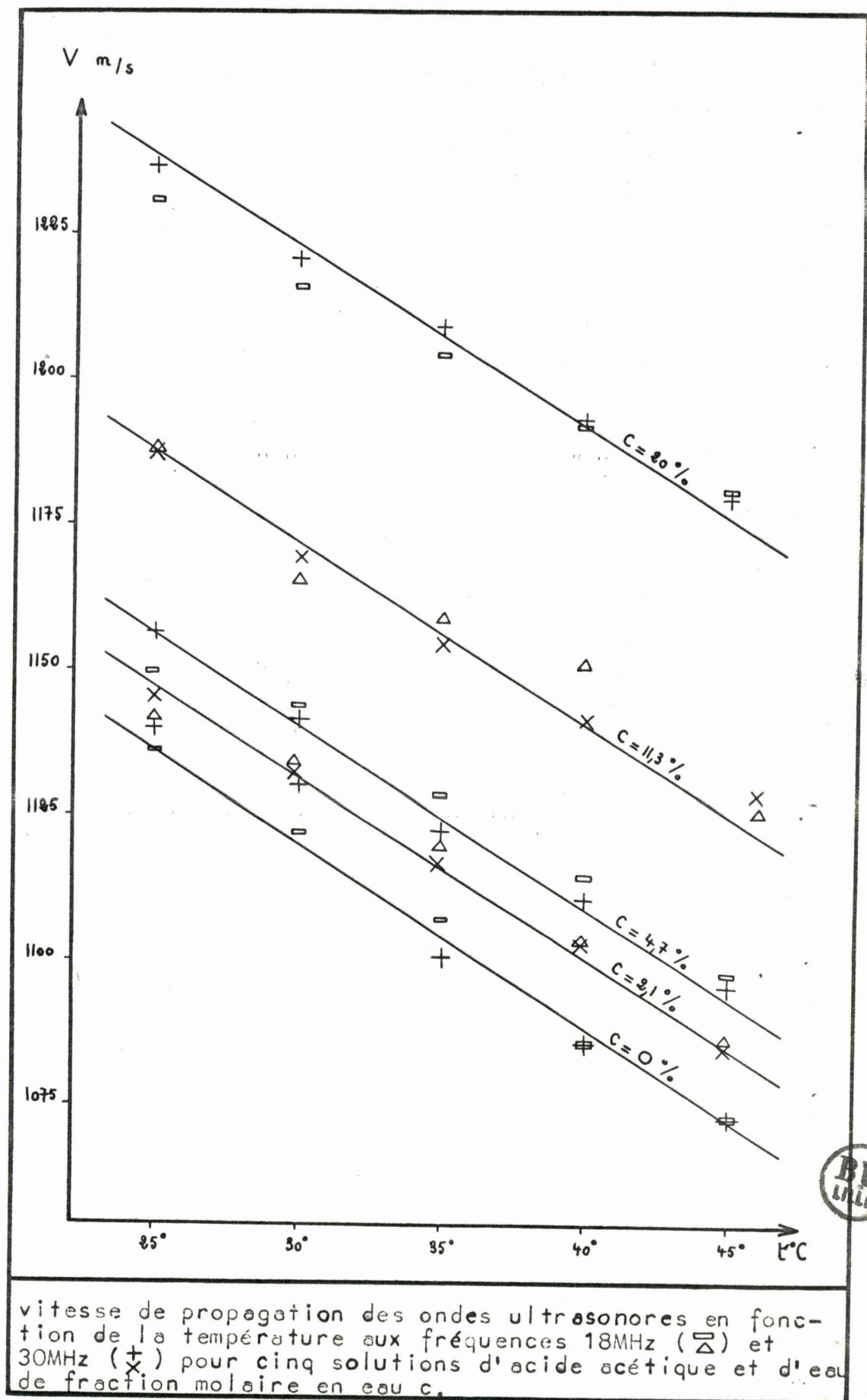


Figure 20

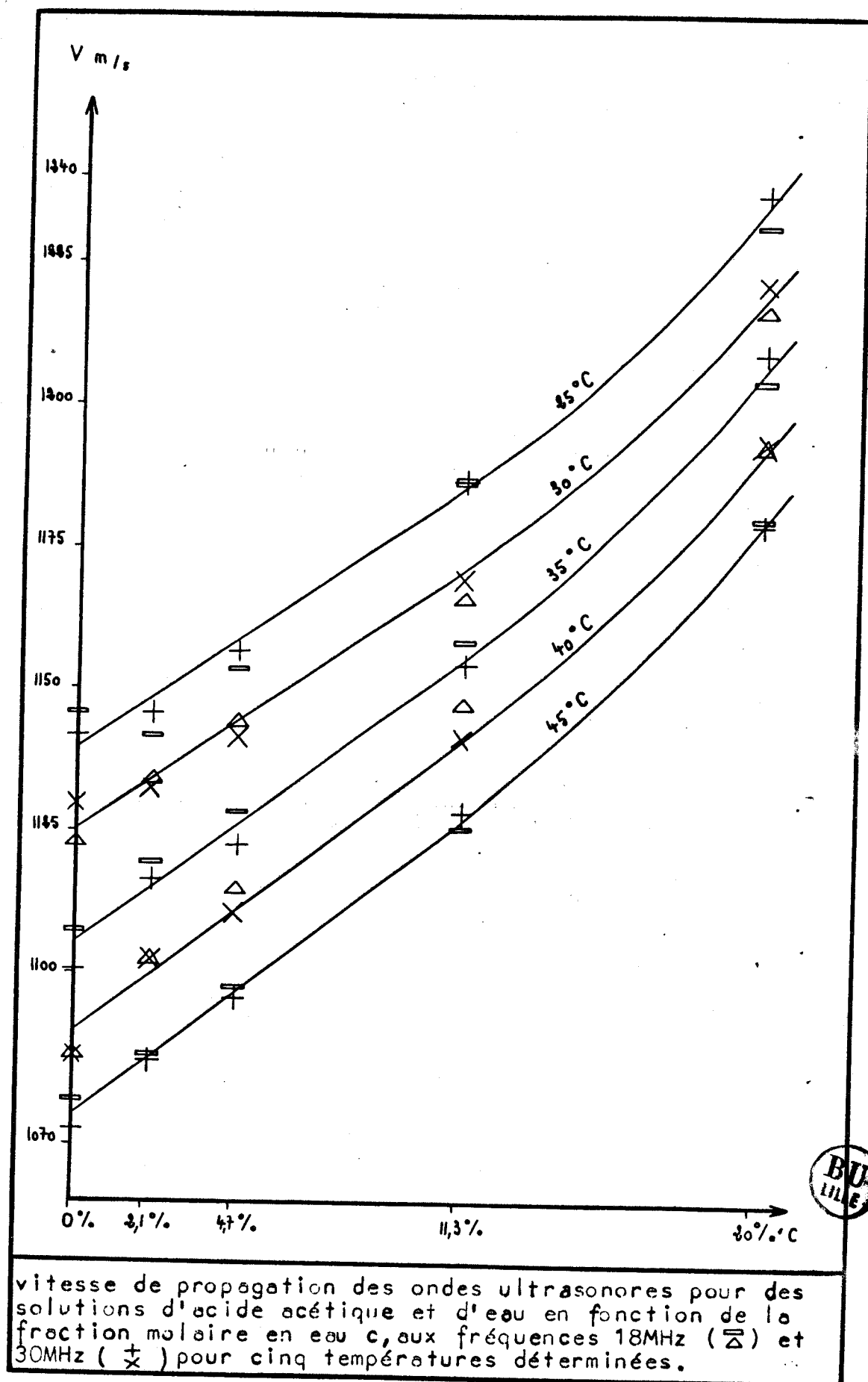


Figure 21

car l'erreur d'appréciation, fonction de la valeur absolue de l'absorption (plus α est grand et plus la coïncidence du signal avec le repère est facile à obtenir), peut être très importante.

L'erreur d'appréciation ne peut être chiffrée convenablement puisqu'elle varie avec les conditions dans lesquelles nous effectuons les mesures; aussi nous n'en tiendrons pas compte dans ce calcul théorique.

L'erreur de lecture au micromètre dépend de l'erreur d'appréciation, donc de la valeur absolue de α . Cependant, pour une raison de simplicité, nous prendrons la même erreur de lecture pour des valeurs différentes de α .

Soit la mesure d'absorption suivante :

$$\alpha' \text{ db pour } 2 (x_2 - x_1) \text{ cm}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \alpha' : \text{nombre de décibels nécessaires pour compenser l'absorption due au milieu étudié.} \\ x_2 \text{ et } x_1 : \text{lectures au micromètre.} \end{array} \right.$$

d'où le coefficient d'absorption :

$$\alpha \text{ db/cm} = \frac{\alpha'}{2 (x_2 - x_1)}$$

$$\text{ET : } \frac{\Delta \alpha}{\alpha} = \frac{\Delta \alpha'}{\alpha'} + \frac{\Delta (x_2 - x_1)}{x_2 - x_1}$$

Si aucune erreur ne provient de la compensation électrique fournie par l'atténuateur " Férisol " auxiliaire alors $\Delta \alpha' = 0$ et:

$$\boxed{\frac{\Delta \alpha}{\alpha} = \frac{\Delta (x_2 - x_1)}{x_2 - x_1}}$$

D'après ce qui précède prenons :

$\Delta x_2 = \Delta x_1 = 10^{-3}$ cm (1 division du micromètre) pour chaque valeur de α ; il vient, pour deux mesures d'absorption différentes (tableau 3) :

* acide acétique pur - 30 MHz - 45°C

$$\frac{\Delta \alpha}{\alpha} \pm 2,5 \% \quad \text{et} \quad \Delta \alpha \pm 0,8 \text{ db/cm}$$

* solution d'acide acétique et d'eau de fraction molaire en eau $c = 11,3 \%$ - 18 MHz - 25°C

$$\frac{\Delta \alpha}{\alpha} \pm 0,5 \% \quad \text{et} \quad \Delta \alpha \pm 0,05 \text{ db/cm}$$

Ces résultats sembleraient montrer que : plus α est grand et plus la précision sur α semble petite, contrairement à ce que nous avons toujours observé : ceci provient du fait que nous n'avons pu chiffrer l'erreur d'appréciation.

β) Erreurs expérimentales

Soit la série de mesures suivantes, relatives à la détermination du coefficient d'absorption α dans une solution d'acide acétique et d'eau de fraction molaire $c = 11,3 \%$ à 18 MHz et 45°C :

$$\alpha_1 = 20,0 \text{ db/cm}$$

$$\alpha_2 = 22,1 \text{ db/cm} \quad \alpha_{\text{moyen}} \pm 20,68 \text{ db/cm}$$

$$\alpha_3 = 19,95 \text{ db/cm}$$

$$\Delta \alpha_1 = \alpha_m - \alpha_1 = 0,68 \text{ db/cm}$$

$$\Delta \alpha_2 = \alpha_m - \alpha_2 = 1,42 \text{ db/cm} \quad \Delta \alpha_{\text{moyen}} \pm 0,94 \text{ db/cm}$$

$$\Delta \alpha_3 = \alpha_m - \alpha_3 = 0,73 \text{ db/cm}$$

ET :

$$\frac{\Delta \alpha}{\alpha} = \frac{\Delta \alpha_{\text{moyen}}}{\alpha_{\text{moyen}}} \pm 4,5 \%$$

Dans le cas d'une absorption plus grande la précision serait légèrement supérieure à celle que nous venons de déterminer, en raison de la difficulté moins grande à faire coïncider le sommet de l'écho avec le repère choisi.

La différence entre les précisions sur α , obtenues avec les calculs d'erreurs théoriques et expérimentales, s'explique en considérant de nombreuses sources d'erreurs. D'abord l'erreur d'appréciation concernant la coïncidence de l'amplitude du signal avec l'une des lignes "repère" du cadran de l'oscilloscope, erreur qui a été complètement négligée précédemment. Ensuite des erreurs dues à l'appareillage de la cellule : dérèglement du parallélisme quartz-réflexeur au cours des mesures, mauvais parallélisme transducteur-miroir qui provoque un affaiblissement irrégulier de l'écho. Ce phénomène ne devient cependant très sérieux que pour des fréquences très élevées (de l'ordre du kilomégacycle et plus) ainsi que l'a affirmé JACOBSEN (24).

Les effets de diffraction pourraient provoquer une cause importante d'erreurs systématiques. BIQUARD (25) et VILLARD (26) ont montré que la zone dans laquelle se fait l'émission d'ondes ultrasonores, par un transducteur circulaire, n'est pas un cylindre ayant pour base le quartz. En s'éloignant du transducteur on rencontre successivement trois zones :

* d'abord une "zone de FRESNEL" dans laquelle le faisceau ultrasonore est parallèle à l'axe de propagation jusqu'à une distance de l'ordre de $\frac{r^2}{2\lambda}$ r et λ étant respectivement le rayon du quartz émetteur et la longueur d'onde acoustique dans le milieu. Dans cette région le logarithme de l'amplitude est proportionnelle à $\frac{1}{x}$, x étant la longueur réelle du trajet ultrasonore.

* pour des distances au quartz très supérieures à $\frac{r^2}{2\lambda}$, "région de FRAUNHOFER", le faisceau ultra-

sonore s'ouvre et dans cette zone le logarithme de l'amplitude est proportionnel à $\frac{1}{x^2}$

* entre ces deux zones se trouve une zone intermédiaire dans laquelle la décroissance de l'intensité ultrasonore est mal connue. On peut dire que le logarithme de l'amplitude y croît proportionnellement à $\frac{1}{x^n}$ avec n compris entre 1 et 2.

Pour tenir compte de la divergence du faisceau ultrasonore autrement dit pour devoir attribuer au coefficient d'absorption calculé une erreur provenant des effets de diffraction, il faudrait manipuler dans une région distante du quartz d'au moins $\frac{r^2}{2\lambda}$. Or, nous avons toujours utilisé un quartz de 24 mm de diamètre et la plus grande longueur d'onde avec laquelle nous avons travaillé était de l'ordre de $9,17 \cdot 10^{-2}$ mm (cas de l'eau pure distillée à 75°C et pour 18 MHz) ce qui donne :

$$\frac{r^2}{2\lambda} = \frac{12^2}{2 \cdot 9,17 \cdot 10^{-2}} \approx 785 \text{ mm}$$

Nous n'avons jamais travaillé avec une distance émetteur-réflecteur supérieure à 25 mm, d'est-à-dire que nous avons toujours effectué les mesures dans la zone de FRESNEL et de ce fait les réflexions sur les parois de la cellule ne nous ont pas gênés. Les erreurs systématiques des effets de diffraction sont donc pratiquement inexistantes.

Reste maintenant l'erreur due au système amplificateur de l'appareil à ultrasons. Nous nous sommes aperçus au cours des premières mesures relatives à l'acide acétique pur que les valeurs du coefficient d'absorption variaient beaucoup avec la position du réflecteur. Cette anomalie n'est pas la cause des effets de diffraction, comme nous venons de le voir, mais elle doit être liée aux amplificateurs. En effet, les courbes de réponse de ces amplificateurs ne sont pas entièrement linéaires; suivant la position du plan réflecteur dans le corps de la cellule on est amené à travailler sur les parties linéaires ou à

l'extérieur de celles-ci. D'où des erreurs possibles sur les valeurs du coefficient d'atténuation. Notre travail reposant essentiellement sur une comparaison de résultats, nous nous sommes arrangés, lorsque nous avons mesuré l'atténuation des solutions de fractions molaires en eau différentes, pour toujours manipuler dans la zone où les courbes de réponse des amplificateurs paraissent linéaires. Pour ce faire, nous sommes revenus à la définition même du décibel. Soient I_1 et I_2 deux intensités sonores; ces intensités sont proportionnelles au carré des amplitudes des échos A_1 et A_2 , que l'on reçoit sur l'écran de l'oscilloscope. Si $A_2 = A_1/2$ alors $I_2 = I_1/4$ et

$$\log_{10} \frac{I_1}{I_2} = \log_{10} 4 = 2.0,30103 \text{ bel} \equiv 6\text{db}$$

Donc si la grandeur du premier écho sur l'écran de l'oscilloscope est de h cm, en déplaçant le réflecteur de manière à ce que l'écho s'affaiblisse et en le laissant dans une position telle que l'écho initial ne mesure plus que $\frac{h}{2}$ cm on atténue cet écho initial de 6 db. Inversement, si l'écho initial correspond à h cm sur l'écran de l'oscilloscope, en augmentant (ou en diminuant) la boîte d'atténuation de 6db on doit diviser (ou multiplier) par deux la hauteur de l'écho initial. Si ceci se réalise c'est que le système amplificateur fonctionne correctement donc que nous utilisons les parties rectilignes des courbes de réponse.

Pour nos mesures comparatives d'absorption, nous nous sommes astreints à travailler dans ces dernières conditions, vérifiant avant chaque mesure l'exactitude de la loi précédemment énoncée. Nous avons trouvé que lorsque l'atténuateur "Férisol" fonctionne dans la zone de 30 db, l'atténuateur de l'appareil à ultrasons étant au zéro, la loi était toujours approximativement vérifiée.

Pour démontrer l'importance de cette source d'erreurs, nous avons fait deux séries de mesures du coefficient d'absorption, dans l'acide acétique pur, en fonction de la température et aux fréquences 18 et 30 MHz: une série sans prendre soin de regarder si la loi était vérifiée, et l'autre en tenant compte de cette dernière. Les résultats obtenus sont différents : toutes les valeurs mesurées du coefficient d'absorption dans le premier cas sont inférieures à celles du second (tableau 4). Ceci prouve qu'une erreur assez importante peut être causée par la non-linéarité d'une portion de la courbe de réponse des amplificateurs utilisés.

8) CONCLUSION

La plus grande précision que nous pouvons obtenir sur les mesures du coefficient d'absorption est de l'ordre de 4%. La différence entre les valeurs du coefficient d'absorption relatives à l'acide acétique pur et à la solution d'acide acétique et d'eau de fraction molaire en eau $c = 4,7\%$, à 25°C, fréquence 18 MHz, est de 0,3 db/cm (tableau 3). Cette différence est inférieure à l'erreur absolue liée aux deux valeurs du coefficient d'absorption (de l'ordre de 0,5 db/cm). C'est dire qu'il est très difficile de faire des mesures d'absorption, surtout des mesures comparatives dans des liquides où le coefficient d'absorption varie très peu. C'est dire aussi que les résultats trouvés peuvent être très éloignés des valeurs réelles et se prêtent ainsi à discussion. Les deux exemples suivants en font foi.

La figure (14) représente le coefficient d'absorption en fonction de la température pour l'acide acétique pur à différentes fréquences. Les courbes relatives aux fréquences 18,22 MHz et 30,2 MHz sont tracées d'après nos premières mesures réalisées dans l'acide acétique pur; les autres sont celles de LAMB et PINKERTON (5). Sur la figure (18) nous pouvons relever la valeur à 25°C du coefficient d'absorption pour l'acide acétique pur, à la fréquence 19 MHz (courbe de STUMPF et CRUM (12)) et reporter cette valeur sur le graphique de la figure (14).

TABLEAU N°4

Coefficient d'absorption $\alpha_{db/cm}$ en fonction de la température dans l'acide acétique pur.

températures °C	premières mesu- res		secondes mesu- res	
	30 MHz	18 MHz	30 MHz	18 MHz
20°	16,7			
25°		10,7	19,4	11,7
30°	17,9	12,4	20,5	12,9
35°	20,7	14,7	22,3	15,1
40°	24,6	16,5	26,4	18,2
45°	27,4	19,8	32	23



Le point traduisant cette valeur, devrait se trouver entre les courbes relatives aux fréquences 18,22 MHz et 22,7 MHz; or il est situé très près de la courbe correspondant à la fréquence 14,7 MHz.

Nos résultats et ceux de LAMB et PINKERTON (5) sont donc en désaccord avec ceux de STUMPF et CRUM (12). De même la figure (18) montre une dissemblance flagrante entre nos résultats, courbes relatives aux fréquences 18,22 MHz et 30,2 MHz, et ceux de STUMPF et CRUM (12), courbe correspondant à la fréquence 19 MHz. Il y a inversion de position suivant l'axe des ordonnées entre les courbes 18,22 MHz et 19 MHz, courbes dont l'allure générale est différente bien que semblable du côté des fortes concentrations en acide acétique.

b) ERREURS SUR LES MESURES DE VITESSE.

a) Erreurs théoriques.

Notre méthode de mesure entraîne que l'on ne peut apprécier la position d'un maximum qu'avec une impécision (se chiffrant par microns) sur la position du piston réflecteur.

Soit la mesure de vitesse suivante :

$$n \frac{\lambda}{2} = x_2 - x_1$$

$$\left\{ \begin{array}{l} n : \text{nombre de maximum comptés.} \\ x_2 \text{ et } x_1 : \text{lectures au micromètre ou au comparateur.} \\ \lambda : \text{longueur d'onde acoustique dans le milieu étudié.} \end{array} \right.$$

$$\text{d'où : } \lambda = \frac{2}{n} (x_2 - x_1)$$

$$\text{et : } \frac{\Delta \lambda}{\lambda} = \frac{\Delta n}{n} + \frac{\Delta (x_2 - x_1)}{x_2 - x_1}$$

Le nombre de maximum dénombrés étant connu rigoureusement, $\Delta n = 0$ donc :

$$\frac{\Delta \lambda}{\lambda} = \frac{\Delta x_2 + \Delta x_1}{x_2 - x_1} = \frac{2 \Delta x}{\lambda n/2} = \frac{4 \Delta x}{\lambda n}$$

Coefficient d'absorption des ondes ultrasonores dans différentes solutions aqueuses
d'acide acétique

températures	25°C	30°C	35°C	40°C	45°C
fractions molaires en eau	α db/cm	α db/cm	α db/cm	α db/cm	α db/cm
0%	18 MHz	11,7	12,9	15,1	18,2
	30 MHz	19,4	20,5	22,3	26,4
4,7%	18 MHz	11,4	12,7	14,8	17,5
	30 MHz	17,7	19,5	21,4	24,6
11,3%	18 MHz	11,3	12,6	14,8	16,9
	30 MHz	17,3	19,1	20,5	22,4
20%	18 MHz	9,1	10,4	11,9	13,4
	30 MHz	14	15	16,6	18,1
					20,4

si on suppose $\Delta x_2 = \Delta x_1 = \Delta x$. Or : $\lambda = \frac{V}{N}$ avec V vitesse des ondes ultrasonores et N fréquence sur laquelle vibre le quartz N étant supposée connue sans erreur :

$$\frac{\Delta \lambda}{\lambda} = \frac{\Delta V}{V}$$

et

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{4 \Delta x}{\lambda n}$$

La précision sur V dépend donc non seulement de l'appareil de mesure utilisée (Δx n'a pas la même valeur pour le micro-mètre et le comparateur) mais aussi de λ et n ceux ci étant fonction de la fréquence sur laquelle vibre le transducteur (plus N est grande et plus λ est petite et n grand).

* Mesures au micromètre

$$\Delta x = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mm (quart d'une division)}$$

Dans le cas de l'acide acétique pur à 25°C nous avons (tableau 3bis) :

$$\begin{array}{lll} N = 18 \text{ MHz} & n = 25 & \frac{\Delta V}{V} \# 0,6 \% \quad \Delta V \# 7 \text{ m} \\ N = 30 \text{ MHz} & n = 50 & \frac{\Delta V}{V} \# 0,5 \% \quad \Delta V \# 6 \text{ m} \end{array}$$

* Mesures au comparateur

$$\Delta x = 10^{-3} \text{ mm (une division)}$$

Dans le cas de l'acide acétique pur à 25°C on aurait

$$\begin{array}{lll} N = 18 \text{ MHz} & n = 25 & \frac{\Delta V}{V} \# 0,25 \% \quad \Delta V \# 3 \text{ m} \\ N = 30 \text{ MHz} & n = 50 & \frac{\Delta V}{V} \# 0,2 \% \quad \Delta V \# 2,5 \text{ m} \end{array}$$

Ce calcul des erreurs théoriques montre : d'une part, que la précision sur V est au moins deux fois plus grande dans le cas des lectures réalisées au comparateur et, d'autre part, que les mesures de V à la fréquence 30 MHz sont plus précises que celles à la fréquence 18 MHz. L'expérience a confirmé ces affirmations.

) ERREURS EXPERIMENTALES* Mesures au micromètre

Soit la série de mesures suivantes relatives à la détermination de la longueur d'onde ultrasonore dans l'acide acétique pur à 18 MHz et 25° C :

$$\lambda_1 = 0,0632 \text{ mm}$$

$$\lambda_2 = 0,0628 \text{ mm}$$

$$\lambda_3 = 0,0624 \text{ mm}$$

$$\lambda_4 = 0,0632 \text{ mm}$$

$$\lambda_{\text{moyen}} = 0,0629 \text{ mm}$$

$$\Delta\lambda_1 = \lambda_1 - \lambda_m = 3 \cdot 10^{-4} \text{ mm}$$

$$\Delta\lambda_2 = \lambda_m - \lambda_2 = 10^{-4} \text{ mm}$$

$$\Delta\lambda_3 = \lambda_m - \lambda_3 = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mm}$$

$$\Delta\lambda_4 = \lambda_4 - \lambda_m = 3 \cdot 10^{-4} \text{ mm}$$

$$\Delta\lambda_{\text{moyen}} = 3 \cdot 10^{-4} \text{ mm}$$

ET :

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = \frac{\Delta\lambda_{\text{moyen}}}{\lambda_{\text{moyen}}} \approx \frac{\Delta V}{V} \approx 0,5 \%$$

Dans le cas de mesures réalisées à la fréquence 30 MHz la précision serait légèrement supérieure en raison du nombre plus élevé de maximum perceptibles.

* Mesures au comparateur

Le tableau (5) résume les résultats obtenus sur la mesure de la vitesse des ondes ultrasonores dans l'eau à 25°C et à la fréquence 30 MHz (eau pure distillée).

Pour des positions différentes de la pointe du comparateur la précision relative sur V est sensiblement la même: elle est

toujours supérieure à 0,2 %.

La validité des mesures effectuées est prouvée par le fait que les longueurs d'ondes moyennes obtenues, en tenant compte de l'équivalence au comparateur de 1mm du micromètre, sont égales à moins de 0,2 %.

Les séries de mesures précédentes nous montrent donc que la précision sur V , obtenue par les lectures au comparateur, est au moins deux fois plus grande que celle fournie par les lectures au micromètre.

Par ailleurs, nous ne devons pas nous étonner d'obtenir dans ce calcul des erreurs expérimentales des précisions sensiblement égales à celles trouvées dans le calcul des erreurs théoriques. En effet, la perception des maximum sur l'écran de l'oscilloscope n'étant entachée que d'une faible imprécision pour un réglage correct du système interférentiel, la précision sur V ne dépend presque uniquement que de celles des lectures sur les appareils de mesure. Or, dans le calcul des erreurs théoriques, nous n'avons tenu compte que de ces erreurs de lecture. Il est donc tout à fait normal d'avoir des précisions relatives sur V du même ordre de grandeur.

5) CONCLUSION

Suivant la nature de l'appareil de mesure, utilisé la précision sur la vitesse des ondes ultrasonores passe de la valeur 0,5 % (micromètre) à la valeur 0,2 % (comparateur).

Dans le cas des mesures réalisées au micromètre (tableau 3 bis), la différence entre les valeurs de V relatives à l'acide acétique pur et à la solution d'acide acétique et d'eau de fraction molaire en eau $c = 2,1 \%$, à 25°C , à fréquence 30 MHz, est de 4 m/s. Cette différence est légèrement inférieure à l'erreur absolue liée aux deux valeurs de V (de l'ordre de 5 m/s). C'est à dire que la mesure de V au micromètre ne peut permettre de déceler avec certitude la présence d'eau dans l'acide acétique que si la fraction molaire en eau dans la

Résultats des mesures effectuées au comparateur au 1/10000^e de mm dans l'eau pure distillée à 25°C et à 30 MHz.

distances de 50 maximum lues au comparateur	(A)	1224 1227 1230 1232	1230 1225 1227 1228	1232 1231 1229	1227 1225 1232	nombre de divisions du comparateur pour 1 mm du micrometre (en μ)	(A) 994 997 moyenne : 997 (en μ)	997 999 997
(en μ)	(B)	1200 1201 1206 1202	1206 1201 1206 1203	1200 1202 1201	1202 1204 1200	(B) 978 977 moyenne : 977 (en μ)		976 978 977
	(C)	1161 1164 1161 1164	1162 1160 1160 1164	1166 1162 1166	1161 1165 1165	(C) 944 943 moyenne : 943 (en μ)		942 943 943
		distance moyenne (en μ): 1202,5						
		distance moyenne (en μ): 1162,5						
écart moyen distance moyenne		(A) $\frac{2,3}{1228,5} < \frac{2}{1000}$			(B) $\frac{1,9}{1202,5} < \frac{2}{1000}$	(C) $\frac{2,1}{1162,5} < \frac{2}{1000}$		
longueur d'onde moyenne (en μ)		$\frac{1228,5}{997} \cdot \frac{2}{50} \neq 49,28$			$\frac{1202,5}{977} \cdot \frac{2}{50} \neq 49,24$	$\frac{1162,5}{943} \cdot \frac{2}{50} \neq 49,3$		

solution est au moins égale à 2,1 %.

La précision des mesures effectuées au comparateur étant deux fois plus grande que celle des mesures réalisées au micromètre, la linéarité des courbes de la figure (21), du côté des faibles concentrations en eau, permet de supposer qu'une quantité d'eau dans l'acide acétique deux fois moins importante que précédemment ($c \pm 1\%$) serait décelée par l'emploi du comparateur pour les mesures de V .

α) SOLUTION AU PROBLÈME DU DOSAGE DE L'EAU DANS L'ACIDE ACÉTIQUE.

Les valeurs des précisions relatives obtenues sur le coefficient d'absorption α ($\frac{\Delta\alpha}{\alpha} \pm 4,5\%$) et sur la vitesse des ondes ultrasonores V ($\frac{\Delta V}{V} \pm 0,2\%$) imposent le choix de V pour le dosage de l'eau dans l'acide acétique. En d'autres termes : seules les mesures de V peuvent nous permettre de déceler la présence d'une faible quantité d'eau dans l'acide acétique. La preuve en est que nous avons pu, à l'aide du micromètre, faire des mesures correctes de V dans une solution d'acide acétique et d'eau de fraction molaire en eau 2,1%, alors qu'il a été rigoureusement impossible de présenter des valeurs de α plausibles pour des solutions d'acide acétique et d'eau de fractions molaires en eau inférieures à 4,7%. (tableau 3. bis).

Températures		25°C		30°C		35°C		40°C		45°C	
fractions molaires en eau c		λ mm	V m/s	λ mm	V m/s	λ mm	V m/s	λ mm	V m/s	λ mm	V m/s
0 %	18 MHz	0,0629	1146	0,0616	1123	0,0608	1108	0,0596	1086	0,0572	1078
	30 MHz	0,0378	1142	0,0375	1130	0,0365	1101	0,0359	1083	0,0355	1073
2,1 %	18 MHz	0,06266	1142	0,06226	1134	0,06146	1120	0,06053	1103	0,0596	1086
	30 MHz	0,03793	1146	0,03753	1133	0,0370	1117	0,03653	1103	0,03593	1085
4,7 %	18 MHz	0,0631	1150	0,0628	1144	0,0620	1129	0,0612	1115	0,0603	1098
	30 MHz	0,0383	1157	0,0378	1142	0,0372	1123	0,0368	1111	0,0363	1096
11,3 %	18 MHz	0,0652	1188	0,0640	1166	0,0636	1159	0,0632	1151	0,0618	1126
	30 MHz	0,03935	1188	0,03873	1170	0,03826	1155	0,0378	1142	0,0374	1129
20 %	18 MHz	0,0676	1232	0,0668	1217	0,06613	1205	0,06545	1193	0,0648	1181
	30 MHz	0,0410	1238	0,04046	1222	0,04006	1210	0,03953	1194	0,03906	1180

Chapitre IV

RESULTATS - CONCLUSION

1 - VITESSE MOLAIRE DU SON

a) Introduction

b) Définition de la vitesse molaire du son.

α) Première forme de la vitesse molaire du son.

β) Seconde forme de la vitesse molaire du son.

γ) Applications de la vitesse molaire du son.

ζ- 1 Vitesse molaire du son dans des mélanges
contenant au moins un constituant organique

ζ- 2 Vitesse molaire du son dans des solutions
aqueuses d'acides minéraux.

δ) Conclusion.

2 - EVALUATION DES POIDS SPECIFIQUES ET MOLECULAIRES DES SOLUTIONS D'ACIDE ACETIQUE ET D'EAU UTILISEES.

a) Poids spécifiques.

α) Méthode de mesure.

β) Résultats

γ) Calcul d'erreurs.

b) Poids moléculaires.

3 - VITESSE MOLAIRE DU SON DANS LE MELANGE ACIDE ACETIQUE-EAU

a) Résultats

b) Calcul d'erreurs.

4 - EVALUATION DE LA PLUS FAIBLE QUANTITE D'EAU DECELABLE DANS UNE SOLUTION D'ACIDE ACETIQUE ET D'EAU PAR LA METHODE DE LA VITESSE MOLAIRE DU SON.

1 - VITESSE MOLAIRE DU SON

a) Introduction

La figure (21) représente la vitesse de propagation des ondes ultrasonores, pour des solutions d'acide acétique et d'eau, en fonction de la fraction molaire en eau c , aux fréquences 18 et 30 MHz, pour cinq températures déterminées; les cinq courbes tracées ne sont linéaires que vers les faibles concentrations en eau (faibles valeurs de c). Cette linéarité permet, par interpolation, de connaître, pour une température donnée, la vitesse de propagation des ultrasons dans une solution d'acide acétique et d'eau de fraction molaire en eau c donnée. Les valeurs de la vitesse obtenues par cette méthode sont entachées d'une erreur; cette erreur est fonction de la précision des mesures qui ont permis de construire les courbes servant à l'interpolation et de la justesse des droites tracées d'après ces mesures. Des courbes linéaires dans tout le domaine de concentrations (de $c = 0\%$ à $c = 100\%$) permettraient de rendre plus faible l'imprécision due à cette seconde source d'erreurs et rendraient possible l'interpolation linéaire pour n'importe quelle valeur de la fraction molaire en eau. La vitesse molaire du son, définie ci-dessous, donne précisément, dans le cas des solutions d'acide acétique et d'eau, des courbes linéaires en fonction de la fraction molaire en eau (ou en acide).

b) Définition de la vitesse molaire du son.

α) Première forme de la vitesse molaire du son

C'est RAMA RAO (27) qui, le premier, a trouvé une relation simple entre la vitesse du son dans les liquides V et le volume moléculaire v . Cette relation définit une grandeur nouvelle appelée vitesse molaire du son de RAO, que l'on désigne toujours par la lettre R .

Une étude des mesures de la vitesse du son dans les liquides, à des températures variables, (RAO 27), montre que le rapport du coefficient de température de la vitesse du son

au coefficient de dilatation à pression constante est constant pour un bon nombre de liquides. La valeur moyenne du rapport est : $-3 \pm 0,12$. Donc :

$$\frac{\frac{1}{V} \cdot \frac{dV}{dt}}{\frac{1}{v} \cdot \frac{dv}{dt}} = -3$$

avec V vitesse du son dans le liquide à la température $t^{\circ}\text{C}$ et v volume moléculaire de ce même liquide. De ce résultat empirique on peut déduire :

$$\frac{dV}{V} = -3 \frac{dv}{v}$$

ou :

$$\frac{1}{3} \cdot \frac{dV}{V} = - \frac{dv}{v}$$

$$\text{Log}(k_1 \cdot V^{\frac{1}{3}}) = - \text{Log}(k_2 \cdot v)$$

k_1 et k_2 constantes d'intégration. D'où :

$$\text{Log}(k_1 \cdot V^{\frac{1}{3}}) + \text{Log}(k_2 \cdot v) = 0 = \text{Log } k_3$$

k_3 constante telle que $\text{Log } k_3 = 0$. Et :

$$\text{Log}(k_1 \cdot k_2 \cdot v \cdot V^{\frac{1}{3}}) = \log k_3$$

$$k_1 \cdot k_2 \cdot v \cdot V^{\frac{1}{3}} = k_3 \quad \Rightarrow \quad v \cdot V^{\frac{1}{3}} = \frac{k_3}{k_1 \cdot k_2}$$

$$\boxed{v \cdot V^{\frac{1}{3}} = R}$$

en posant :

$$R = \frac{k_3}{k_1 \cdot k_2} = \text{constante}$$

R est donc une constante indépendante de la température du liquide: c'est la vitesse molaire du son de RAO. v s'exprime en fonction de M et ρ qui sont respectivement le poids moléculaire et le poids spécifique du liquide étudié.

Il s'ensuit que :

$$v = \frac{M}{\rho} \quad \text{et} \quad R = \frac{M}{\rho} \cdot v^{\frac{1}{3}} \quad (1)$$

β) Seconde forme de la vitesse molaire du son

RAMA RAO a établi, quelques années plus tard, que les vitesses molaires du son obéissent à des règles additives (RAO 28)

$$R = \sum_i a_i \quad (2)$$

les a_i représentant des incréments atomiques définis plus loin.

LAGEMAN et COREY (29), quelques temps après RAMA RAO, ont présenté R sous la forme suivante :

$$R = \sum_i b_i \quad (3)$$

les b_i représentant cette fois des incréments de liaison définis plus loin.

Pour établir l'équation (2) RAO fait des recherches sur des liquides appartenant à des séries homologues. Il évalue la constante R en fonction du poids moléculaire des corps étudiés; il trouve que les courbes R fonction du poids moléculaire ont pour équation :

$$R = \alpha M + \beta$$

avec α constante générale indépendante des séries homologues et β constante caractéristique de chacune des séries homologues.

En effet, la loi simple entre la vitesse du son dans les liquides et le volume moléculaire $R = \frac{M}{\rho} \cdot v^{\frac{1}{3}} = v \cdot v^{\frac{1}{3}}$ montre qu'une comparaison des valeurs de R pour deux liquides est équivalente à la comparaison des volumes moléculaires de ces deux liquides à des températures pour lesquelles la vitesse acoustique est la même dans ces liquides.

La constante R pour un liquide peut être considérée comme le volume moléculaire du liquide quand la vitesse du son dans ce dernier est égale à l'unité. Il est bien connu que les volumes moléculaires des liquides, au point d'ébullition, sont une fonction additive du volume moléculaire. Puisque R peut être considérée comme le volume moléculaire lorsque la vitesse du son dans le liquide est égale à l'unité, il est raisonnable de supposer que la même additivité s'applique à la constante R. Effectivement, il en est bien ainsi; on trouve que la différence entre les valeurs de R relatives à des éléments successifs d'une série homologue est une constante indépendante du type de composé. Les courbes R fonction du poids moléculaire des éléments successifs de séries homologues sont des droites ayant la même pente; d'où la représentation de ces droites par l'équation précitée :

$$R = \alpha M + \beta$$

A partir des tables donnant les valeurs de α et β pour un bon nombre de séries homologues on peut, par exemple, trouver la valeur de R correspondant à deux atomes d'hydrogène en soustrayant de la valeur de R pour une paraffine ($C_n H_{2n+2}$) celle de R pour n groupements CH_2 . On obtient alors, immédiatement, la valeur de R pour l'hydrogène en divisant par deux le résultat précédent: elle est égale à 92,5. Connaissant la valeur de R pour CH_2 on en déduit aussitôt la valeur de R pour le carbone qui est 10. En procédant de cette manière il est possible à partir des valeurs connues pour l'hydrogène et le carbone de déterminer les valeurs de R pour d'autres atomes. Par exemple, la valeur de R pour l'oxygène est obtenue à partir des mesures sur l'éther et elle est de 74. Il est à remarquer qu'aucune valeur de R n'a été attribuée à une liaison simple. Bien que ce ne soit pas, à priori, correct, les valeurs atomiques de R données pour l'hydrogène, le carbone et l'oxygène sous-entendent la contribution d'une telle liaison. Arbitrairement, la liaison simple est prise comme niveau zéro et, à partir de là, l'effet des autres structures est calculé.

On peut, par exemple, obtenir la valeur de R pour une double liaison. Lorsque beaucoup de données sur la vitesse du son sont disponibles on voit qu'il est possible d'étendre ces calculs aux problèmes de structure chimique.

Cependant LAGEMAN, EVANS et Mc MILLAN (30) ont établi que les règles d'additivité précédentes ne sont pas valables pour les composés halogénés.

8) APPLICATIONS DE LA VITESSE MOLAIRE DU SON

8- 1) Vitesse molaire du son dans des mélanges contenant au moins un constituant organique.

O. NOMOTO (31), dans un article paru en 1953, donne les résultats des mesures de R, vitesse moléculaire du son de RAO, et de B, compressibilité moléculaire, effectuées sur 37 mélanges de liquides mutuellement solubles. B est définie par WADA (32) comme étant égale au rapport :

$$B = \frac{M}{\rho} \cdot \beta^{-\frac{1}{7}}$$

avec β compressibilité adiabatique égale à $\frac{1}{\rho \cdot v^2}$ ce qui donne :

$$B = \frac{M}{\rho} \cdot \beta^{-\frac{1}{7}} = \frac{M}{\rho^{\frac{6}{7}}} \cdot v^{\frac{2}{7}}$$

B est légèrement différente de la vitesse moléculaire du son de RAO en dépit d'une large différence de nom. L'indépendance thermique de cette quantité s'introduit immédiatement à partir de celle de R puisqu'il existe la relation

$$B = M^{\frac{1}{7}} \cdot R^{\frac{6}{7}}$$

entre ces deux quantités.

Il est bien connu que les valeurs de la vitesse du son dans des mélanges liquides dépendent de la concentration de différentes manières selon les natures des liquides

constituants employés. Formellement les mélanges peuvent être classés en 6 groupes selon l'allure des courbes de vitesse du son en fonction de la fraction moléculaire de l'un des deux constituants:

type 1 : avec un maximum de la vitesse du son et un minimum de la compressibilité adiabatique.

type 2 : dans lequel la vitesse du son est une courbe convexe vers le haut et la compressibilité adiabatique une courbe concave vers le haut.

type 3 : avec des points d'inflexion pour la vitesse de son et la compressibilité adiabatique.

type 4 : où la courbe de vitesse du son est linéaire.

type 5 : dans lequel la vitesse du son est une courbe concave vers le haut.

type 6 : avec un minimum de la vitesse du son.

Les 37 mélanges de liquides mutuellement solubles étudiés montrent que la vitesse molaire du son et la compressibilité moléculaire sont dépendantes de la concentration, mais d'une manière très régulière vis à vis de la vitesse du son et de la compressibilité adiabatique. Plusieurs mélanges même présentent une dépendance linéaire de la vitesse molaire du son en fonction de la concentration de l'un des deux constituants liquides, avec une précision atteignant le 0,5% (précision de l'ordre de celle des expériences). Dans certains cas les courbes R_{cal} (valeurs de R calculées en employant la règle additive (2) et les valeurs des incréments atomiques de RAO) et R_{exp} (valeurs de R calculées en employant la formule (1) et le poids moléculaire moyen) en fonction de la fraction molaire de l'un des deux constituants liquides sont différentes. La cause de cette différence dans des liquides purs est souvent attribuée à l'effet d'association moléculaire, d'après WEISSLER (33). Dans le cas des solutions aqueuses d'acide, NOMATO (34) explique cette différence en disant qu'elle est due à la nature hautement

associative des acides et de l'eau.

D'autres mélanges ne montrent pas une dépendance linéaire de la vitesse molaire du son en fonction de la concentration de l'un des deux constituants liquides. Les courbes de R en fonction de la fraction molaire de l'un des deux constituants liquides deviennent concaves vers le haut dans des mélanges contenant un constituant lourd (tétrachlorure de carbone : $\rho = 1,589 \text{ g/cm}^3$ à 25°C ; chloroforme : $\rho = 1,484$ à 20°C) et un constituant léger. Si tous deux sont des liquides lourds les courbes demeurent linéaires. Il n'y a aucune exception à cette règle. La déviation à partir de la linéarité, due à une grande différence de poids spécifiques entre les liquides constituants, n'a pas lieu pour les courbes de B en fonction de la fraction molaire de l'un des deux constituants liquides.

Parmi les mélanges présentant une linéarité parfaite des courbes de R et B en fonction de la fraction molaire de l'un des deux constituants liquides, on peut citer les suivants :

- mélange type 1 : eau-acide acétique.
- mélange type 2 : nitrobenzène-éthanol.
- mélange type 3 : benzène-éthanol.
- mélange type 4 : heptane-éther éthylique.
- mélange type 5 : benzène-disulfite de carbone.
- mélange type 6 : acétone-cyclohexane.

Dans le cas du mélange eau-acide acétique, les valeurs de la vitesse du son ayant servi à NOMOTO pour son étude sont tirées de l'article de I.G. MICKHAÏLOV (35).

Les seules exceptions frappantes sont les mélanges d'eau et d'alcool (eau-méthanol ; eau-éthanol ; eau-propanol) pour lesquels les courbes de R et B, en fonction de la fraction molaire de l'un des deux constituants, dévient légèrement vers le haut, particulièrement dans les régions de faibles concen-

trations où les vitesses du son sont maximales.

8- 2 VITESSE MOLAIRE DU SON DANS DES SOLUTIONS AQUEUSES D'ACIDES MINÉRAUX.

D'autres chercheurs, PADMINI, SUBBA RAO et RAMACHANDRA RAO (36), ont étudié la variation de la vitesse molaire du son dans des solutions aqueuses d'acides minéraux : acides sulfurique, nitrique, phosphorique et perchlorique. Pour ces quatre mélanges ils ont trouvé aussi une variation remarquablement linéaire de la vitesse molaire du son, calculée au moyen de (1), en fonction de la fraction molaire de l'un des deux constituants liquides.

8) CONCLUSION

Jusqu'à ce jour les propriétés connues de la vitesse molaire du son sont principalement de nature empirique et aucune base théorique ferme ne leur a été donnée. Il en est de même d'ailleurs pour la compressibilité moléculaire. La dépendance linéaire de R et B vis à vis de la fraction molaire de l'un des deux constituants liquides d'un mélange ne pourra être interprétée qu'à partir du moment où une connaissance théorique de ces quantités dans des liquides purs sera obtenue. Ces relations, cependant, peuvent être d'un usage pratique puisqu'elles permettent le calcul de la vitesse du son à partir des valeurs connues du poids spécifique, ou le poids spécifique à partir des valeurs connues de la vitesse du son dans des mélanges liquides, excepté pour les mélanges eau-alcool. La déviation à partir de la linéarité des courbes de B en fonction de la fraction molaire de l'un des deux constituants liquides dans les mélanges eau-alcool peut jeter quelque lumière en élucidant l'interaction moléculaire dans ces mélanges.

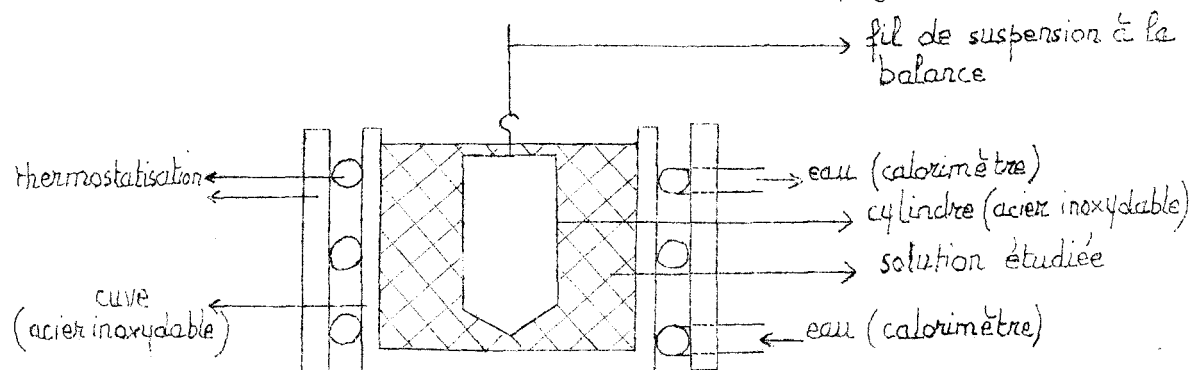
2 - EVALUATION DES POIDS SPECIFIQUES ET MOLECULAIRES DES SOLUTIONS D'ACIDE ACETIQUE ET D'EAU UTILISEES.

a) Poids spécifiques

α) Méthode de mesure

Le calcul de la vitesse molaire du son de RAO, au moyen de la relation (1), dans des solutions d'acide acétique et d'eau, ne peut se faire que si l'on connaît les poids spécifiques de ces mélanges. Nous les avons donc mesurés, à la température 25°C, par une méthode basée sur le principe d'ARCHIMEDE (37); elle est la suivante :

Une balance de précision permet de mesurer le poids apparent d'un cylindre d'acier inoxydable plongeant dans la solution dont on veut déterminer le poids spécifique. La solution est contenue dans une cuve, elle même en acier inoxydable, pouvant être thermostatisée à la température désirée. (figure 22).



Le principe de la méthode consiste à évaluer le poids apparent du cylindre lorsqu'il est plongé dans l'air, puis dans un liquide étalon dont le poids spécifique ρ' est connu avec une grande précision, enfin dans la solution étudiée. Le poids spécifique de l'air ρ_a étant connu, le calcul du poids spécifique ρ de la solution étudiée est immédiat.

Soient donc :

$$\left\{ \begin{array}{l} \rho_a : \text{poids spécifique de l'air à } t^\circ\text{C} \\ \rho' : \text{poids spécifique du liquide étalon à } t^\circ\text{C} \\ \rho : \text{poids spécifique de la solution étudiée} \\ \quad \text{à } t^\circ\text{C.} \end{array} \right.$$

$$\begin{cases} V : \text{volume du cylindre.} \\ P : \text{poids réel du cylindre.} \end{cases}$$

On réalise les trois équilibres suivants:

$$\begin{cases} \text{1er équilibre : } P_1 = P - V \rho_a \\ \text{2ème équilibre : } P_2 = P - V \rho' \\ \text{3ème équilibre : } P_3 = P - V \rho \end{cases}$$

avec P_1 , P_2 , P_3 poids apparents du cylindre lorsque celui-ci est plongé dans l'air, dans le liquide étalon puis dans la solution étudiée.

On en déduit :

$$P_1 - P_2 = V (\rho' - \rho_a) \quad V = \frac{P_1 - P_2}{\rho' - \rho_a}$$

$$P_2 - P_3 = V (\rho - \rho') \quad \rho = \rho' + \frac{P_2 - P_3}{V}$$

$$\boxed{\rho = \rho' + \left(\frac{P_2 - P_3}{P_1 - P_2} \right) \cdot (\rho' - \rho_a)}$$

β) Résultats

A 25°C les poids spécifiques de l'air et de l'hexane (liquide étalon) ont pour valeur :

$$\rho_a = 0,0011842 \text{ g/cm}^3$$

$$\rho' = 0,65482 \text{ g/cm}^3$$

Les valeurs des poids spécifiques des solutions d'acide acétique et d'eau que nous avons calculées sont rassemblées dans le tableau (6).

La figure (23) représente la courbe poids spécifique des solutions d'acide acétique et d'eau en fonction de la fraction molaire en acide acétique.

Cette courbe a une allure parabolique; elle nous montre clairement que beaucoup de solutions ont un poids spécifique supérieur à celui de l'acide (et à fortiori à celui de l'eau pure distillée) ce qui prouve l'existence de liaisons intermoléculaires dans les solutions aqueuses d'acide acétique.

Le poids spécifique de l'acide acétique pur a été calculé et non mesuré. Sachant qu'à 20°C il a pour valeur 1,049 g/cm³ et connaissant le coefficient de dilatation de l'acide acétique $\alpha = 1,063 \cdot 10^{-3}$, il est facile d'obtenir sa valeur à 25°C par application de la formule approchée.

$$\rho = \rho_0 \cdot \frac{1}{1 + \alpha t}$$

avec ρ poids spécifique à $t^\circ\text{C}$ et ρ_0 poids spécifique à 0°C . Elle est de : 1,04358 g/cm³.

Le poids spécifique de l'eau pure distillée a été mesuré dans le seul but de tester notre méthode de mesure. Le résultat obtenu est en accord avec celui que l'on peut trouver dans diverses tables de constantes physiques. Ceci nous permet d'espérer que les résultats que nous avons trouvés sont exacts, aux erreurs d'expérience près.

8) Calcul d'erreurs.

Nous supposons les poids spécifiques de l'air ρ_a et du liquide étalon ρ' connus rigoureusement. Les erreurs de mesure des poids apparents du cylindre d'acier inoxydable sont les seules dont dépend la précision sur les poids spécifiques ρ des solutions d'acide acétique et d'eau.

$$\text{Nous avons donc: } \rho = \rho' + \left(\frac{P_2 - P_3}{P_1 - P_2} \right) \cdot (\rho' - \rho_a)$$

$$\Delta \rho = \Delta \rho' + \Delta \left[\left(\frac{P_2 - P_3}{P_1 - P_2} \right) \cdot (\rho' - \rho_a) \right]$$

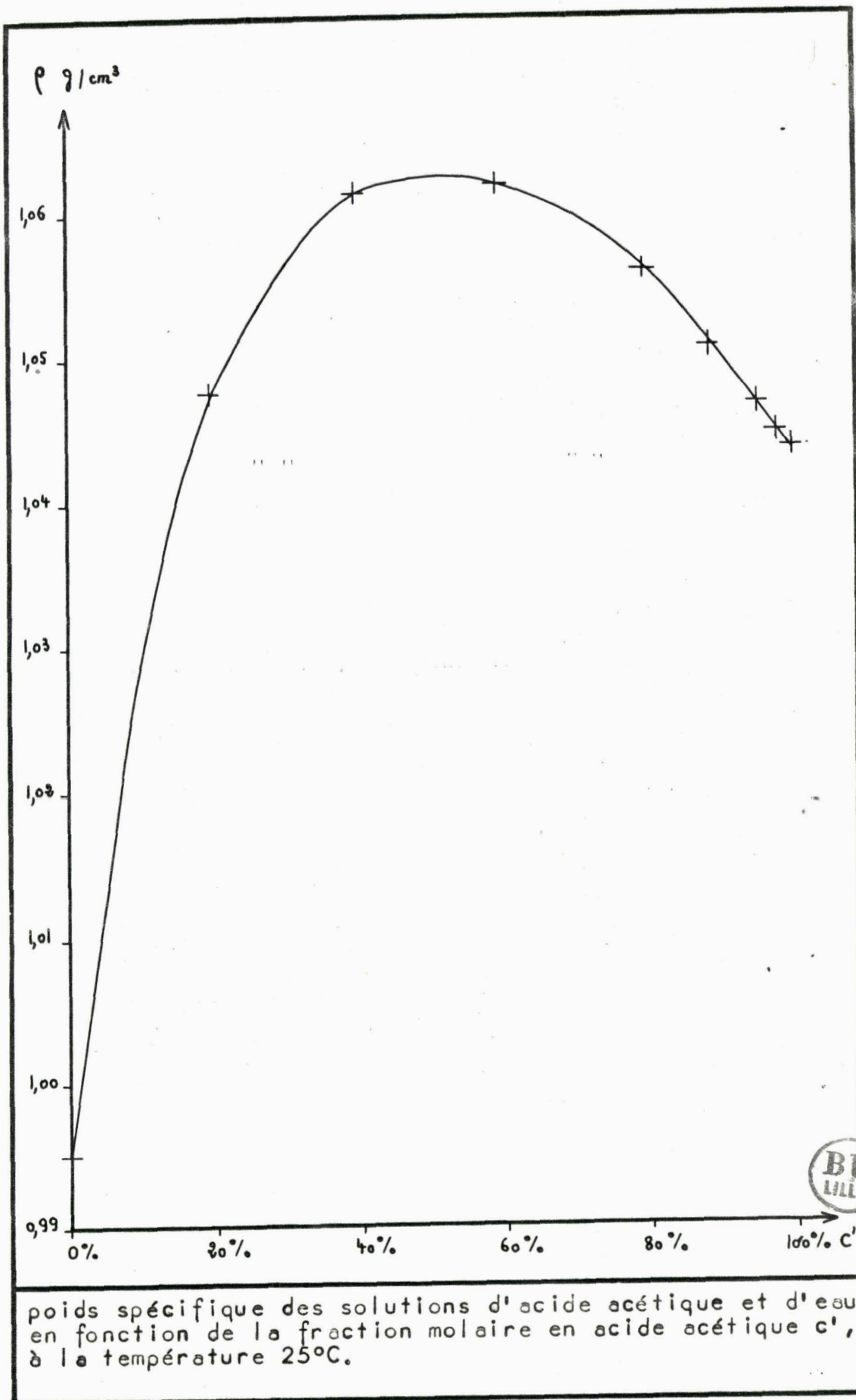


Figure 23

$\Delta \rho' = 0$ par hypothèse; ainsi :

$$\Delta \rho = \Delta \left[\left(\frac{P_2 - P_3}{P_1 - P_2} \right) \cdot (\rho' - \rho_a) \right]$$

$$\frac{\Delta \left[\left(\frac{P_2 - P_3}{P_1 - P_2} \right) \cdot (\rho' - \rho_a) \right]}{\left(\frac{P_2 - P_3}{P_1 - P_2} \right) \cdot (\rho' - \rho_a)} = \frac{\Delta \left(\frac{P_2 - P_3}{P_1 - P_2} \right)}{\frac{P_2 - P_3}{P_1 - P_2}} + \frac{\Delta \rho' + \Delta \rho_a}{\rho' - \rho_a}$$

Or $\Delta \rho_a = 0$ par hypothèse aussi, et :

$$\Delta \rho = (\rho' - \rho_a) \cdot \Delta \left(\frac{P_2 - P_3}{P_1 - P_2} \right)$$

Calculons :

$$\Delta \left(\frac{P_2 - P_3}{P_1 - P_2} \right)$$

$$\frac{\Delta \left(\frac{P_2 - P_3}{P_1 - P_2} \right)}{\frac{P_2 - P_3}{P_1 - P_2}} = \frac{\Delta P_2 + \Delta P_3}{P_2 - P_3} + \frac{\Delta P_1 + \Delta P_2}{P_1 - P_2} = \frac{2 \Delta P (P_1 - P_3)}{(P_2 - P_3) \cdot (P_1 - P_2)}$$

en posant : $\Delta P = \Delta P_1 = \Delta P_2 = \Delta P_3$ = erreur de lecture sur une mesure à la balance de précision.

$$\Delta \left(\frac{P_2 - P_3}{P_1 - P_2} \right) = \frac{2 \Delta P \cdot (P_1 - P_3)}{(P_1 - P_2)^2}$$

et l'erreur absolue sur ρ s'exprime sous la forme :

$$\Delta \rho = (\rho' - \rho_a) \cdot \frac{2 \Delta P (P_1 - P_3)}{(P_1 - P_2)^2}$$

La balance de précision que nous avons utilisée, permet de faire des pesées à $5 \cdot 10^{-2}$ mg près. Donc :

$$\Delta P = 5 \cdot 10^{-5} \text{ g}$$

Dans le cas le plus défavorable, c'est à dire le cas où $(P_1 - P_3)$ est le plus grand (les quantités $(\rho' - \rho_a)$ et $(P_1 - P_2)$ ont même valeur pour chaque détermination de poids spécifique ρ), $\Delta \rho$ vaut approximativement :

$$\Delta \rho \approx 10^{-5} \text{ g/cm}^3$$

C'est une erreur absolue faible; les poids spécifiques ρ des solutions d'acide acétique et d'eau que nous avons déterminés sont donc connus avec une grande précision, l'erreur relative sur ρ étant bien inférieure à 10^{-4} même lorsque l'on tient compte des autres causes d'erreurs dues à l'appareillage, aux conditions de mesure ou à l'observateur.

b) Poids moléculaires

Le calcul des poids moléculaires moyens des solutions d'acide acétique et d'eau, de fractions molaires en eau c différentes, est indispensable si nous voulons évaluer la vitesse molaire du son R dans ces mélanges.

Soient :

- c : fraction molaire en eau.
- c' : fraction molaire en acide acétique.
- n : nombre de moles d'eau dans un volume déterminé de solution d'eau et d'acide.
- n' : nombre de moles d'acide dans ce même volume de solution.
- m : poids moléculaire de l'eau.
- m' : poids moléculaire de l'acide acétique.

Le poids moléculaire moyen M d'une solution d'acide acétique et d'eau de fraction molaire en eau c est donné par la relation :

$$M = c m + (1-c) m' = c m + c' m'$$

c étant égale à $\frac{n}{n+n'}$ et c' à $\frac{n'}{n+n'}$

Les fractions molaires en eau c des différentes solutions d'acide acétique et d'eau employées étant connues, l'évaluation des poids moléculaires moyens de ces solutions est immédiate. Les valeurs trouvées sont rassemblées dans le tableau (6).

3 - VITESSE MOLAIRE DU SON DANS LE MELANGE ACIDE ACETIQUE-EAU

a) Résultats

Poids spécifique ρ , poids moléculaire M et vitesse du son V étant connus pour chaque solution d'acide acétique et d'eau utilisée, nous avons calculé la vitesse molaire du son de RAO R, à 25°C, pour chaque solution, par application de la formule (1) :

$$R = \frac{M}{\rho} \cdot V^{\frac{1}{3}}$$

Les résultats obtenus se trouvent dans le tableau (6).

La figure (25) représente la vitesse molaire du son R et la vitesse de propagation des ondes ultrasonores V, pour les solutions d'acide acétique et d'eau, en fonction de la fraction molaire en acide acétique c', à la température 25°C.

La courbe V présente un maximum pour une valeur de c' légèrement inférieure à 20%; le mélange acide acétique-eau fait donc bien partie du type 1 de mélanges dans la classification de NOMOTO (31). De plus la courbe V tracée d'après nos mesures à 25°C est de forme semblable à celle proposée par I.G. MICKHAÏLOV en 1941 (35) pour la température 27°C. (figure 24).

La courbe R est une droite ce qui prouve la dépendance linéaire de la vitesse molaire du son en fonction de la fraction molaire en acide acétique (ou en eau) dans le mélange acide acétique-eau.

La figure (26) donne la vitesse molaire du son R , pour les solutions d'acide acétique et d'eau de faibles concentrations en eau, en fonction de la fraction molaire en eau c , à la température 25°C . La courbe est linéaire: elle nous permettra d'évaluer la fraction molaire en eau c , la plus faible possible, pouvant être décelée dans une solution d'acide acétique et d'eau par la méthode de la vitesse molaire du son.

b) Calcul d'erreurs

$$\text{De : } R = \frac{M}{\rho} \cdot V^{\frac{1}{3}}$$

on obtient :

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{\Delta M}{M} + \frac{\Delta \rho}{\rho} + \frac{1}{3} \frac{\Delta V}{V}$$

$\frac{\Delta M}{M}$ et $\frac{\Delta \rho}{\rho}$ sont négligeables devant $\frac{\Delta V}{V}$. En effet $\frac{\Delta M}{M}$ et

$\frac{\Delta \rho}{\rho}$ sont de l'ordre de 10^{-4} (ils ne sont fonctions que des erreurs de lecture faites au cours des mesures de poids réalisées au moyen d'une balance de précision donnant avec certitude le $1/10^{\circ}$ de milligramme) alors que $\frac{\Delta V}{V}$, dans le cas des lectures au comparateur, est de l'ordre de $2 \cdot 10^{-3}$. Il vient donc :

$$\frac{\Delta R}{R} \approx \frac{1}{3} \cdot \frac{\Delta V}{V}$$

$$\text{soit : } \frac{\Delta R}{R} \approx \frac{2}{3} \cdot 10^{-3}$$

Dans le cas le plus défavorable, R maximum, ΔR a pour valeur:

$$\Delta R \approx 0,4$$

En fait, si l'on tient compte de toutes les causes d'erreurs sur ρ , M et V , on ne peut affirmer que les valeurs de la vitesse molaire du son ne sont connues qu'à $1/2$ unité près.

Vitesse molaire du son R à 25° C

concentrations molaires en eau c	V m/s		V m/s probable	ρ g/cm ³	Mg	R
	18 MHz	30 MHz				
0 %	1146	1142	1142	1,04358	60	601,4
2,1 %	1142	1146	1146	1,04456	59,1033	592,3
4,7 %	1150	1157	1157	1,04668	58,0436	582,2
11,3 %	1188	1188	1188	1,05065	55,2666	557
20 %	1232	1238	1232	1,05591	51,6076	524,9
40 %	1329	1327	1327	1,06206	43,1706	446,7
59,9 %	1431	1426	1426	1,06135	34,8378	369,6
80 %	1528	1528	1528	1,04751	26,3958	290,3
100 %	1500	1498	1498	0,99495	18	207,3



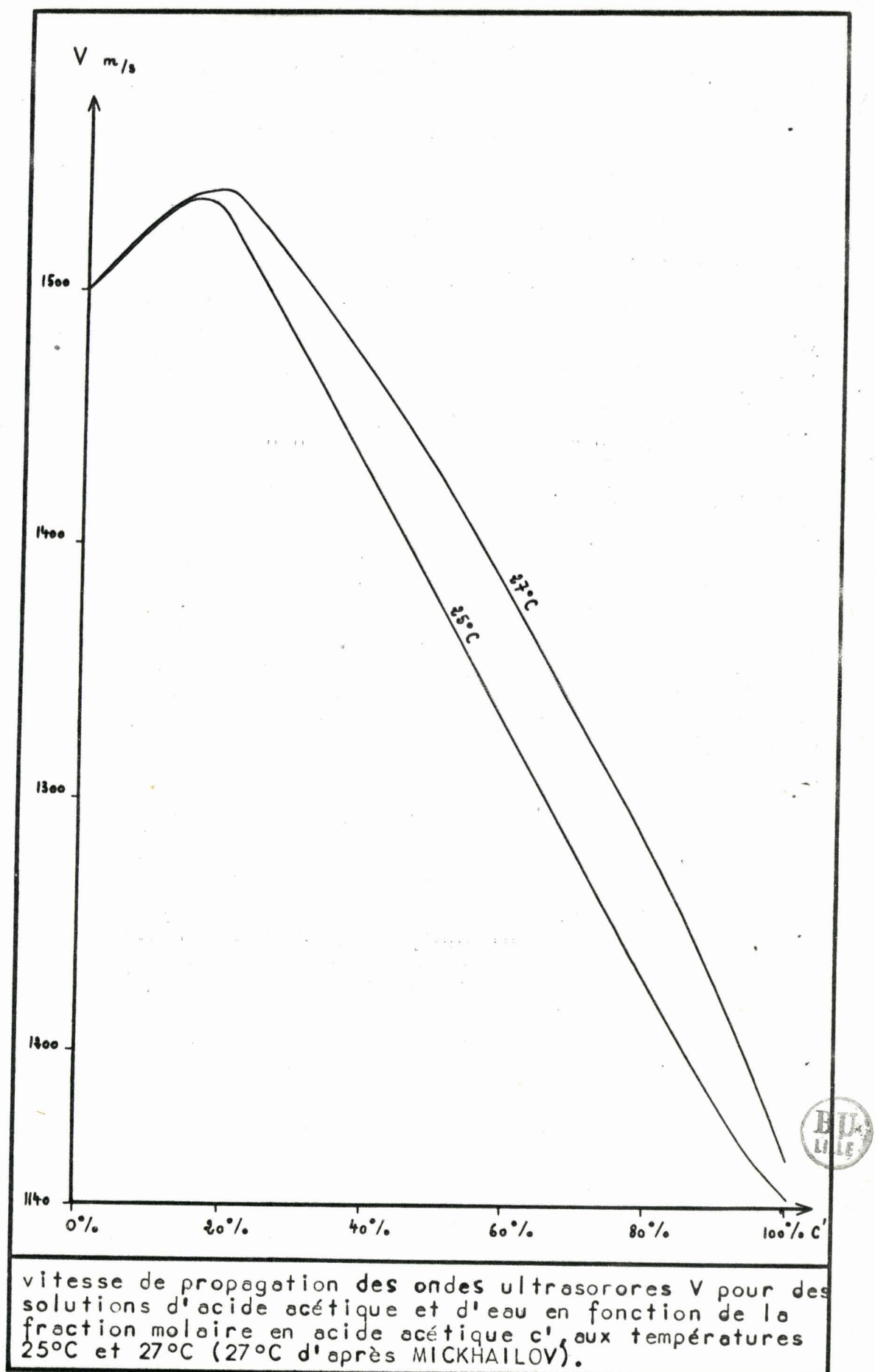
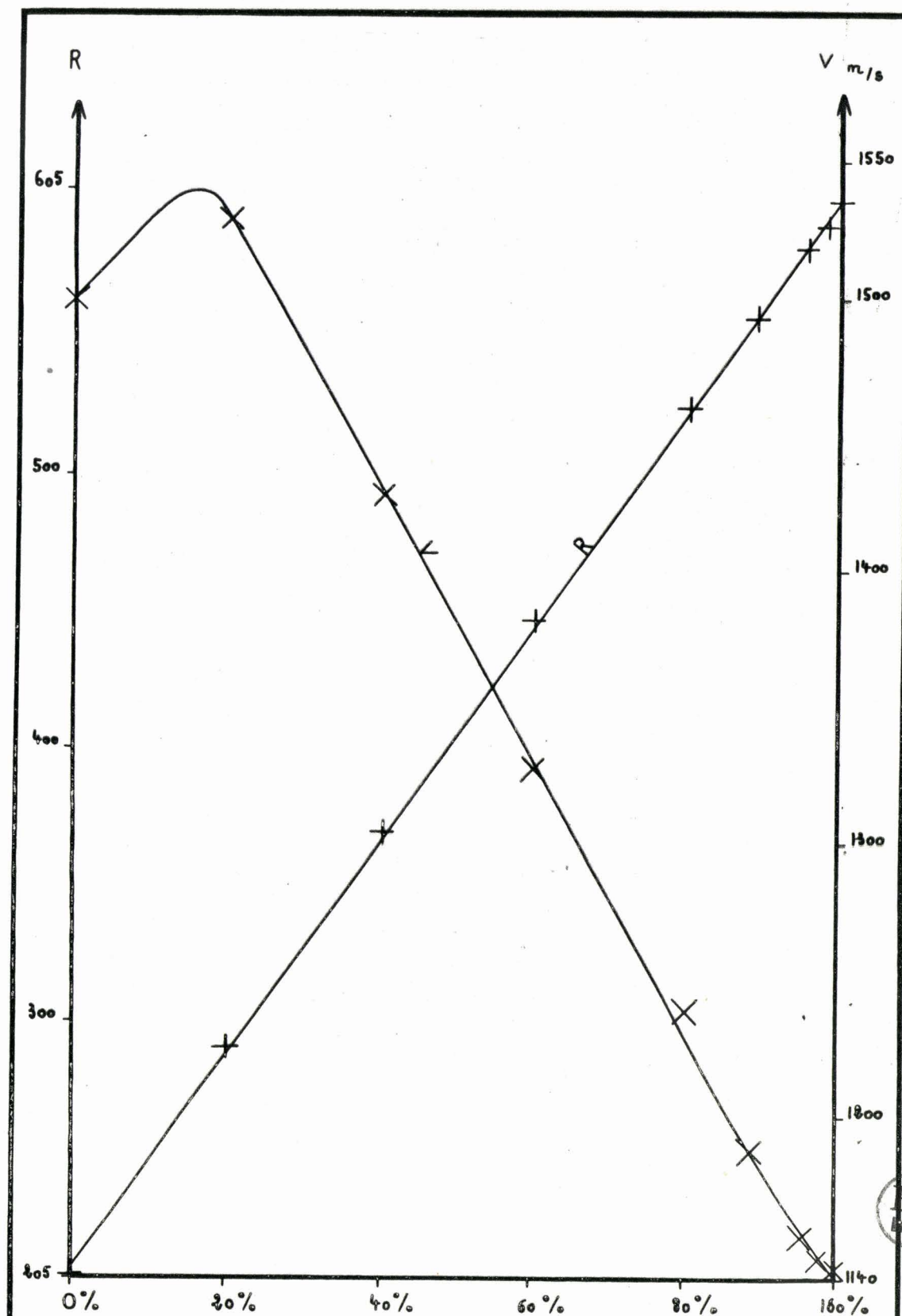


Figure 24



vitesse molaire du son R et vitesse de propagation des ondes ultrasonores V pour des solutions d'acide acétique et d'eau en fonction de la fraction molaire en acide acétique c' , à la température 25°C.

Figure 25

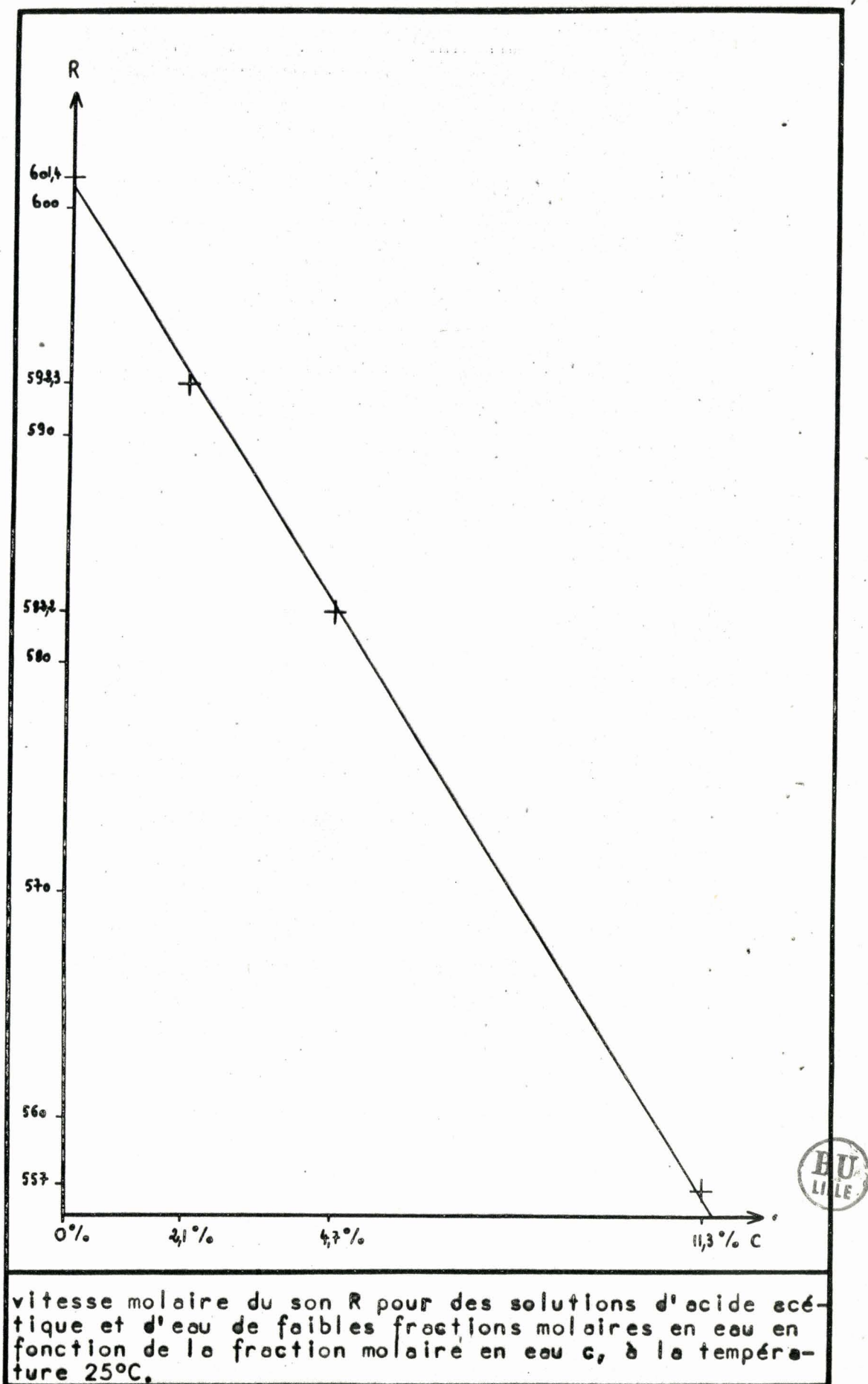


Figure 26

4 - EVALUATION DE LA PLUS FAIBLE QUANTITE D'EAU DECELABLE DANS UNE SOLUTION D'ACIDE ACETIQUE ET D'EAU PAR LA METHODE DE LA VITESSE MOLAIRES DU SON.

A la fin du chapitre 3 (page 71) nous avons donné la valeur de la quantité d'eau limite pouvant être décelée dans un mélange acide acétique-eau par la mesure du paramètre ultrasonore V ; cette valeur, en fraction molaire en eau, est approximativement de 1% ($c \approx 1\%$). Nous devons maintenant faire une estimation semblable dans le cas de la vitesse molaire du son.

Connaissant la limite supérieure de l'erreur absolue, ΔR , liée à la détermination de la vitesse molaire du son R , dans une solution d'acide acétique et d'eau, il nous est possible d'évaluer grâce à la linéarité de la courbe de la figure (26), la plus petite valeur de c , fraction molaire en eau de la solution, donnant une variation δR de R légèrement supérieure à ΔR . Cette valeur est de l'ordre de 0,25 % ($c \approx 0,25\%$); ceci veut dire que, dans une solution d'acide acétique et d'eau de fraction molaire en eau $c \approx 0,25\%$, la valeur de la vitesse molaire du son est inférieure d'au moins 0,5 unité à celle dans l'acide acétique pur.

Nous pouvons interpréter ce résultat d'une autre manière en disant que la courbe de la figure (26) et la mesure à 25°C du poids spécifique d'une solution d'acide acétique et d'eau de fraction molaire en eau $c = 0,25\%$ permettent l'évaluation de la vitesse des ondes ultrasonores V , à 25°C, dans cette solution, avec une précision de l'ordre de $2 \cdot 10^{-3}$.

Pour conclure, nous dirons que la limite de la méthode de la vitesse molaire du son, exprimée en fraction molaire en eau, est de 0,25%. La courbe de la figure (23), linéaire vers les faibles concentrations en eau, permet d'exprimer cette limite en gramme d'eau par litre de solution; elle est de 0,8 g d'eau par litre de solution. Ce résultat semble probant et démontre bien que la vitesse molaire du son peut être d'un usage pratique non négligeable.

INTRODUCTION

CHAPITRE 1

Historique

CHAPITRE 2

Méthode de mesure

1 APPAREIL A ULTRASONS

- a) Emetteur
- b) Récepteur
- c) Quartz piézoélectrique

2 CELLULE DE MESURE

- a) Cellule initiale
- b) Perfectionnement apporté à la cellule initiale

3 MESURE DES PARAMETRES ULTRASONORES

- a) Absorption
- b) Vitesse des ultrasons

4 THERMOSTATISATION

5 PRODUITS UTILISES

- a) Produits purs
- b) Solutions d'eau et d'acide acétique

CHAPITRE 3

Mesures

1 RESULTATS EXPERIMENTAUX

- a) Tableaux de mesures et courbes
- b) Signification des courbes

2 DISCUSSION DES ERREURS

- a) Erreurs sur les mesures d'absorption
- b) Erreurs sur les mesures de vitesse
- c) Solution au problème du dosage de l'eau dans l'acide acétique.

CHAPITRE 4

Résultats - Conclusion

1 VITESSE MOLAIRE DU SON

- a) Introduction
- b) Définition de la vitesse molaire du son

2 EVALUATION DES POIDS SPECIFIQUES ET MOLECULAIRES DES SOLUTIONS D'ACIDE ACETIQUE ET D'EAU UTILISEES

- a) Poids spécifiques
- b) Poids moléculaires

3 VITESSE MOLAIRE DU SON DANS LE MELANGE ACIDE ACETIQUE-EAU

- a) Résultats
- b) Calcul d'erreurs

4 EVALUATION DE LA PLUS FAIBLE QUANTITE D'EAU DECELABLE DANS UNE SOLUTION D'ACIDE ACETIQUE ET D'EAU PAR LA METHODE DE LA VITESSE MOLAIRE DU SON.

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

- 1 - P. BAZULIN Compt. Rend. (DOKLADY) Acad. Sci. U.S.S.R., 3, 285,
(1936).
- 2 - B. SPAKOWSKI Compt. Rend. (DOKLADY) Acad. Sci. U.S.S.R., 18, 169,
(1938).
- 3 - W.T. RICHARDS Rev. Mod. Phys., 11, 36, (1939).
- 4 - J.M.M. PINKERTON Nature, 162, 106, (1948).
- 5 - J. LAMB et J.M.M. PINKERTON Proc. Roy. Soc. London, A 199, 114
(1949).
- 6 - E.L. HEASELL et J. LAMB Proc. Phys. Soc. London, B 69, 869
(1956).
- 7 - T.A. LITOVITZ et F.H. CARNEVALE Journ. Acoust. Soc. Amer., 30,
134, (1958).
- 8 - E. FREEDMAN Journ. Chem. Phys., 19, 1318, (1951).
Journ. Chem. Phys., 21, 1784, (1953).
- 9 - J.E. PIERCY et J. LAMB Trans. Far. Soc., 52, 930, (1956).
- 10 - M. KRISHNAMURTHY et M. SURYANARAYANA Journ. Phys. Soc. Japon,
15, 349, (1960).
- 11 - M. PANCHOLY et S.P. SINGAL Nuovo Cimento, Ital., (1963), 32, N°4
847.
- 12 - F.B. STUMPF et L.A. CRUM Journ. Acoust. Soc. Amer., 39, 170,
(1965).
- 13 - H.O. KNESER Ann. Phys. Lpz., 11, 761, (1931).
z. tech. Phys., 16, 213, (1935).
Ann. Phys. Lpz., 32, 277, (1938).
Erg. d. Ex. Naturw., 21, 22, 121, (1949).
- 14 - K.F. HERZFELD Journ. Acoust. Soc. Amer., 13, 32, (1941).
- 15 - L. HALL Phys. Rev., 73, 775, (1948).
- 16 - A. EUCKEN Zeits. Electrochem., 51, 6, (1948).
- 17 - H. EYRING Journ. Chem. Phys., 3, 107, (1935).
- 17 - W.F.K. WYNE JONES et H.J. EYRING Journ. Chem. Phys., 3, 492,
(1935).

- 18 - M. DAVIES, P. JONES, D. PATNAIK et E.A. MOELWYN-HUGHES Journ. Chem. Soc. London, Part 2, 1249, (1951).
- 19 - O. NOMOTO Journ. Phys. Soc. Japan, 11, 827, (1956).
- 20 - A. MOREAUX Mémoire d'Ingénieur C.N.A.M. LILLE (1965).
- 21 - A.M. ROFFET D.E.S. LILLE (1965).
- 22 - J. VAN DE WALLE D.E.S. PARIS (1965).
- 23 - M. GREENSPAN et CARROL E. TSCHIEGG Journ. of Research of the National Bureau of Standards vol.59, N°4, 249, (1957).
- 24 - E.H. JACOBSEN General Electric Research Laboratory, Schenectady NEW-YORK.
- 25 - P. BIQUARD Thèse Doctorat PARIS (1935).
- 26 - G.W. VILLARD Journ. Acoust. Soc. Amer., 12, 438, (1941).
- 27 - R. RAO Journ. Phys. Ind., 14, 109, (1940).
- 28 - R. RAO Journ. Chem. Phys., 9, 682, (1941).
- 29 - R.T. LAGEMAN et J.E. CORCY Journ. Chem. Phys., 10, 759, (1942).
- 30 - R.T. LAGEMAN, J.S. EVANS et D.R. McMILLAN Journ. Amer. Chim. Soc, 70, 2996, (1948).
- 31 - O. NOMOTO Journ. Phys. Soc. Japan, 8, 553, (1953).
- 32 - Y. WADA Journ. Phys. Soc. Japan, 4, 280, (1949).
- 33 - A. WEISSLER Journ. Chem. Phys., 15, 210, (1947).
- 34 - O. NOMATO Bull. Kobayaski Ints. Phys. Research, 7, 136, (1957).
- 35 - I.G. MICKHAILOV C.R. Doklady U.R.S.S., 31, 324, (1941).
- 36 - P.R.K.L. PADMINI, K. SUBBA RAO, B. RAMACHANDRA RAO, Journ. Chem. Phys. U.S.A., 33, N°4, 1268-9, (1960).
- 37 - E. CONSTANT Thèse Doctorat LILLE (1962).

