

Réfractométrie de précision. Réfraction et dispersion de l'eau

J. Duclaux, V. Bricout

► **To cite this version:**

J. Duclaux, V. Bricout. Réfractométrie de précision. Réfraction et dispersion de l'eau. J. Phys. Radium, 1947, 8 (6), pp.185-188. <10.1051/jphysrad:0194700806018500>. <jpa-00234048>

HAL Id: jpa-00234048

<https://hal.archives-ouvertes.fr/jpa-00234048>

Submitted on 1 Jan 1947

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

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

RÉFRACTOMÉTRIE DE PRÉCISION. RÉFRACTION ET DISPERSION DE L'EAU

Par J. DUCLAUX et V. BRICOUT.

Collège de France.

Sommaire. — On a cherché, en vue d'applications à la Chimie biologique, à augmenter la précision des mesures d'indice de réfraction par la méthode du prisme, de manière à obtenir la sixième décimale sur la dispersion ou sur les différences entre l'indice d'une solution et celui du solvant. La discussion des résultats montre un écart moyen de 1 à 1,2 unité du sixième ordre du jaune au bleu, double pour le violet. La variation thermique de l'indice de l'eau entre 8 et 25° a été déterminée, ainsi que sa dispersion. La méthode du prisme donne la même précision que l'interféromètre, ou même une précision plus grande pour de petites différences.

1. La mesure des indices de réfraction, et surtout des dispersions, pourrait trouver des applications nouvelles, notamment en Biochimie, si la précision habituelle des mesures pouvait être multipliée par 10. Certains phénomènes échappent si l'on s'arrête, comme on le fait en général, à la quatrième décimale; ils apparaissent si l'on pousse jusqu'à la cinquième, mais ils ne deviennent réellement mesurables qu'avec la sixième. Nous nous sommes, en conséquence, proposé d'obtenir la sixième décimale, non pas pour la mesure absolue de l'indice, mais pour les différences entre les indices de deux solutions et pour les dispersions. Dans ce qui suit, il sera uniquement question de cette réfractométrie différentielle.

2. **Méthode.** — La méthode employée est celle du prisme à liquide, appliquée dans des conditions particulières avec quelques précautions évidentes. Pour arriver à la sixième décimale, il suffit de soigner les détails. L'appareil est un goniomètre de construction robuste; le collimateur a une distance focale de 50 cm et la lunette une distance focale de 73 cm avec une ouverture de 55 mm. Le prisme, en bronze doré, est à 60° et il est fermé par des glaces à faces exactement parallèles. Ce prisme n'est pas proportionné au reste de l'appareil et en limite la précision, car il a seulement 30 mm d'ouverture utile et les images sont élargies par la diffraction.

Pendant la mesure, le collimateur, le prisme et la lunette restent fixes, dans la position du minimum de déviation pour la raie verte du mercure qui est la raie de référence. Les différences d'indice sont mesurées par un oculaire micrométrique porté par la lunette. Une table, établie une fois pour toutes par le calcul, fait correspondre chaque position du micromètre avec un indice. Pour établir cette table, il suffit de connaître l'angle du prisme et l'indice absolu de l'eau pour une raie spectrale connue, avec

la position correspondante du micromètre. Nous avons admis le chiffre 1 333 000 pour la raie D à 20°; l'erreur possible sur ce chiffre ou sur l'angle du prisme n'affecte en rien les résultats.

La principale différence avec la méthode courante est la suppression de la fente du collimateur, qui est remplacée par une division au 1/10^e de millimètre empruntée à un oculaire de microscope. Nous appellerons cette division le *micromètre objectif*. Elle forme son image dans le plan focal de la lunette, et l'opérateur pointe le trait central et cinq traits à droite et à gauche. Le pointé est répété deux fois, de +5 à -5 et ensuite en sens inverse. De cette manière, on obtient, en moins de 10 minutes 22 mesures indépendantes.

Le micromètre oculaire est un bifilaire à écartement de 50 μ . L'image de chaque trait du micromètre objectif est encadrée entre les deux fils. Bien que cette image soit élargie par la diffraction, l'encadrement se fait très bien pour tous les rayons du rouge au bleu. Pour la raie violette du mercure, la visibilité est moins bonne, l'encadrement demande une grande attention et la précision est diminuée. En plus, des erreurs d'appréciation peuvent se produire.

L'oculaire micrométrique a, suivant les cas, une distance focale de 30, 20 et 11 mm, assurant à la lunette les grossissements 24, 37 et 66. C'est le plus fort grossissement qui donne les résultats les meilleurs, le manque de lumière étant plus que compensé par l'augmentation des diamètres apparents.

Pour mettre le prisme au minimum de déviation, il serait illusoire de vouloir employer la méthode ordinaire consistant à suivre les images dans la lunette en faisant en même temps tourner le prisme. On pourrait faire de cette manière une erreur de 10 minutes, qui entraînerait une erreur de 0,18 pour 100 sur les dispersions. Pour avoir la position exacte

on amène le prisme dans une série de positions repérées sur un cercle divisé, en suivant les images au micromètre. Les lectures micrométriques portées en diagramme contre les angles de position du prisme dessinent une parabole dont le sommet est défini à 1 minute près.

La distance focale de la lunette doit être exactement connue en fonction du pas de la vis micrométrique de l'oculaire. La mesure se fait en faisant tourner le collimateur d'un angle connu et suivant au micromètre le déplacement de son image. Cette opération demande beaucoup de soin à cause de la petitesse des grandeurs à mesurer. Nous l'avons répétée deux fois, par deux procédés différents, et en faisant intervenir diverses régions du cercle divisé qui donne les angles de rotation. Les résultats sont :

Première série.....	732,2 mm
Deuxième série.....	732,4

L'accord entre les nombres est fortuit, car nous ne pensons pas avoir obtenu une précision beaucoup plus grande que $1/1000^{\circ}$. Les autres mesures étant plus précises, les valeurs relatives des dispersions sont plus exactes que les valeurs absolues.

Quand l'appareil est monté et réglé, on ne doit y toucher que pour tourner la vis du micromètre oculaire. Une unité de la sixième décimale correspond à un déplacement latéral de 1μ dans le plan focal de la lunette, à 80 cm de l'axe général de l'appareil. Celui-ci est garanti par des écrans contre tout rayonnement extérieur. L'emploi d'une salle à température constante faciliterait beaucoup les mesures. Cependant, même dans des conditions médiocres, le réglage à 1μ près se maintient assez longtemps.

3. Achromatisme. — La méthode admet implicitement que le système optique est achromatique, car les images des différentes couleurs doivent se former dans le plan focal de la lunette, la condition d'indéformabilité de l'appareil interdisant de modifier, dans le cours des mesures, la position de ce plan focal (par exemple en changeant le tirage de l'oculaire). Nous avons pu disposer d'un excellent objectif construit par la Société « Optique et Précision » de Levallois. Aucune modification du tirage n'est nécessaire du jaune au violet. Mais il doit être changé pour le rouge, et nous n'avons pas fait de mesures en rouge. La suppression de cette couleur a moins d'inconvénient que celle de n'importe quelle autre, la dispersion y étant plus faible et moins caractéristique. Il y aurait cependant avantage à remplacer les objectifs par des miroirs concaves.

4. Température. — Pour l'eau et les solutions aqueuses diluées, une variation de température

de $0^{\circ},01$ amène une variation d'indice de $0,000\,000\,7$ à 15° ; il faut donc connaître la température au centième de degré.

Bien que l'emploi d'une circulation thermostatique puisse présenter des avantages, elle introduirait une complication telle que nous y avons renoncé. Nous n'avons fait aucun effort pour maintenir l'appareil à une température déterminée. Les mesures se font dans une salle dépourvue de tout aménagement spécial et à température constamment variable.

Le prisme est creusé d'un trou borgne dans lequel plonge un thermomètre au mercure divisé en $1/10^{\circ}$ et lu à $0^{\circ},005$ près. Au cours d'une série de 22 lectures dont la durée est 8-10 minutes, la température varie de quelques centièmes de degré. Une variation de $0^{\circ},04$ n'est pas gênante; on peut prendre la moyenne comme température réelle. Des variations de $0^{\circ},1$ ou plus sont à éviter; cependant, nous n'avons pas constaté qu'elles introduisent des erreurs évidentes et même les mesures faites par une température fixe ne sont pas meilleures que les autres. La prudence commande cependant de ne pas opérer aux heures où la température varie le plus.

La pièce essentielle de l'appareil est l'oculaire micrométrique qui ne doit pas comporter d'erreurs de 1μ . Celui dont nous disposions était, à cet égard, imparfait et a donné de temps à autre des nombres aberrants dont nous n'avons pu reconnaître l'origine que tout à la fin.

5. Corrections. — L'indice de l'eau étant exprimé, suivant l'usage, par rapport à l'air à la même température, sous la pression normale, la pression de l'air et sa température doivent être connus. La pression est lue à $0,5$ mm près, ce qui correspond à 2,5 unités du septième ordre décimal. La température est lue à $0^{\circ},1$ près (1,3 unité du septième ordre).

Nous ne faisons pas de correction pour la vapeur d'eau et l'acide carbonique atmosphérique. Le calcul montre que les variations journalières peuvent difficilement affecter la sixième décimale; cependant, d'une saison à l'autre, il serait nécessaire d'en tenir compte. La compressibilité de l'eau est également négligeable, si les variations de pression ne dépassent pas 30 mm de mercure.

6. Précision atteinte. — La discussion d'un grand nombre de séries montre que l'erreur moyenne d'une lecture est 2-3 unités du sixième ordre du rouge au bleu et à peu près double pour la raie violette du mercure. On peut donc s'attendre avec 22 lectures, toutes corrections faites, à une précision de $0,000\,002$ pour le violet et $0,000\,001$ pour les autres couleurs.

7. **Indice de réfraction de l'eau** (1). — Ayant en vue l'étude des solutions aqueuses, nous devions, avant tout, nous préoccuper d'obtenir des valeurs exactes de l'indice de réfraction de l'eau et de sa dispersion aux diverses températures intervenant en pratique. Nous avons profité pour cela des variations de température diurnes et saisonnières qui nous ont permis d'opérer en été entre 15 et 25°; en hiver entre 8 et 17°. Du commencement à la fin des mesures, l'appareil n'est pas touché; on compte sur sa stabilité, et l'on fait une ou plusieurs séries de mesures chaque fois que la température a atteint un degré convenable.

Entre 17° et 25°, les mesures sont très bien représentées, pour la raie jaune de l'hélium, par la formule

$$n_t = n_{20} - 0,000\ 086\ 3 (t - 20^\circ) - 0,000\ 002\ 07 (t - 20^\circ)^2 \quad (1)$$

qui donne comme écart moyen, avec 19 chiffres expérimentaux 0,000 001 2. Cette formule donne un maximum de l'indice à — 0°,8. Si l'on admet, pour 20°, la valeur 1,333 000 qui est très approchée, on obtient par cette formule, pour les autres températures,

17° ...	1,333 240 3	22° ...	1,332 819 1
18 ...	1,333 164 3	23 ...	1,332 722 5
19 ...	1,333 084 2	24 ...	1,332 621 7
20 ...	1,333 000 0	25 ...	1,332 516 8
21 ...	1,332 911 6		

Les températures sont celles du thermomètre à mercure en verre dur ramené à l'échelle normale à 0° et au point de transformation du sulfate de soude (32°,383).

Entre 8 et 17°, pour la raie verte du mercure, les nombres sont bien représentés, dans la même échelle de températures, par la formule

$$n_t = n_0 - 0,000\ 005\ 675\ t - 0,000\ 002\ 175\ t^2 \quad (2)$$

qui donne avec 21 chiffres expérimentaux un écart moyen 0,000 001 1. La stabilité de l'appareil est remarquable, car cette série de mesures a duré 14 jours. D'après cette formule, le maximum d'indice serait à — 1°,3 pour le vert. La différence avec le maximum trouvé pour le jaune (— 0°,8) n'est pas significative.

8. Comparaison avec les valeurs antérieures.

— Ces valeurs sont discordantes, bien qu'elles ne soient données qu'avec cinq décimales. Les plus précises paraissent être celles de Jasse (2) qui sont données comme comportant une erreur possible de 0,000 002. Pour représenter le mieux possible les nombres de Jasse, il faut admettre pour valeur

de l'indice de réfraction à 0° (raie 5460 du mercure) le chiffre 1,335 445 8. On peut alors former le table au suivant :

	D. et B.	Jasse.	
7,88.....	1,335 266	1,335 269	—3
8,52.....	1,335 240	1,335 241	—1
8,85.....	1,335 225	1,335 230	—5
9,15.....	1,335 212	1,335 211	+1
9,44.....	1,335 198	1,335 198	0
9,65.....	1,335 188	1,335 185	+3
14,06.....	1,334 936	1,334 933	+3
15,00.....	1,334 871	1,334 868	+3
15,24.....	1,334 854	1,334 856	—2
15,96.....	1,334 801	1,334 800	+1

La concordance est très bonne. Il ne semble pas que l'interféromètre donne un meilleur résultat que le prisme.

9. **Dispersion de l'eau.** — Pour essayer notre méthode nous avons mesuré la dispersion de l'eau dans le spectre visible. Deux séries de mesures ont été faites, indépendantes l'une de l'autre, avec un nouveau réglage avant la seconde. Les résultats sont :

	I.	II.
Dispersion 5875 (He)–5015 (He)...	0,003 325 3	0,003 321 7
» 5460 (Hg)–4861 (H)...	0,002 658 4	0,002 660 4
» 5460 (Hg)–5015 (He)...	—	0,001 885 0
» 5460 (Hg)–4358 (Hg)...	0,005 764	0,005 754

La seconde série étant meilleure que la première, les chiffres les plus probables sont :

5875–5015.....	0,003 322	vers 12°
5460–4861.....	0,002 660	»
5460–5015.....	0,001 885	»
5460–4358.....	0,005 757	»

Pour l'intervalle 5460–4358, on déduit des nombres de Jasse, à la même température, la moyenne 0,005 762 qui ne diffère de la nôtre que de 1/1100°; l'accord est très bon puisque notre chiffre fait intervenir la distance focale de la lunette qui n'est pas connue à beaucoup mieux que 1/1000°.

D'autre part, des mesures interférométriques ont été faites par Kruis (3). Ramenées aux mêmes conditions que les nôtres, elles donnent pour une température de 25° :

5875–5015.....	0,003 329
5460–4861.....	0,002 663
5460–5015.....	0,001 890
5460–4358.....	0,005 757

La différence moyenne avec nos chiffres est 0,000 004; Kruis pense pouvoir garantir 0,000 003

(1) Les chiffres donnés ici corrigent ceux d'un premier travail (*C. R. Acad. Sc.*, 1944, 219, p. 199).

(2) *C. R. Acad. Sc.*, 1934, 198, p. 163.

(3) *Z. physik. Chem.*, 1936, B 34, p. 13.

sur un indice, donc 0,000 004 sur une dispersion. Nos chiffres sont sans doute plus exacts, puisque la dispersion est mesurée directement.

Nous n'avons pas trouvé de différence dans la dispersion entre 8° et 17°. Une variation est certaine, mais nous n'avons pu la dégager.

Enfin, nous avons déterminé, avec un soin particulier, pour atteindre la limite de la précision possible, la dispersion de l'eau entre les deux raies jaunes du mercure 5770 et 5790. Trois séries de

mesures indépendantes ont donné

0,000 0687 0,000 0693 0,000 0693 Moy. 0,000 0691

La moyenne est sans doute exacte à 3 unités du septième ordre; c'est ce chiffre qui exprime le mieux les possibilités de la méthode, les écarts plus grands étant attribuables à des causes d'erreur évitables. Ce n'est que si l'on voulait aller plus loin et atteindre l'unité de la septième décimale que de nouvelles difficultés apparaîtraient.

Manuscrit reçu le 3 juillet 1947.
