

NOTE AU SUJET DES CONSTANTES DE DIFFUSION DE LA LUMIERE  
POUR L'EAU ET L'EAU DE MER OPTIQUEMENT PURES \*

par

André MOREL

Laboratoire d'Océanographie physique de la Faculté des Sciences  
Université de Paris

Résumé

Sont rappelés les résultats des mesures des coefficients de diffusion de la lumière à angle droit de l'eau et de l'eau de mer optiquement pures, le benzène étant pris comme étalon. Les diverses mesures en valeur absolue concernant le benzène sont examinées ; à l'aide des valeurs adoptées pour le benzène, les coefficients de diffusion de l'eau et de l'eau de mer sont calculés, en valeur absolue pour cinq longueurs d'onde.

Abstract

The measured ratios of light scattering at right angle of optically pure water and sea water to the scattering of benzene are recalled. Data concerning absolute intensity of scattering from pure benzene are examined ; and using selected values, absolute values for water and sea water are deduced for five wavelenghts.

La diffusion moléculaire de l'eau, de diverses solutions de chlorure de sodium, de l'eau de mer artificielle et naturelle, a fait l'objet d'une étude particulière (A. MOREL, 1966)\*\*. Dans le cas de l'eau, la purification "optique" était obtenue, soit par distillation sous vide sans ébullition, soit par filtrations répétées sur membrane millipore (type GS, diamètre de pores  $0,22 \mu$ ), ce dernier procédé étant évidemment seul utilisé pour purifier les solutions de chlorure de sodium ou les eaux de mer. L'accroissement de diffusion qu'entraîne la présence du sel dissous et qui provient de l'apparition d'un terme dû aux fluctuations de concentration a été expérimentalement observé et trouvé conforme aux prévisions qu'on peut faire à partir de la masse moléculaire du soluté. L'eau de mer a été trouvée un peu plus diffusante

\* Manuscrit reçu le 17 novembre 1967

\*\* Voir la bibliographie in fine.

que la solution de chlorure de sodium de même concentration en ion  $\text{Cl}^-$  ; il paraît justifié d'attribuer cet écart à la diversité et à la plus grande masse atomique des cations ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) présents dans l'eau de mer et d'autre part à leur concentration globale un peu supérieure, corrélative à la présence d'autres anions que les halogénures ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) principalement).

Les coefficients de diffusion à  $90^\circ$  de ces divers échantillons purifiés ont été mesurés (à cinq longueurs d'onde), en valeur relative, en l'occurrence par rapport à un étalon constitué par du benzène, lui-même optiquement pur. Ces résultats ont été présentés par ailleurs (A. MOREL, 1966). Afin d'obtenir ces coefficients en valeur absolue il reste à adopter les valeurs qui expriment, aux diverses longueurs d'onde, la constante de diffusion ou rapport du Rayleigh  $\mathcal{R}$  du benzène.

Après la publication en 1950 par CARR et ZIMM d'une valeur de cette constante nettement plus élevée que celle admise généralement alors ( $16,3 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$  au lieu de  $11 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$  environ, pour  $\lambda = 546 \text{ nm}$ ), les mesures absolues ont été reprises par de nombreux auteurs ; elles ont confirmé le nouveau résultat. La présentation aussi bien des mesures antérieures qui conduisaient à la valeur "basse", que des nouvelles mesures conduisant à la valeur "élevée", est faite dans les articles synoptiques de GUINAND et TONNELAT (1954) et de CARPENTER et KRIGBAUM (1956). Plus récemment, KRATOHVIL et al. (1962) passent en revue l'ensemble des mesures qui fournissent toutes des résultats groupés autour de la valeur "élevée", mais qui présentent néanmoins une certaine dispersion. Après une étude critique des diverses méthodes utilisées pour l'étalonnage en valeur absolue, ces auteurs penchent en faveur des valeurs les plus faibles (toujours parmi les valeurs "élevées", s'entend<sup>\*</sup>) ; ainsi préconisent-ils l'adoption de  $\mathcal{R} = 15,5$  à  $16 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$  et de  $\mathcal{R} < 46,5 \cdot 10^{-6}$ , respectivement pour les longueurs d'onde 546 et 436 nm. Dans ces limites se trouvent, entre autres, les déterminations expérimentales de CANTOW (1956), de CHOLLOT et MORLOT (1958), de COUMOU (1960) auxquelles il conviendrait d'ajouter les mesures récentes de CLAEISSON et ÖHMAN (1965). Le tableau p. 159 présente quelques-uns de ces résultats.

A titre de contrôle, CANTOW ainsi que COUMOU déduisent  $N$ , le nombre d'Avogadro, des valeurs expérimentales de  $\mathcal{R}$  obtenues pour les diverses longueurs d'onde (lignes 1 et 3), ceci en utilisant la formule théorique d'EINSTEIN, modifiée par CARR et ZIMM (1950) :

-----  
<sup>\*</sup> De même DEZELIC (1966) considère que ce sont ces valeurs les plus faibles qui concordent le mieux avec les valeurs théoriques.

Longueur d'onde (nm)	578	546	436	405	366
Constantes de Rayleigh $\mathcal{R} \cdot 10^6$ (cm <sup>-1</sup> )					
1 - CANTOW	12,1	15,4	44,0	62,9	103
2 - théorique (CANTOW)	12,3	15,5	43	60	98,5
3 - COUMOU		15,8	45,6		100
4 - théorique (COUMOU)		15,6	43,9		97
5 - CLAEISSON-ÖHMAN	12,2	16,2	45,8	69,3	105

$$\mathcal{R} = \frac{2 \pi^2}{\lambda^4 N} \cdot RT \beta \left( \frac{n}{\alpha} \frac{\partial n}{\partial T} \right)^2 \cdot \frac{6 + 6 \delta}{6 - 7 \delta}$$

Les grandeurs physiques qui interviennent, outre la température absolue  $T$ , sont :  $\beta$ , le coefficient de compressibilité isotherme,  $\alpha$ , le coefficient de dilatation,  $n(\lambda)$  l'indice,  $\partial n / \partial T$ , la variation d'indice avec la température,  $\delta$ , le facteur de dépolarisation de la lumière diffusée à angle droit, (l'expression  $6 + 6 \delta / 6 - 7 \delta$  constituant le facteur d'anisotropie de CABANNES);  $R$  désigne la constante des gaz parfaits.

Le calcul peut être repris en sens inverse, c'est-à-dire en introduisant la valeur exacte de  $N$  et en utilisant les valeurs qu'ont respectivement choisies ces auteurs pour expliciter les divers grandeurs physiques énumérées ci-dessus ; on obtient ainsi les valeurs "théoriques" des lignes 2 et 4 du tableau\*. Cependant, vu l'incertitude des valeurs numériques à attribuer, en particulier, aux grandeurs  $\alpha$  et  $\partial n / \partial T$ , il n'est pas sûr, en dépit des apparences, que les valeurs "théoriques" doivent être tenues pour plus exactes que les valeurs expérimentales. C'est ce que notent d'ailleurs KRATOHVIL et al (1962) quand ils insistent sur le fait que retrouver la valeur exacte de  $N$  à partir des valeurs expérimentales de  $\mathcal{R}$  ne peut constituer pour autant une vérification irréfutable.

\* Les rapports des coefficients de diffusion de l'eau et du benzène ayant été mesurés à cinq longueurs d'onde, la dispersion spectrale de la diffusion par l'eau peut être déduite de celle du benzène. Pour cela ont été utilisées les valeurs "théoriques" de la seconde ligne (A. MOREL, 1966).

Il convient néanmoins de remarquer que l'écart est faible, inférieur à 5 %, entre les valeurs théoriques et expérimentales du tableau (à l'exception de la valeur de CLAEISSON et ÖHMAN pour 405 nm, qui est nettement plus élevée).

En définitive, les valeurs expérimentales de CANTOW sont adoptées sans qu'il y ait pour ce choix d'arguments décisifs. Avec ces données, les coefficients de diffusion à 90° de l'eau et de l'eau de mer optiquement pures, obtenus antérieurement en valeur relative :  $(r_{90})$ , par rapport au benzène, peuvent être dès lors exprimés en valeur absolue,  $(\beta_{90})$ , :

$\lambda$ (nm)		578	546	436	405	366
EAU $(\text{cm}^{-1})10^6$	$r_{90}$	0,0545	0,0540	0,048	0,046	0,044
	$\beta_{90}$	0,660	0,835	2,12	2,90	4,53
EAU DE MER* $(\text{cm}^{-1})10^6$	$r_{90}$	0,071	0,070	0,063	0,061	0,057
	$\beta_{90}$	0,86	1,08	2,78	3,84	5,87

\* de salinité 38,5 ‰.

La figure 1 présente les variations avec la longueur d'onde des coefficients de diffusion à 90° de l'eau et de l'eau de mer optiquement pures.

Comme cela a déjà été remarqué précédemment, la loi en  $\lambda^{-4}$  et la dispersion de l'indice (qui intervient par son carré) rendent compte presque intégralement de la dispersion de la diffusion, telle qu'elle est observée.

Les valeurs présentées ici pour l'eau optiquement purifiée par distillation sont un peu inférieures aux valeurs calculées théoriquement par MYSELS (1964) ou par KRATOHVIL, KERKER et OPPENHEIMER (1965) ; elles sont inférieures aussi aux valeurs expérimentales obtenues par divers auteurs, valeurs dont la liste a été établie par KRATOHVIL et al. dans l'article cité ci-dessus. Par contre, elles sont en meilleur accord avec les résultats récents de COHEN et EISENBERG (1965), qui obtiennent, respectivement pour les longueurs d'onde 546 et 436 nm, les rapports au benzène suivants : 0,0547 et 0,0503\*. En adoptant

\* Pour l'eau purifiée par filtration sur membrane millipore, c'est-à-dire en procédant de la même façon que COHEN et EISENBERG, nous avons trouvé pour ces deux longueurs d'onde : 0,0563 et 0,0495 ; systématiquement l'eau purifiée par distillation sous vide a conduit à des résultats légèrement inférieurs.

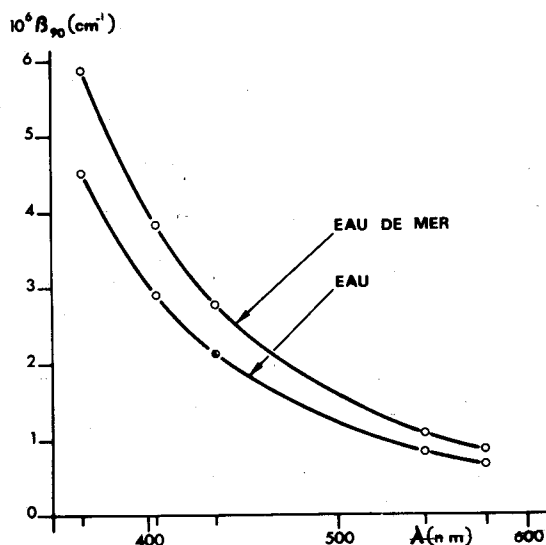


Figure 1 - Variations en fonction de la longueur d'onde des coefficients de diffusion à 90° de l'eau et de l'eau de mer optiquement pures.

pour le benzène les valeurs de COUMOU, ces auteurs calculent pour l'eau les valeurs absolues suivantes :

$$0,865 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1} \quad (\text{pour } \lambda = 546 \text{ nm}) \text{ et } 2,32 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1} \quad (\lambda = 436 \text{ nm}).$$

En ce qui concerne le facteur de dépolarisation  $\delta$ , il a été trouvé égal à 0,09 dans le cas de l'eau distillée sous vide, et ceci aux diverses longueurs d'onde, à la précision des mesures près ; dans le cas de l'eau, de l'eau de mer ou des solutions de chlorure de sodium purifiées par filtration, la valeur moyenne se situerait plutôt autour de 0,075-0,080 (cette valeur plus faible dénotant peut-être la présence résiduelle de très fines particules polarisantes).

La plupart des déterminations anciennes, que citent KRATOHVIL et al., sont comprises entre 0,075 et 0,11 ; les déterminations récentes de PETHICA et SMART (1966), à savoir 0,091 et 0,109 pour les longueurs d'onde 436 et 546 nm, celles de COHEN et EISENBERG : 0,076 et 0,087, pour les mêmes longueurs d'onde respectivement, mettent en évidence une faible dispersion spectrale de  $\delta$  (que nos mesures par suite d'une sensibilité insuffisante, ne pouvaient déceler avec certitude). En définitive, il semble que la valeur 0,09 qui correspond à la moyenne des diverses mesures, puisse être adoptée comme constituant une approximation correcte.

## BIBLIOGRAPHIE

- CANTOW (H.J.), 1956 - Rayleigh - Konstanten reiner Lösungsmittel und ihre wellenlängigkeit. Makromol. Chem. 18-19, pp.367-374.
- CARPENTER (D.K.), KRIGBAUM (W.R.), 1956 - On the question of correct values for Rayleigh's ratio. J. Chem. Phys. 24, pp.1041-1048.
- CARR (C.I.), ZIMM (B.H.), 1950 - Absolute intensity of light scattering from pure liquids and solutions. J. Chem. Phys. 18, pp.1616-1626.
- CHOLLOT (B.), MORLOT (G.), 1958 - Determination du facteur de Rayleigh du benzène. J. Chem. Phys. 55, 7-8, pp.515-519.
- CLAESSON (S.), ÖHMAN (J.), 1965 - Construction and calibration of a recording light scattering instrument. Ark. Kemi. Sverige 23, 1, pp.69-80.
- COHEN (G.), EISENBERG (H.), 1965 - Light scattering of water, deuterium oxyde, and other pure liquids. J. Chem. Phys. 43, 11, pp.3881-3887.
- COUMOU (D.J.), 1960 - Measurement of the Rayleigh factor of benzene and of some other pure liquids. J. Colloid. Sci. 15, pp.408-417.
- DEZELIC (G.), 1966 - Evaluation of light scattering data from physical constants. J. Chem. Phys. 45, 1, pp.185-191.
- GUINAND (S.), TONNELAT (J.), 1954 - Sur l'étude expérimentale des solutions macromoléculaires par la diffusion de la lumière - mesure du rapport de Rayleigh - Application au benzène. J. Chim. Phys. 51, 10, pp.539-547.
- KRATOHVIL (J.P.), DEZELIC (G.), KERKER (M.), MATIJEVIC (E.), 1962 - Calibration of light scattering instruments : a critical survey. J. Polym. Sci., 57, pp.59-78.
- KRATOHVIL (J.P.), KERKER (M.), OPPENHEIMER (L.E.), 1965 - Light scattering by pure water. J. Chem. Phys. 43, 3, pp.914-921.
- MOREL (A.), 1966 - Etude expérimentale de la diffusion de la lumière par l'eau, les solutions de chlorure de sodium et l'eau de mer optiquement pures. J. Chem. Phys. 10, pp.1359-1366.
- MYSELS (K.J.), 1964 - Light scattering and the structure of pure water. J. Am. Chem. Soc. 86, pp.3503-3505.
- PETHICA (B.A.), SMART (C.), 1966 - Light scattering of electrolyte solutions. Trans. Farad Soc. 62, pp.1890-1899.