

## N° 154 — ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE LA DIFFUSION DE LA LUMIÈRE PAR L'EAU, LES SOLUTIONS DE CHLORURE DE SODIUM ET L'EAU DE MER OPTIQUEMENT PURES (\*),

par ANDRÉ MOREL.

[Laboratoire d'Océanographie physique de la Faculté des Sciences de l'Université de Paris.]  
(Manuscrit reçu le 23.2.66.)

### SOMMAIRE

L'eau a été rendue optiquement pure par distillation sous vide sans ébullition. Les solutions de chlorure de sodium et l'eau de mer ont été débarrassées des particules par filtrations répétées sur membrane millipore. Le tracé de l'indicatrice de diffusion entre 30° et 150° indique qu'une quasi pureté optique est obtenue. Les coefficients de diffusion à 90° de l'eau et des diverses solutions ont été mesurés en valeur relative par rapport à un échantillon de benzène lui-même optiquement pur. Les résultats concernant l'eau sont : 0,0545, 0,0538, 0,0480, 0,0462, 0,0440, respectivement pour les longueurs d'onde 578, 546, 436, 405 et 366 m $\mu$ . Ces valeurs du rapport de diffusion eau-benzène ainsi que ses variations avec la longueur d'onde sont en bon accord avec les valeurs théoriques. L'accroissement de diffusion dû à l'addition de sel est conforme aux prévisions qu'on peut faire à partir de la masse moléculaire du soluté. Les valeurs pour l'eau de mer sont aussi présentées.

### SUMMARY

The optically pure water has been obtained by distillation in vacuo without ebullition. The sodium chloride solutions and the sea water were prepared dust free by repeated millipore filtrations. The shape of the volume scattering function (between 30° and 150°) shows that a quasi purity is obtained. The scattering coefficients at 90° for the water and the solutions were measured relative to that of optically pure benzene. The data for the water are : 0,0545, 0,0538, 0,0480, 0,0462, 0,0440 at the wave lengths 578, 546, 436, 405 and 366 m $\mu$ . The results concerning the water-benzene scattering ratio and its spectral dependance are in agreement with the theoretical values. The excess scattering due to the salt agrees with the computation done from the molecular weight of the salt. Moreover, the values for the sea water are presented.

L'étude de la diffusion de la lumière par les eaux de mer et, plus particulièrement, l'interprétation des variations observées de la forme des indicatrices, amène à considérer les parts respectives revenant

(\*) Ce travail a été exécuté en partie avec le concours financier de la DRME (Contrats n° 63/63 et 12/65).

à la diffusion due aux particules en suspension et à la diffusion moléculaire, due aux ions et molécules de l'eau de mer. Une évaluation approchée de ces parts a pu être faite de façon indirecte (<sup>1</sup>). Une évaluation plus précise requiert la connaissance de la valeur exacte de la constante de diffusion de l'eau de mer optiquement pure. En l'absence de données expérimentales à ce sujet, l'étude directe qui est présentée ici a été entreprise.

Pour l'eau de mer, et les solutions de chlorure de sodium, plusieurs méthodes de purification ont été essayées : la filtration répétée sur membrane millipore, l'ultracentrifugation, et le « collage », c'est-à-dire l'entraînement des particules par un précipité (alumine) comme l'ont décrit et utilisé MARTIN (<sup>2a</sup>) et SWEITZER (<sup>3</sup>); diverses combinaisons de ces trois méthodes ont aussi été tentées. Finalement, seul le procédé par filtration a été retenu : présentant l'avantage de la rapidité et de la simplicité il s'est révélé en outre, le plus régulièrement efficace. Cependant, l'efficacité n'est pas totale et la purification reste imparfaite. Dans le cas où cela est possible, c'est-à-dire dans le cas de l'eau chimiquement pure, un autre procédé de purification a été conjointement utilisé : la distillation sous vide sans ébullition; ainsi une comparaison des deux méthodes a pu être faite, du point de vue de leur efficacité.

### I. — Appareillage.

L'appareil utilisé est le gonio-diffusiomètre de WIPPLER et SCHEIBLING (<sup>4</sup>), quelque peu modifié pour permettre de disposer, simultanément sur le faisceau incident et sur le faisceau diffusé, polariseurs et filtres interférentiels. Les deux polariseurs permettent de contrôler l'absence de lumière parasite dépolarisée; l'emploi simultané de deux filtres interférentiels semblables permet d'éliminer en grande partie tout au moins, l'effet de fluores-

cences parasites observées dans le cas des mesures aux courtes longueurs d'onde. Le tableau I indique, pour les filtres utilisés, les longueurs d'onde du maximum de transmission et les largeurs de bande :

TABLEAU I

Faisceau incident	$\lambda$ m $\mu$	579 : 546 (*) : 435 : 404 : 366
	$\Delta\lambda$ m $\mu$	15 : : 8 : 10 : 19
Faisceau diffusé	$\lambda$ m $\mu$	: : 434 : 405 : 367
	$\Delta\lambda$ m $\mu$	: : 9 : 5 : 17

(\*) Pour isoler la raie  $\lambda = 546$  m $\mu$  du mercure, un filtre Wratten (n° 61) est utilisé et non un filtre interférentiel.

Le coefficient de diffusion à  $90^\circ$  est déterminé en valeur relative; en conséquence les mesures sont exécutées en alternance sur les échantillons préparés et sur un échantillon de benzène optiquement pur, conservé dans une ampoule scellée sous vide. La stabilité de cet étalon de benzène est vérifiée grâce à un étalon secondaire de verre; sa pureté optique est mise en évidence par la symétrie de l'indicatrice de diffusion et par la valeur du facteur de dépolariation ( $\delta = 0,43$  pour  $\lambda = 546$  m $\mu$ ); ces contrôles sont fréquemment répétés.

On forme le rapport des intensités diffusées à  $90^\circ$  par l'échantillon et par le benzène, ce nombre est multiplié par le carré de l'indice relatif :  $(n_{H_2O}/n_{C_6H_6})^2$  afin de tenir compte de la variation du volume diffusant avec l'indice du milieu observé (<sup>4, 5</sup>). Ainsi est obtenu le rapport  $r_{90}$  des coefficients de diffusion à  $90^\circ$  de l'échantillon et du benzène. Pour les diverses longueurs d'onde, les valeurs adoptées, pour le facteur correctif  $(n_{H_2O}/n_{C_6H_6})^2$  sont :

$(n_{H_2O}/n_{C_6H_6})^2 \dots$	0,79	0,79	0,775	0,765	0,76
$\lambda$ m $\mu$ .....	578	546	436	405	366

elles demeurent valables, à mieux que 1 %, pour l'eau de mer.

Pour le tracé des indicatrices de diffusion, c'est-à-dire dans le cas des mesures aux divers angles, les valeurs des intensités observées sont multipliées par  $\sin \theta$ , pour compenser l'effet de la variation du volume diffusant avec l'angle d'observation  $\theta$ .

## II. — Eau optiquement pure.

### 1° Préparation.

La méthode de purification choisie a été la distillation sous vide sans ébullition, préconisée par

W. H. MARTIN et par J. CABANNES. La cellule dans laquelle est recueilli le condensat a les dimensions habituelles des cellules de mesure; elle est solidaire d'une cellule-réservoir (fig. 1). L'ensemble de l'appareil

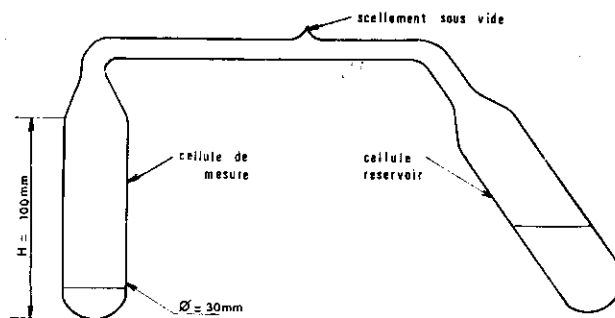


Fig. 1.

est réalisé, à partir d'une canne, uniquement par étirage et soufflage, donc sans soudure à l'exception de la soudure latérale pour la prise de vide, ultérieurement scellée. Trois appareils de ce type ont été construits, deux en « Pyrex » et un en verre. L'effet des imperfections de la cellule est d'autant plus sensible que le milieu étudié est peu diffusant, ce qui est le cas de l'eau; en particulier les parois de « Pyrex », en raison des impuretés qu'elles contiennent, diffusent de la lumière parasite qui fausse les mesures aux angles extrêmes  $30$  et  $150^\circ$  (l'intensité mesurée est trop élevée et varie avec la position de la cellule). Le verre choisi, plus pur, n'a pas cet inconvénient; par contre l'eau paraît ne pas se conserver optiquement pure dans le verre aussi longtemps que dans le « Pyrex »; en règle générale les mesures sont donc effectuées, sitôt la distillation achevée.

La cellule, parfaitement propre, rincée, est remplie d'une quantité suffisante d'eau tri-distillée (sur quartz pour la seconde et la troisième distillation). Si le remplissage est effectué sans pollution, la mesure de contrôle faite sur cette eau tridistillée fournit les résultats suivants, pour  $\lambda = 546$  m $\mu$  :

$$r_{90} \approx 0,060, \quad Z_{135}^{45} \approx 1,20, \quad Z_{150}^{30} \approx 1,50,$$

Z désignant le rapport de dissymétrie, c'est-à-dire le rapport des intensités diffusées aux angles indiqués en indice. Le vide étant fait et l'appareil scellé, la cellule réservoir est laissée à la température de la pièce ou très légèrement chauffée, la cellule de mesure est refroidie par l'eau du robinet. Les deux premiers condensats servent à rincer la cellule de mesure; généralement, la troisième distillation fournit une eau optiquement pure dans un récipient débarrassé de particules. Trois à cinq heures suffisent pour condenser le volume d'eau nécessaire aux mesures.

2° Résultats.

Le fait que l'indicatrice de diffusion mesurée se confonde avec l'indicatrice théorique est pris comme critère de pureté optique. De ce point de vue, neuf distillations effectuées dans les trois appareils et, plus particulièrement, parmi ces neuf, deux distillations effectuées dans l'appareil en verre, ont permis de préparer de l'eau considérée comme optiquement pure. A titre d'exemple sont présentés les résultats obtenus avec l'une de ces deux eaux pour  $\lambda = 546 \text{ m}\mu$ .

(fig. 2) : les points sont les points expérimentaux : ils figurent pour les divers angles  $\theta$ , les rapports des composantes verticale  $V_\theta$  et horizontale  $H_\theta$  de la lumière diffusée à la composante verticale diffusée à angle droit du pinceau incident  $V_{90}$  (pour ces mesures, le polariseur est placé sur le pinceau incident).

Les courbes tracées sont les courbes théoriques :  $V_\theta/V_{90} = 1$  et  $H_\theta/V_{90} = \delta + (1 - \delta)\cos^2\theta$ ; cette dernière courbe est déterminée en adoptant pour  $\delta$ , facteur de dépolarisation, la valeur trouvée expéri-

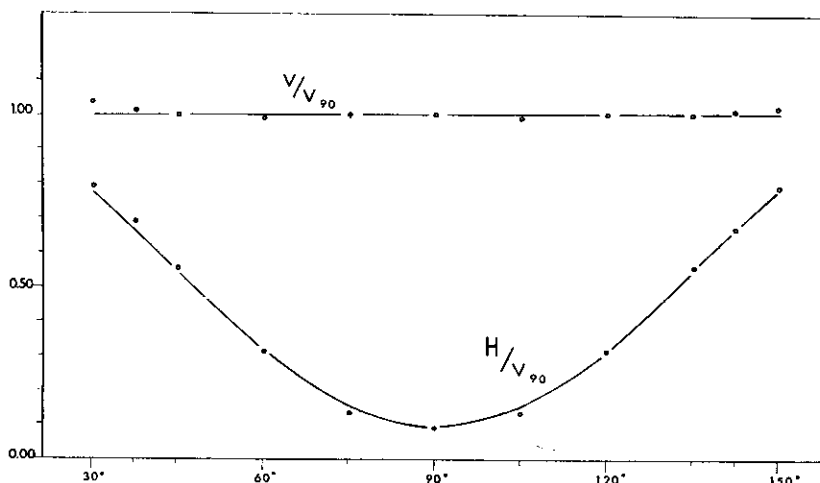


Fig. 2. — En trait plein variation théorique des rapports  $V_\theta/V_{90}$  et  $H_\theta/V_{90}$  avec l'angle (voir texte). Les points sont expérimentaux et correspondent à des mesures effectuées pour l'eau distillée sous vide sans ébullition et à la longueur d'onde  $\lambda = 546 \text{ m}\mu$ .

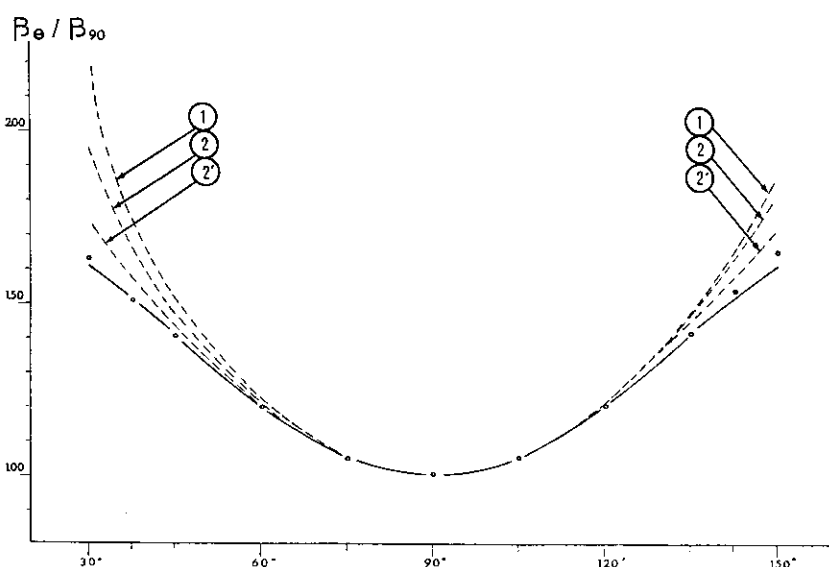


Fig. 3. — Indicatrices de diffusion, en lumière naturelle, tracées en rapportant les valeurs obtenues aux divers angles à la valeur à  $90^\circ$ , prise comme unité. En trait plein, indicatricethéorique calculée selon :

$$\beta_\theta/\beta_{90} = 1 + 0,835 \cos^2\theta,$$

les points sont expérimentaux et correspondent aux mesures effectuées sur une eau distillée sous vide, et pour  $\lambda = 546 \text{ m}\mu$ .

Courbe 1 : Indicatrice d'une eau distillée filtrée ( $\lambda = 546 \text{ m}\mu$ ).

Courbes 2 et 2' : Indicatrices d'une solution de chlorure de sodium ( $c = 0,02 \text{ g/cm}^3$ ), respectivement pour  $\lambda = 546 \text{ m}\mu$  et  $\lambda = 366 \text{ m}\mu$  (purification par filtration).

mentalement : 0,090. Sur la figure 3, les points représentent les rapports des intensités diffusées aux divers angles  $\theta$  à l'intensité diffusée à  $90^\circ$ , la lumière incidente étant naturelle; la courbe en trait plein est l'indicatrice théorique calculée d'après

$$\beta_\theta/\beta_{90} = 1 + p \cos^2 \theta,$$

avec  $p$ , taux de polarisation égal à  $\frac{1-\delta}{1+\delta}$  soit 0,83<sub>5</sub>.

L'écart entre valeurs expérimentales et théoriques n'atteint 4 % que pour les angles extrêmes 30 et 150°.

Lorsque la lumière incidente est polarisée horizontalement, l'intensité de la lumière diffusée à  $90^\circ$  est faible; étant donné la sensibilité de l'appareil, elle n'est mesurée qu'à 10 % près, n'entraînant cependant qu'une imprécision de 1 et de 2 % respectivement, sur les expressions  $1-\delta$  et  $1-\delta/1+\delta$ , c'est-à-dire sur les paramètres des courbes théoriques.

Les rapports  $r_{90}$  des coefficients de diffusion à  $90^\circ$  de l'eau et du benzène en lumière naturelle ont été mesurés à cinq longueurs d'onde en disposant les filtres interférentiels comme il a été dit précédemment; les résultats sont consignés dans le tableau suivant :

TABLEAU II

Longueur d'onde en $m\mu$	Moyenne des 9 mesures $r_{90}$	Moyenne des 2 meilleures mesures $r_{90}$
578	0,056 <sub>0</sub>	0,054 <sub>5</sub>
546	0,055 <sub>0</sub>	0,053 <sub>8</sub>
436	0,049 <sub>8</sub>	0,048 <sub>0</sub>
405	0,046 <sub>7</sub>	0,046 <sub>2</sub>
366	0,045 <sub>3</sub>	0,044 <sub>0</sub>

Compte tenu des appareils utilisés (photomultiplicateur, galvanomètre) et compte tenu du fait que les mesures sont répétées pour éliminer en moyenne, l'effet des faibles fluctuations de la source, on peut évaluer à 2 % la précision avec laquelle les rapports  $r_{90}$  sont déterminés. L'écart entre les deux séries de valeurs est à peine significatif, mais il est systématiquement dans le même sens : les deux échantillons que la régularité de l'indicatrice désigne comme les plus purs, présentent les valeurs les plus faibles. De ce fait, il semble préférable d'adopter ces résultats plutôt que les résultats moyens des neuf mesures.

### 3° Discussion.

Les valeurs du rapport eau-benzène déduites des anciennes mesures sont plus élevées que celles pré-

sentées ici, se situant entre 0,065 et 0,070 — MARTIN et LEHRMAN <sup>(2b)</sup>, SWEITZER <sup>(3)</sup>, KRISHNAN <sup>(6)</sup>, DAWSON et HULBURT <sup>(7a)</sup> — (toutes ces mesures sont effectuées en lumière blanche). Il est difficile de savoir quel est le degré de pureté obtenu dans la préparation de l'eau, sauf dans le cas des mesures de DAWSON et HULBURT qui présentent les indicatrices mesurées et au vu de celles-ci, concluent à une purification imparfaite.

L'accord est meilleur avec la valeur 0,0546 ( $\lambda = 436 m\mu$ ) obtenue par PEYROT <sup>(8)</sup> qui purifiait l'eau par distillation sous vide sans ébullition; il est également satisfaisant avec la valeur  $0,0577 \pm 10\%$  ( $\lambda = 546 m\mu$ ) présentée par FESSENDEN et STEIN <sup>(9)</sup>; ce dernier résultat est obtenu indirectement, par extrapolation à concentration nulle des valeurs mesurées sur diverses solutions salines filtrées, de concentrations décroissantes.

Ce même rapport peut être évalué à partir de la formule théorique donnant la valeur du rapport de lord RAYLEIGH :

$$R = \frac{2\pi^2 RT \beta}{\lambda^2 N} \left( \rho n \frac{\partial n}{\partial \rho} \right)^2 \frac{6 + 6\delta}{6 - 7\delta} \quad (*)$$

Appliquée au benzène et avec la substitution indiquée par CARR et ZIMM <sup>(12a et 12b)</sup>, à savoir  $\rho n \frac{\partial n}{\partial \rho} = \frac{n}{\alpha} \frac{\partial n}{\partial t}$  (\*), cette formule fournit pour  $\lambda = 546 m\mu$

$$R_{C_6H_6} = 16,5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$$

(calcul de MARON et LOU) <sup>(10)</sup>

ou

$$R_{C_6H_6} = 15,5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$$

(calculé avec les valeurs choisies par CANTOW pour exprimer les constantes physiques intervenant dans la formule) <sup>(11)</sup>

la différence entre les deux évaluations s'explique par l'utilisation dans le calcul de valeurs expérimentales légèrement différentes pour les grandeurs  $\alpha, \beta, n, \partial n/\partial t$ , et  $\delta$ .

Appliquée à l'eau et avec la substitution équivalente  $\rho n \frac{\partial n}{\partial \rho} = \frac{n}{\beta} \frac{\partial n}{\partial p}$  la même formule fournit, toujours pour  $\lambda = 546 m\mu$  :

$$R_{H_2O} = 0,932 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1} \text{ (calcul de MYSELS) } \quad (13).$$

(\*) Les symboles ont la signification suivante :

R : constante des gaz parfaits;

T : température absolue;

$n$  : indice de réfraction;

$\beta$  : coefficient de compressibilité isotherme;

$\alpha$  : coefficient de dilatation;

$\partial n/\partial p$  et  $\partial n/\partial t$  : variation de l'indice avec la pression et la température;

N : nombre d'Avogadro;

$\lambda$  : longueur d'onde;

$\rho$  : masse spécifique;

$\delta$  : facteur de dépolarisation;

$6 + 6\delta/6 - 7\delta$  : constitue le « facteur de Cabannes ».

ce qui conduit pour  $r_{90} = \mathcal{R}_{H_2O} / \mathcal{R}_{C_6H_6}$ , aux valeurs 0,0565, ou 0,0600 selon que l'on adopte la valeur de MARON et LOU ou la valeur de CANTOW, pour le benzène. La confirmation de la valeur expérimentale présentée ici : 0,0538 n'est qu'approchée; il est illusoire d'ailleurs de chercher meilleur accord, étant donné l'imprécision avec laquelle sont connues les constantes relatives à l'eau et au benzène qui entrent dans le calcul de la valeur théorique.

Il faut examiner si la théorie peut rendre compte de la dispersion de  $r_{90}$  avec la longueur d'onde, telle qu'elle est observée. La variation avec la longueur d'onde de l'intensité diffusée, par le benzène comme par l'eau, est exprimée par une loi en  $\lambda^{-4}f(\lambda)$ ,  $f(\lambda)$  n'étant pas une fonction explicite de  $\lambda$  mais une fonction de grandeurs elles-mêmes dépendantes de  $\lambda$  :  $n$ ,  $\frac{dn}{d\lambda}$ ,  $\frac{dn}{dp}$ . La fonction  $f(\lambda)$  n'est pas identique pour le benzène et pour l'eau, en particulier puisqu'elle dépend de la dispersion de l'indice, faible dans le cas de l'eau, forte au contraire dans le cas du benzène. Il en résulte que le rapport eau-benzène  $r_{90}$  doit normalement varier, et décroître avec la longueur d'onde.

Utilisant les données de CANTOW, on peut calculer, pour les cinq longueurs d'onde correspondant aux raies du mercure, les valeurs  $\mathcal{R}_{théoriques}$  du rapport de RAYLEIGH pour le benzène (\*); divisant les valeurs obtenues pour les diverses longueurs d'onde par la valeur obtenue pour  $\lambda = 546 \text{ m}\mu$  on forme des rapports  $\mathcal{R}_\lambda / \mathcal{R}_{546}$  qui caractérisent, pour le benzène, la dépendance spectrale théorique :

TABLEAU III

$\lambda$ (m $\mu$ )	578	546	436	405	366
$\mathcal{R}_{théorique} \times 10^8 \text{ cm}^{-1}$	12,3	15,5	43	60	98,5
$(\mathcal{R}_\lambda / \mathcal{R}_{546})_{théorique}$	0,79	1	2,78 *	3,88	6,36

(\*) Les valeurs théoriques de MARON et LOU 16,5 et 45,7  $10^{-8} \text{ cm}^{-1}$  pour  $\lambda = 546$  et  $436 \text{ m}\mu$  conduisent au même rapport 2,77. De nombreuses déterminations expérimentales de  $\mathcal{R}$  ont été faites à ces deux longueurs d'onde confirmant à 10 % près la valeur 2,77. Ces mesures sont présentées dans les articles synoptiques de CARPENTER et KRIGBAUM (14) et de GUINAND et TONNELAT (15), il convient d'y ajouter les mesures plus récentes de CHOLLOT et MORLOT (16) et celles de CANTOW, déjà citées. Ces dernières semblent être les seules à avoir été exécutées à cinq longueurs d'onde; par ailleurs, elles vérifient à mieux qu'à 5 % près les valeurs théoriques.

Les valeurs du rapport eau-benzène  $r_{90}$  décroissent avec la longueur d'onde (tableau II) : ceci est dû

(\*) CANTOW déduit le nombre d'Avogadro des valeurs de  $\mathcal{R}$  qu'il obtient expérimentalement pour les cinq longueurs d'onde. Ici, le calcul est repris en sens inverse, en utilisant les valeurs que cet auteur a choisies pour expliciter les diverses constantes physiques et en introduisant la valeur exacte de N :  $6,02 \cdot 10^{23}$ .

au fait que l'augmentation de la diffusion lorsque la longueur d'onde décroît est, dans le cas de l'eau, moins accentuée que dans le cas du benzène; les diverses valeurs de  $r_{90}$  permettent de déduire des rapports  $\mathcal{R}_\lambda / \mathcal{R}_{546}$  relatifs au benzène, ceux relatifs à l'eau :

TABLEAU IV

$\lambda$ (m $\mu$ )	$\mathcal{R}_\lambda / \mathcal{R}_{546}$ benzène	$\mathcal{R}_\lambda / \mathcal{R}_{546}$ eau	$\left(\frac{\lambda}{546}\right)^{-4}$	$\left(\frac{n_\lambda}{n_{546}}\right)_{\text{eau}}^2$	$\left(\frac{\lambda}{546}\right)^{-4} \left(\frac{n_\lambda}{n_{546}}\right)^2$
578	0,79	0,79	0,79	1,00	0,79
546	1	1	1	1,00	1,00
436	2,78	2,47	2,44	1,01	2,46
405	3,88	3,33	3,31	1,01 <sub>5</sub>	3,36
366	6,36	5,20	4,92	1,02 <sub>5</sub>	5,05

On constate que ces nombres sont très proches de ceux que fournirait la simple loi en  $\lambda^{-4}$ . Si l'on admet que les dispersions du terme  $\frac{\partial n}{\partial p}$  et du facteur de

CABANNES sont négligeables, si donc on ne prend en compte que la dispersion de l'indice (l'indice intervenant par le carré), on aboutit aux rapports théoriques figurant dans la dernière colonne du tableau IV. L'accord avec les valeurs expérimentales permet de conclure à la validité des variations observées de  $r_{90}$  avec la longueur d'onde.

La dispersion de la diffusion de la lumière par l'eau a été étudiée directement par DAWSON et HULBURT (7b). Ces auteurs ont vérifié que la dispersion se faisait bien selon une loi en  $\lambda^{-4}f(\lambda)$ ; pour ce faire ils dérivèrent de la formule de LORENTZ-LORENZ la fonction  $f(\lambda)$ , qui, exprimée par rapport à l'indice s'écrit  $(n^2 - 1)^2(n^2 + 2)^2$ . En raison de la faible dispersion de l'indice de l'eau, le terme  $f(\lambda)$  demeure peu important quelle que soit l'expression choisie pour l'exprimer, et, en fait, étant donné la précision des mesures de DAWSON et HULBURT, effectuées par densitométrie photographique, seule l'allure générale, c'est-à-dire la loi en  $\lambda^{-4}$  est effectivement mise en évidence. Par contre, KRAUT et DANDLIKER (17) ont présenté des mesures en valeur absolue du rapport de RAYLEIGH pour l'eau, et à quatre longueurs d'onde; ces mesures montreraient une dépendance spectrale plus accentuée : les rapports  $\mathcal{R}_\lambda / \mathcal{R}_{546}$  déduits de leurs résultats, seraient : 2,75, 3,86 et 6,50 respectivement pour  $\lambda = 436, 405$  et  $366 \text{ m}\mu$ , c'est-à-dire très voisins de ceux relatifs au benzène, ce qui est assez surprenant; les auteurs ne discutent pas ce point. S'il en était ainsi, le rapport  $r_{90}$  serait pratiquement constant et indépendant de la longueur d'onde, ce qui, expérimentalement n'est pas vérifié ici.

### III. — Solutions de chlorure de sodium.

#### 1° Purification.

Préparées avec l'eau tridistillée, elles sont filtrées sur membrane millipore type GS (diamètre des pores  $0,22 \mu$ ) (\*) et recueillies directement dans la cellule de mesure. La filtration est répétée plusieurs fois (de 3 à 6 fois) jusqu'à l'obtention de valeurs constantes pour les coefficients de diffusion aux divers angles. La purification optique n'est pas, par ce procédé, parfaitement obtenue et les indicatrices de diffusion mesurées, dont la figure 3 donne quelques exemples, s'écartent plus ou moins de l'indicatrice théorique. L'écart le plus grand est observé dans le cas de l'eau elle-même (courbe 1); pour une solution donnée, l'écart est d'autant plus réduit que l'on effectue la mesure à une longueur d'onde plus courte (courbes 2 et 2'); ceci signifie probablement que les particules non éliminées par la filtration, diffusent d'une façon moins sélective que les molécules d'eau elles-mêmes (et les ions). Ils convient de remarquer que les facteurs de dissymétrie  $Z_{135}^{45}$  ou  $Z_{150}^{30}$  sont insuffisants pour caractériser la pureté optique, puisque certaines indicatrices tout en étant distinctes de l'indicatrice théorique, sont cependant pratiquement symétriques.

#### 2° Résultats.

Les rapports  $r_{90}$  ont été mesurés, à deux longueurs d'onde 546 et 366  $m\mu$  pour six solutions de chlorure de sodium de concentrations  $c = 0,10, 0,07, 0,05,$

0,03, 0,02, 0,01  $g/cm^3$  et, en outre, pour l'eau distillée ayant servi aux dilutions, purifiée de façon identique. Les résultats présentés graphiquement sur la figure 4 sont les suivants:

TABLEAU V

Solutions de ClNa $c$ en $g/cm^3$	$r_{90}$ ( $C_6H_6 = 1$ )	
	$\lambda = 546 m\mu$	$\lambda = 366 m\mu$
$c = 0,00$	0,056 <sub>3</sub>	0,045 <sub>5</sub>
$c = 0,01$	0,058 <sub>5</sub>	0,048 <sub>7</sub>
$c = 0,02$	0,061 <sub>0</sub>	0,049 <sub>7</sub>
$c = 0,03$	0,064 <sub>5</sub>	0,051 <sub>7</sub>
$c = 0,05$	0,068 <sub>8</sub>	0,055 <sub>5</sub>
$c = 0,07$	0,073 <sub>2</sub>	0,060 <sub>0</sub>
$c = 0,10$	0,078 <sub>0</sub>	0,064 <sub>8</sub>

A cause de l'imparfaite purification, les déterminations de  $r_{90}$  sont, a priori, erronées par excès; la confrontation des valeurs obtenues pour l'eau filtrée et pour l'eau distillée sous vide, fixe l'ordre de grandeur de cette surestimation (voir plus loin le tableau VI). Toutefois, l'augmentation de diffusion avec l'addition de sel est mise en évidence et elle correspond aux prévisions théoriques simplifiées qu'on peut faire dans le cas des faibles concentrations, à partir de la masse moléculaire du soluté. L'accroissement de diffusion résulte de l'introduction d'un terme supplémentaire  $R_c$  dû aux fluctuations de concentrations (\*)

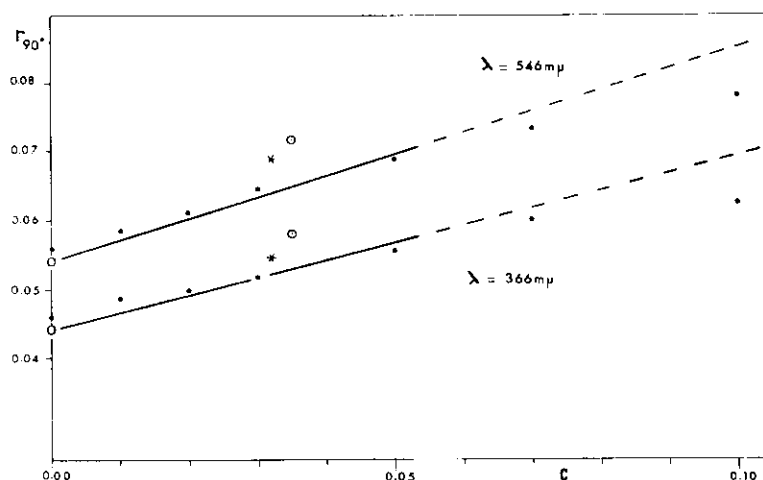


Fig. 4. — Variations, pour deux longueurs d'onde, du rapport  $r_{90}$  avec la concentration en Cl Na ( $g/cm^3$ ). Les points noirs sont les points expérimentaux; les droites sont théoriques (voir texte) et sont tracées à partir des points blancs figurant l'eau distillée sous vide. Les astérisques et les cercles pointés correspondent respectivement aux valeurs présentées par l'eau de mer artificielle et l'eau de mer naturelle.

(\*) Contrairement à ce qu'on pouvait attendre, et sans qu'on puisse l'expliquer de façon satisfaisante, les membranes VF (diamètre des pores  $0,01 \mu$ ) ne se sont pas révélées plus efficaces que les GS.

(\*) R. LOCHET (18) a montré que la variation du terme fluctuation de densité, du fait de la présence de l'électrolyte, reste négligeable devant l'augmentation due à l'introduction du terme fluctuation de concentration.

qui, dans le cas d'une solution idéale et de plus suffisamment diluée, peut être exprimé comme l'indique R. LOCHET (18), de la façon suivante :

$$R_c = \frac{HM_c}{\nu} \quad \text{où} \quad H = \frac{2\pi^2}{\lambda^4 N} \left( \frac{dn}{dc} \right)^2 n_0^2$$

avec

M: masse moléculaire du soluté (Cl Na = 58,5);

$\nu$ : nombre d'ions (Cl Na,  $\nu = 2$ );

$c$ : concentration (g/cm<sup>3</sup>);

$n_0$ : indice de réfraction du solvant pur;

$\frac{dn}{dc}$ : variation de l'indice avec la concentration;

N: nombre d'Avogadro,  $\lambda$  longueur d'onde.

$\frac{dn}{dc}$  est sensiblement constant pourvu que la concentration demeure faible, dans le cas du chlorure de sodium  $\frac{dn}{dc} = 0,167$ , si  $c < 0,2$  (18). A la limite,

lorsque  $c$  tend vers zéro, la loi qui exprime les variations de  $R_c$  avec  $c$  est linéaire.

Pour tracer cette droite sur le graphique  $r_{90} = f(c)$ , il convient d'exprimer l'accroissement  $R_c$  en valeur relative, en le rapportant à  $R_{H_2O}$ ; effectuant le calcul pour  $\lambda = 546 \text{ m}\mu$ , il vient  $HM/\nu = 54 \cdot 10^{-7}$ ; si par exemple,  $c = 0,01$ ,  $R_c = 54 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^{-1}$ , comparé à la valeur théorique de l'eau à la même longueur d'onde (18) :  $R_{H_2O} = 9,32 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$ , cet accroissement  $R_c$  représente 5,8 % de la diffusion par le solvant pur (il est à noter que pour une autre longueur d'onde, l'accroissement relatif  $R_c/R_{H_2O}$  reste inchangé car  $R_c$  et  $R_{H_2O}$  suivent la même loi en  $\lambda^{-4}n_0^2$ ). Les droites théoriques sont tracées (fig. 4) à partir des points figurant non pas l'eau filtrée, imparfaitement purifiée, mais l'eau distillée sans ébullition ( $r_{90} = 0,0530$ ,  $\lambda = 546 \text{ m}\mu$  et  $r_{90} = 0,0440$  pour  $\lambda = 366 \text{ m}\mu$ ); la pente correspond à un accrois-

variations observées avec la concentration. Pour les concentrations plus élevées, la loi linéaire cesse d'être valable, et l'accroissement de diffusion observé est proportionnellement plus faible.

### 3° Discussion.

Quelques comparaisons sont possibles avec les anciennes mesures de SWEITZER (3) : d'après cet auteur, le coefficient de diffusion à 90° « observé » varie, en valeur relative, de 1 (eau pure) à 1,20 et 1,31 lorsque la concentration en chlorure de sodium passe de 0 à 5,12 % puis 9,80 %. Du tableau V on peut déduire de la même manière que ce coefficient passe, respectivement pour  $\lambda = 546 \text{ m}\mu$  et  $\lambda = 366 \text{ m}\mu$ , de 1 à 1,23 et 1,39 et de 1 à 1,23 et 1,42 pour les concentrations 0, 5 et 10 %. FESSENDEN et STEIN (9) ont étudié diverses solutions salines de faible concentration, purifiées par filtration sur millipore HA (diamètre des pores 0,45  $\mu$ ); les mesures sont rapportées au benzène. Lus sur le graphique où les résultats sont présentés, les rapports  $r_{90}$  seraient approximativement 0,057 et 0,060 ( $\lambda = 546 \text{ m}\mu$ ) pour les solutions de chlorure de sodium de concentration 0,01 et 0,02, valeurs sensiblement égales à celles obtenues ici.

### IV. — Eau de mer.

Une eau de mer artificielle (\*), de salinité 34,3 ‰ a été préparée et purifiée de la même façon que l'ont été les solutions de chlorure de sodium. Les résultats des mesures pratiquées sur cette eau sont comparés à ceux obtenus avec des eaux de mer naturelles de salinité 38,4 ‰ purifiées elles aussi par filtration sur millipore GS :

TABLEAU VI

$\lambda$ (m $\mu$ )	H <sub>2</sub> O		Eau de mer filtrée		$R_c/R_{546}$ Eau de mer naturelle
	distillée sous vide	filtrée	artificielle	naturelle (moyennes)	
578	0,054 <sub>5</sub>			0,073 <sub>0</sub>	0,79
546	0,053 <sub>8</sub>	0,056 <sub>8</sub>	0,068 <sub>7</sub>	0,072 <sub>0</sub>	1
436	0,048 <sub>0</sub>	0,049 <sub>5</sub>	0,061 <sub>3</sub>	0,065 <sub>3</sub>	2,50
405	0,046 <sub>2</sub>			0,063 <sub>5</sub>	3,39
366	0,044 <sub>0</sub>	0,045 <sub>5</sub>	0,054 <sub>7</sub>	0,058 <sub>5</sub>	5,16

sement de 5,8 % de la valeur initiale  $r_{90}$  pour une variation de  $c$  égale à 0,01. L'imparfaite purification explique que les points expérimentaux soient situés, pour les solutions les plus diluées, au-dessus de la droite théorique; néanmoins, celle-ci corrobore les

(\*) LYMAN et FLEMING (19) ont donné une formule comportant dix sels qui permet de reproduire l'eau de mer naturelle tout au moins pour ses constituants majeurs. Ici, cette formule a été simplifiée et réduite aux cinq sels prépondérants (ClNa, MgCl<sub>2</sub>, SO<sub>4</sub>Na<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, KCl) introduits dans les proportions indiquées par LYMAN et FLEMING.

Sur la figure 4, les abscisses des points représentatifs de ces eaux de mer sont calculées en identifiant l'eau de mer à une solution de chlorure de sodium de même concentration en ion  $\text{Cl}^-$ . Il apparaît que l'eau de mer artificielle diffuse plus que la solution de chlorure de sodium correspondante, cet excès n'étant pas imputable à un défaut de purification qu'aurait décelé le tracé de l'indicatrice. Au contraire, il paraît justifié d'attribuer cet écart à la diversité et à la masse atomique des ions présents. Une confirmation a été recherchée en purifiant selon la même technique l'eau de mer naturelle, ce qui s'est révélé plus difficile. Pratiquement, le même degré de pureté n'a pu être obtenu qu'à partir d'eaux elles-mêmes très pures avant tout traitement; ont été utilisées des eaux prélevées en Mer Tyrrhénienne à 1500 et 2 000 m de profondeur qui présentaient un coefficient de diffusion à  $90^\circ$  (exprimé par rapport au benzène)  $r_{90}$  voisin de 0,10 ( $\lambda = 546 \text{ m}\mu$ ); trois échantillons filtrés ont fourni des résultats concordants à 2 % près dont la moyenne figure au tableau VI.

#### Discussion.

Dans la dernière colonne du tableau VI, figurent les rapports significatifs de la dispersion de la diffusion; comme précédemment, ces rapports ont été calculés en référence à ceux, théoriques, du benzène. Ils confirment à mieux que 2 % près, les nombres obtenus pour l'eau pure.

Il reste à inférer des résultats ci-dessus, les valeurs qui auraient été celles d'une eau de mer purifiée de façon parfaite. A défaut d'un autre moyen d'estimation, la différence entre les mesures relatives à l'eau filtrée et à l'eau distillée sous vide fournit une évaluation de l'écart dû à l'imparfaite purification inhérente au procédé de filtration; cet écart est de l'ordre de 0,002. Les valeurs  $r_{90}$ , probablement plus correctes pour l'eau de mer de salinité 38,5 ‰ seraient donc, pour les diverses longueurs d'onde :

TABLEAU VII

$r_{90}$	0,071	0,070	0,063	0,061	0,057
$\lambda \text{ m}\mu$ .....	578	546	436	405	366

Et pour une eau de mer de salinité 34 ‰, ces dernières valeurs devraient à nouveau être diminuées de 0,002 approximativement.

Ces résultats sont à rapprocher de la valeur 0,064 ( $\lambda = 546 \text{ m}\mu$ ) obtenue précédemment, de façon indirecte (1) et qui apparaît donc un peu faible; il est vrai que la méthode utilisée ne permettait guère d'obtenir plus qu'un ordre de grandeur, la précision de la détermination étant impossible à contrôler.

#### Remerciements.

Nous voudrions exprimer notre gratitude à M<sup>lle</sup> S. GUINAND et au Professeur J. TONNELAT pour les encouragements qu'ils ont bien voulu nous prodiguer.

#### BIBLIOGRAPHIE

- (1) A. MOREL. — *Ann. Géoph.*, 1965, **21**, 2, 281-284.
- (2 a) W. H. MARTIN. — *J. Phys. chem.*, 1920, **24**, 478-492.
- (2 b) W. H. MARTIN et S. LEHRMAN. — *J. phys. Chem.*, 1922, **26**, 75-88.
- (3) C. W. SWEITZER. — *J. phys. Chem.*, 1927, **31**, 1150-1191.
- (4) C. WIPPLER et G. SCHEIBLENG. — *J. chim. Phys.*, 1954, **51**, 4, 201-205.
- (5) J. J. HERMANS et S. LEVINSON. — *J. opt. Soc. amer.*, 1951, **41**, 460-465.
- (6) K. S. KRISHNAN. — *Phil. Mag.*, 1925, **50**, 697-715.
- (7 a) L. H. DAWSON et E. O. HULBURT. — *J. opt. Soc. amer.*, 1941, **31**, 554-558.
- (7 b) L. H. DAWSON et E. O. HULBURT. — *J. opt. Soc. amer.*, 1937, **28**, 199-201.
- (8) P. PEYROT. — *Ann. de Phys.*, 1938, **9**, 335-405.
- (9) R. W. FESSENDEN et R. S. STEIN. — *J. chem. Phys.*, 1954, **22**, 1778-1779.
- (10) S. H. MARON, R. L. H. LOU. — *J. Polym. Sci.*, 1954, **14**, 273-280.
- (11) H. J. CANTOW. — *Makromol. Chem.*, 1956, **18-19**, 367-374.
- (12 a) C. I. CARR et B. H. ZIMM. — *J. chem. Phys.*, 1950, **18**, 1616-1626.
- (12 b) B. H. ZIMM. — *J. Polym. Sci.*, 1953, **10**, 351-352.
- (13) K. J. MYSELS. — *J. amer. chem. Soc.*, 1964, **86**, 3503-3505.
- (14) D. K. CARPENTER et W. R. KRIGBAUM. — *J. chem. Phys.*, 1956, **24**, 1041-1048.
- (15) S. GUINAND et J. TONNELAT. — *J. chim. Phys.*, 1954, **51**, 539-547.
- (16) B. CHOLLOT et G. MORLOT. — *J. chim. Phys.*, 1958, **55**, 515-519.
- (17) J. KRAUT et W. D. DANLICKER. — *J. chem. Phys.*, 1955, **23**, 1544-1545.
- (18) R. LOCHET. — *Ann. de Phys.*, 1953, **8**, 14-60.
- (19) J. LYMAN et R. H. FLEMING. — *Journ. Mar. Res.*, 1940, **8**, 134-146.