BIPM/69 ~~3~~ 4

Echelle Internationale Pratique de Température de 1968

Masse volumique du mercure

Je n'insiste pas sur les petites fautes trouvées dans les épreuves de l'E.I.P.T. de 1968.

En voici une assez grosse qui a eu des conséquences en chaîne.

Dans le chapitre "pression", on donnait la masse volumique du mercure à $t_{68} = 20$ °C sous la pression $\frac{p0}{2} = 0,5$ atmosphère normale (pression moyenne dans une colonne barométrique qui équilibre p0) et le "coefficient de dilatation" sous la forme

$$\lambda = A + Bt_{68} + Ct_{68}^{2} + Dt_{68}^{3}$$

Je pensais qu'il s'agissait du coefficient moyen entre 20 °C et t_{68}. Or, l'examen des travaux de Beattie a montré qu'il s'agissait du coefficient moyen entre 0 °C et t_{48}. Cette notation avait été simplement remplacée par t_{68} et les constantes A,B,C et D conservées

$A = 1{,}814401 \times 10^{-4}$ °C^{-1} $\qquad$ $B = 0{,}7016 \times 10^{-8}$ °C^{-2}

$C = 2{,}8625 \times 10^{-11}$ °C^{-3} $\qquad$ $D = 2{,}617 \times 10^{-14}$ °C^{-4}.

Il n'était pas possible de s'accommoder de cette anomalie, ni de celle qui consistait à ne donner la masse volumique à 20 °C que pour la pression p0/2 ; en effet, cela excluait la possibilité de réaliser le point fixe 17,042 K, température d'équilibre entre les phases liquide et vapeur de l'hydrogène, sous 25 p0/76.

J'ai donc proposé que la masse volumique du mercure soit donnée par une formule où apparaissent explicitement la pression et la différence (t_{68} - 20 °C). Il y intervient la masse volumique à 20 °C sous p0, le coefficient de compressibilité et la grandeur :

$$d' = \frac{v(t_{68})-v(20\ °C)}{v\ (20\ °C)} = A'(t_{68}-20\ °C)+B'(t_{68}-20\ °C)^2$$
$$+C'(t_{68}-20\ °C)^3+D'(t_{68}-20\ °C)^4.$$

Il suffit de deux termes pour le problème en question. J'ai fait un ajustement par la méthode des moindres carrés valable entre 0 °C et 40 °C. En voici le principe : on prend des valeurs échelonnées de t_{68}, on calcule les valeurs de t_{48} correspondantes (il y a un sous-programme qui fait cela) ; on calcule

$$d = \frac{v(t_{68})-v(0\ °C)}{v\ (0\ °C)} = At_{48}+Bt_{48}^2+Ct_{48}^3+Dt_{48}^4.$$

On calcule t_{48} correspondant à t_{68} = 20 °C et la quantité

$$d_{20} = \frac{v(20\ °C)-v(0\ °C)}{v\ (0\ °C)}.$$

La quantité cherchée est $d' = \dfrac{d - d_{20}}{1+d_{20}}$.

On cherche la meilleure fonction du type $A'(t_{68} - 20\ °C) + B'(t_{68} - 20\ °C)^2$ pour représenter d'. On trouve ainsi :

$A' = 1{,}8115 \times 10^{-4}$ °C^{-1} $\qquad$ $B' = 0{,}8 \times 10^{-8}$ °C^{-1}.

Ces valeurs ont été introduites dans le texte de l'E.I.P.T. de 1968.

L'écart entre la masse volumique du mercure ρ' déduite de cette formule et celle ρ déduite de la formule de Beattie est, en valeur relative

$$\varepsilon = \frac{\rho' - \rho}{\rho} = -2 \times 10^{-7} \text{ à } 0\ °C$$

$$= -1 \times 10^{-7} \text{ à } 30\ °C$$

$$|\varepsilon| < 0,5 \times 10^{-7} \text{ à } 40\ °C.$$

Ce travail étant fait, il n'y avait aucune difficulté à appliquer la même méthode à la recherche des quatre constantes A',B', C' et D' pour le domaine de validité de la formule de Beattie (0 °C à 350 °C). On trouve :

$A' = 1,8114344 \times 10^{-4}\ °C^{-1}$ $\quad$ $B' = 0,77551 \times 10^{-8}\ °C^{-2}$

$C' = 3,37222 \times 10^{-11}\ °C^{-3}$ $\quad$ $D' = 2,3225 \times 10^{-14}\ °C^{-4}$.

Ecarts :

$$\varepsilon = -7 \times 10^{-9} \text{ à } 0\ °C$$

$$|\varepsilon| < 2 \times 10^{-9} \text{ de } 10\ °C \text{ à } 350\ °C.$$

Toutefois, la méthode est critiquable. En effet, il n'est pas justifié théoriquement de faire un tel ajustement par la méthode des moindres carrés. Il faudrait, en principe, reprendre les mesures originales et les réduire dans la nouvelle échelle puis chercher à représenter les résultats des mesures par la méthode des moindres carrés. Mais on ne possède pas les mesures originales. Alors, il faut trouver une fonction qui représente au mieux la fonction de Beattie (minimiser la valeur absolue du plus grand écart et non la somme des carrés des écarts).

Un développement en série de polynomes de Tchebichef réalise assez exactement cette condition puisqu'il donne un polynome qui "ondule" autour de la fonction à représenter avec des écarts dont les valeurs absolues maximales sont à peu près égales entre elles.

Il y a cependant quelques difficultés.

- Le calcul des coefficients des divers polynomes de la série fait intervenir une intégration. Le résultat va dépendre un peu du nombre d'intervalles adopté. J'effectue cette intégration par la méthode de Tchebichef avec 6 points dans chaque intervalle. (C'est cette méthode que j'utilise à la salle 2 pour avoir la température moyenne de la règle au moyen de 3, 4, 5 ou 6 mesures en des points isolés.)

- Si j'essaie de représenter $\lambda' = d'/(t_{68} - 20\ °C)$ cela marche bien, j'obtiens bien 4 constantes, et un écart sur λ' bien borné, c'est-à-dire un écart sur d' dont les valeurs absolues maximales croissent avec $(t_{68} - 20\ °C)$.

On trouve ainsi :

$A' = 1{,}8114362 \times 10^{-4}\ °C^{-1}$ $\qquad B' = 0{,}77505 \times 10^{-8}\ °C^{-2}$

$C' = 3{,}37502 \times 10^{-11}\ °C^{-3}$ $\qquad D' = 2{,}3177 \times 10^{-14}\ °C^{-4}$

$$
\begin{aligned}
\varepsilon &= -\ 1 \times 10^{-9} \text{ à } 0\ °C \text{ et à } 50\ °C \\
&= +\ 9 \times 10^{-9} \text{ à } 170\ °C \\
&= -\ 6 \times 10^{-9} \text{ à } 280\ °C \\
&= +12 \times 10^{-9} \text{ à } 350\ °C.
\end{aligned}
$$

C'est donc la fonction d' qu'il faut représenter, afin de borner l'écart absolu sur d', c'est-à-dire l'écart relatif sur ρ'.

Mais alors on trouve un polynome dont le terme constant n'est pas rigoureusement nul :

$$\text{terme constant} = -\ 3 \times 10^{-9}$$

$A' = 1{,}81143518 \times 10^{-4}\ °C^{-1}$ $\qquad B' = 0{,}775413 \times 10^{-8}\ °C^{-2}$

$C' = 3{,}372642 \times 10^{-11}\ °C^{-3}$ $\qquad D' = 2{,}32196 \times 10^{-14}\ °C^{-4}$

$$\varepsilon \text{ ondule entre } -\ 2 \times 10^{-9} \text{ et } +\ 2 \times 10^{-9}.$$

Comme il faut bien supprimer le terme constant pour avoir d'(20 °C) = 0

$$\varepsilon \text{ va onduler entre } -\ 5 \times 10^{-9} \text{ et } +\ 1 \times 10^{-9}.$$

Mais il y a là-dedans beaucoup de spéculations mathématiques sans intérêt pratique. En effet, si j'arrondis les constantes ci-dessus au nombre de décimales donné par Beattie soit :

$A' = 1{,}811435 \times 10^{-4}\ °C^{-1}$ $\qquad B' = 0{,}7754 \times 10^{-8}\ °C^{-2}$

$C' = 3{,}3726 \times 10^{-11}\ °C^{-3}$ $\qquad D' = 2{,}322 \times 10^{-14}\ °C^{-4}$

j'ai les écarts suivants :

$$
\begin{aligned}
\varepsilon = &-\ \ 5 \times 10^{-9} \text{ à } 0\ °C \\
&-\ \ 1 \times 10^{-9} \text{ à } 100\ °C \\
&+\ \ 4 \times 10^{-9} \text{ à } 150\ °C \\
&+\ 10 \times 10^{-9} \text{ à } 200\ °C \\
&+\ 14 \times 10^{-9} \text{ à } 250\ °C \\
&+\ 21 \times 10^{-9} \text{ à } 300\ °C \\
&+\ 29 \times 10^{-9} \text{ à } 350\ °C.
\end{aligned}
$$

Un compromis pas trop malhabile serait d'adopter les valeurs

$A' = 1{,}811435 \times 10^{-4}\ °C^{-1}$ $B' = 0{,}7754 \times 10^{-8}\ °C^{-2}$

$C' = 3{,}3727 \times 10^{-11}\ °C^{-3}$ $D' = 2{,}322 \times 10^{-14}\ °C^{-4}$

qui devraient donner

ε inchangé jusqu'à 100 °C

$\varepsilon = +\ 2 \times 10^{-9}$ à 150 °C

$+\ 4 \times 10^{-9}$ à 200 °C

$+\ 2 \times 10^{-9}$ à 250 °C

$-\ 1 \times 10^{-9}$ à 300 °C

$-\ 7 \times 10^{-9}$ à 350 °C.

Cela terminé j'ai transformé en sous-programme le programme de développement en série de polynomes de Tchebichef. Il convient jusqu'au 13[e] degré.