Représentation par une fonction simplifiée du facteur de compressibilité de l'air humide

I.- Généralités

Alors que, pour un gaz parfait, on a entre sa pression p, son volume molaire V et sa température thermodynamique T la relation

$$\frac{pV}{RT} = 1,$$

où R est la *constante des gaz*, pour un gaz réel on a

$$\frac{pV}{RT} = Z.$$

Le *facteur de compressibilité* Z tend vers 1 lorsque, V tendant vers l'infini, le gaz tend vers l'état parfait. On peut l'écrire sous forme d'un développement selon les puissances croissantes de $\frac{1}{V}$:

$$Z = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \dots .$$

On peut aussi obtenir un développement selon les puissances croissantes de p en remplaçant $\frac{1}{V}$ par $\frac{p}{ZRT} = \frac{p}{RT}\left(1 - \frac{B}{V} + \dots\right) = \frac{p}{RT}\left(1 - \frac{p}{RT}\cdot B + \dots\right)$

et $\frac{1}{V^2}$ par $\frac{p^2}{R^2T^2}$.

On a ainsi

$$Z = 1 + \frac{p}{RT}\cdot B + \frac{p^2}{R^2T^2}\cdot(C - B^2) + \dots .$$

Le facteur Z intervient directement dans le calcul de la correction de poussée de l'air lors des pesées puisque la masse volumique de l'air, dont on désignera par M la masse molaire, s'exprime ainsi :

$$\rho = \frac{M}{V} = \frac{p\cdot M}{ZRT}.$$

Il est donc nécessaire que l'on connaisse Z en fonction des conditions ambiantes : pression, température et humidité.

.../

II.- Facteur de compressibilité de l'air humide

L'air humide est un mélange de vapeur d'eau (*fraction molaire* x_v) et d'air sec considéré comme une substance homogène (*fraction molaire* $x_a = 1 - x_v$). Les coefficients B et C s'expriment au moyen des coefficients B_a et C_a relatifs à l'air sec, des coefficients B_v et C_v relatifs à la vapeur d'eau et de trois coefficients supplémentaires qui proviennent des interactions entre une molécule d'air sec et une molécule d'eau (B_{av}), entre deux molécules d'air sec et une molécule d'eau (C_{aav}) et entre une molécule d'air sec et deux molécules d'eau (C_{avv}).

On a

$$B = x_a^2 B_a + 2 x_a x_v B_{av} + x_v^2 B_v$$
$$C = x_a^3 C_a + 3 x_a^2 x_v C_{aav} + 3 x_a x_v^2 C_{avv} + x_v^3 C_v \, .$$

Au moyen de résultats expérimentaux et de considérations de thermodynamique statistique, on a établi (1,2) les expressions suivantes :

$$B_a = (-13{,}5110 + 0{,}24311\, t - 0{,}10846 \cdot 10^{-2} t^2 + 0{,}42504 \cdot 10^{-5} t^3 - 0{,}81851 \cdot 10^{-8} t^4)/10^6$$

$$B_{av} = (-36{,}98928 + 0{,}331705\, t - 0{,}139035 \cdot 10^{-2} t^2 + 0{,}574154 \cdot 10^{-5} t^3 - 0{,}326513 \cdot 10^{-7} t^4 + 0{,}142805 \cdot 10^{-9} t^5)/10^6$$

$$B_v = \left(33{,}97 - \frac{55\,306}{t + 273{,}16} \cdot 10^{\frac{72000}{(t+273{,}16)^2}}\right)/10^6$$

$$C_a = (1314{,}2 - 0{,}89988\, t - 0{,}30474 \cdot 10^{-2} t^2 + 0{,}42015 \cdot 10^{-4} t^3 - 0{,}40869 \cdot 10^{-6} t^4 + 0{,}43810 \cdot 10^{-8} t^5 - 0{,}20677 \cdot 10^{-8} t^6)/10^{12}$$

$$C_{aav} = (860{,}82 - 2{,}4454\, t + 0{,}94106 \cdot 10^{-2} t^2 + 0{,}14909 \cdot 10^{-4} t^3 - 0{,}59389 \cdot 10^{-6} t^4 + 0{,}30265 \cdot 10^{-8} t^5)/10^{12}$$

$$C_{avv} = (-0{,}20263 \cdot 10^6 + 0{,}52695 \cdot 10^4\, t - 0{,}74761 \cdot 10^2 t^2 + 0{,}57576\, t^3 - 0{,}18065 \cdot 10^{-2} t^4)/10^{12}$$

$$C_v = 2{,}85558 \cdot 10^6 \frac{B_v^3}{t + 273{,}16} + B_v^2 \, .$$

On obtient B_a, B_{av}, B_v en $m^3 \cdot mol^{-1}$ et C_a, C_{aav}, C_{avv}, C_v en $m^6 \cdot mol^{-2}$, t étant naturellement exprimé en degrés Celsius.

Il est ainsi possible de calculer une table des valeurs de Z en fonction de p, t et x_v mais il est préférable pour la pratique de la calculer en fonction de p, t et h (*humidité relative*). Il faut donc utiliser les expressions qui relient x_v à h, p et t.

Soit, dans l'air humide, x_{sv} la fraction molaire de vapeur d'eau saturante ; on a, par définition de h : $x_v = h \cdot x_{sv}$.

---

(1) HYLAND (R.W.) and WEXLER (A.), The second (cross) virial coefficient for moist air. *J. Res. NBS, 77A*, 1973, pp. 133-147.

(2) HYLAND (R.W.), A correlation for the second interaction virial coefficients and enhancement factors for moist air. *J. Res. NBS, 79A*, 1975, pp. 551-559.

On introduit la pression partielle effective de vapeur d'eau saturante p'_{sv} définie par

$$x_{sv} = p'_{sv}/p$$

et le facteur f qui relie cette pression effective de vapeur d'eau saturante en présence d'air à la pression de vapeur d'eau saturante p_{sv} en absence d'air :

$$p'_{sv} = f \cdot p_{sv}.$$

Pour p_{sv}, on dispose de plusieurs formules(3) pratiquement équivalentes dans le domaine de température qui nous intéresse. La plus simple est

$$p_{sv} = \exp\left(\frac{-0{,}63536311 \cdot 10^4}{T} + 0{,}3404926034 \cdot 10^2 - 0{,}19509874 \cdot 10^{-1}\,T + 0{,}12811805 \cdot 10^{-4}\,T^2\right).$$

On obtient p_{sv} en pascals ; on a, naturellement, $T = t + 273{,}15$ K.

Pour f, on a établi(4) la formule suivante :

$$f = \exp\left\{\left(3{,}53624 \cdot 10^{-4} + 2{,}93228 \cdot 10^{-5}\,t + 2{,}61474 \cdot 10^{-7}\,t^2 + 8{,}57538 \cdot 10^{-9}\,t^3\right) \times \left(1 - \frac{p_{sv}}{p}\right) + \exp\left(-10{,}7588 + 6{,}32529 \cdot 10^{-2}\,t - 2{,}53591 \cdot 10^{-4}\,t^2 + 6{,}33784 \cdot 10^{-7}\,t^3\right) \times \left(\frac{p}{p_{sv}} - 1\right)\right\}.$$

Le tableau I donne les valeurs de Z calculées au moyen de cet ensemble de formules pour p variant de 70 000 Pa à 110 000 Pa par pas de 10 000 Pa, t variant de 15 °C à 27 °C par pas de 1 °C et h variant de 0 à 1 par pas de 0,1. On a pris $R = 8{,}314\,41$ $\mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$.

La valeur du terme $\frac{p}{RT} \cdot B$ est comprise entre $-\,508 \cdot 10^{-6}$ et $-\,214 \cdot 10^{-6}$, celle du terme $\frac{p^2}{R^2T^2} \cdot (C - B^2)$ est comprise entre $-\,2 \cdot 10^{-6}$ et $+\,3 \cdot 10^{-6}$.

---

(3) WEXLER (A.), Vapor pressure formulation for water in range 0 to 100 °C. A Revision. *J. Res. NBS*, *80A*, 1976, pp. 775-785.

(4) GREENSPAN (L.), Functional equation for the enhancement factors for CO_2-free moist air, *J. Res. NBS*, *80A*, 1976, pp. 41-44.

TABLEAU I

Facteur de compressibilité de l'air humide

t (°C)	p = 70 000 Pa										
	h = 0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
15	0,999706	703	699	694	690	684	679	672	666	658	651
16	0,999713	710	706	701	696	690	684	677	670	662	653
17	0,999720	717	712	707	702	695	689	681	673	665	656
18	0,999727	723	719	713	707	700	693	685	677	667	657
19	0,999734	730	725	719	713	705	697	689	679	669	658
20	0,999741	736	731	725	718	710	702	692	682	671	659
21	0,999748	743	737	731	723	715	705	695	684	672	659
22	0,999754	749	743	736	728	719	709	698	686	672	658
23	0,999761	755	749	741	733	723	712	700	687	672	657
24	0,999767	762	755	746	737	726	715	702	687	672	655
25	0,999774	768	760	751	741	730	717	703	687	670	652
26	0,999780	773	765	756	745	733	719	704	687	668	649
27	0,999786	779	771	761	749	736	721	704	686	666	644

t (°C)	p = 80 000 Pa										
	h = 0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
15	0,999664	661	657	653	648	643	638	632	626	619	612
16	0,999672	669	665	660	655	650	644	638	631	624	616
17	0,999681	677	672	668	662	656	650	643	636	628	619
18	0,999689	685	680	675	669	663	656	648	640	632	622
19	0,999696	692	687	682	676	669	661	653	644	635	625
20	0,999704	700	694	689	682	675	666	658	648	638	627
21	0,999712	707	702	695	688	680	671	662	652	640	629
22	0,999719	714	708	702	694	685	676	666	654	642	630
23	0,999727	722	715	708	700	690	680	669	657	644	630
24	0,999734	729	722	714	705	695	684	672	659	645	629
25	0,999742	735	728	720	710	700	688	675	660	645	628
26	0,999749	742	735	726	715	704	691	677	661	645	626
27	0,999756	749	741	731	720	708	694	678	662	643	624

t (°C)	p = 90 000 Pa										
	h = 0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
15	0,999622	619	615	611	607	602	597	591	585	579	572
16	0,999632	628	624	620	615	610	604	598	592	585	578
17	0,999641	637	633	628	623	617	611	605	598	590	582
18	0,999650	646	641	636	631	625	618	611	604	595	587
19	0,999659	654	650	644	638	632	625	617	609	600	591
20	0,999667	663	658	652	646	639	631	623	614	604	594
21	0,999676	671	666	660	653	645	637	628	618	608	597
22	0,999685	680	674	667	660	652	643	633	623	611	599
23	0,999693	688	681	674	666	658	648	638	626	614	601
24	0,999701	696	689	681	673	664	653	642	630	616	602
25	0,999709	703	696	688	679	669	658	646	632	618	603
26	0,999717	711	704	695	685	674	662	649	635	619	602
27	0,999725	719	711	701	691	679	666	652	636	619	601

TABLEAU I (*suite*)

t (°C)	p = 100 000 Pa										
	h = 0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
15	0,999581	577	574	570	565	561	556	550	545	539	532
16	0,999591	587	584	579	575	570	564	558	552	546	539
17	0,999601	597	593	589	584	578	572	566	560	552	545
18	0,999611	607	603	598	592	587	580	574	566	559	551
19	0,999621	617	612	607	601	595	588	581	573	565	556
20	0,999631	626	621	616	609	603	595	588	579	570	560
21	0,999640	636	630	624	618	610	602	594	585	575	565
22	0,999650	645	639	633	626	618	609	600	590	580	568
23	0,999659	654	648	641	633	625	616	606	595	584	571
24	0,999668	663	656	649	641	632	622	611	599	587	574
25	0,999677	671	664	657	648	638	628	616	603	590	575
26	0,999686	680	673	664	655	644	633	620	607	592	577
27	0,999695	688	681	672	662	650	638	624	610	594	577

t (°C)	p = 110 000 Pa										
	h = 0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
15	0,999539	536	532	528	524	519	515	509	504	498	492
16	0,999550	547	543	539	534	529	524	519	513	506	500
17	0,999562	558	554	549	544	539	533	527	521	514	507
18	0,999573	569	564	559	554	548	542	536	529	522	514
19	0,999583	579	574	569	564	558	551	544	537	529	520
20	0,999594	590	585	579	573	567	560	552	544	535	526
21	0,999605	600	595	589	582	575	568	560	551	542	532
22	0,999615	610	604	598	591	584	576	567	557	547	536
23	0,999625	620	614	607	600	592	583	574	563	552	541
24	0,999635	630	623	616	608	600	590	580	569	557	544
25	0,999645	639	633	625	616	607	597	586	574	561	548
26	0,999655	649	642	634	624	614	603	592	579	565	550
27	0,999665	658	651	642	632	621	610	597	583	568	552

III.- Établissement d'une formule simple

Si l'on préfère calculer Z plutôt que consulter une table et faire les interpolations nécessaires, on peut éventuellement utiliser les formules du paragraphe II. Mais ces formules comportent environ 35 coefficients numériques, de sorte que leur emploi est malaisé si l'on ne dispose que de moyens de calcul modestes (calculateurs de poche par exemple). Il est donc souhaitable de chercher à représenter Z par une formule explicite, aussi simple que possible, mais cependant suffisamment exacte, dans tout le domaine choisi (celui du tableau I).

A priori, Z doit s'exprimer plus simplement en fonction de p, t et x_v qu'en fonction de p, t et h.

On remarque que les coefficients B_a, B_{av}, B_v, C_a, C_{aav}, C_{avv} et C_v ne sont fonctions que de t. D'autre part, $x_a = 1 - x_v$; on a donc

$$B = f_1(t) + g_1(t)\cdot x_v + h_1(t)\cdot x_v^2$$
$$C - B^2 = f_2(t) + g_2(t)\cdot x_v + h_2(t)\cdot x_v^2 + k_2(t)\cdot x_v^3 + \ell_2(t)\cdot x_v^4 .$$

On cherche des approximations polynomiales aussi simples que possible pour les fonctions de t qui figurent dans les expressions ci-dessus ; t varie de 15 °C à 27 °C et x_v varie de 0 à une borne supérieure qui est obtenue pour t égale à sa borne supérieure (27 °C) et p égale à sa borne inférieure (70 000 Pa) ; c'est $x_{v.max} = 0{,}051\ 12$.

On commence par constituer une table suffisamment dense des valeurs de B et $C - B^2$ pour le domaine de variation de t et x_v. On prend p = 70 000 Pa, t variant de 15 °C à 27 °C par pas de 1 °C (13 valeurs) et, pour chaque température, les valeurs de x_v correspondant à h variant de 0 à 1 par pas de 0,2 (6 valeurs).

1. Recherche d'une expression simple pour la fonction $B(t, x_v)$

Pour $x_v = 0$, $B(t, x_v)$ se réduit à

$$B(t,0) \equiv f_1(t) .$$

On constate que la représentation de $f_1(t)$ par un polynôme du premier degré conduit à des écarts proches de 1×10^{-6} sur le terme $\frac{p}{RT}\cdot B$. En revanche, sa représentation par un polynôme du second degré ne conduit qu'à des écarts d'environ 1×10^{-8}. Par la méthode des moindres carrés[5], on trouve

$$f_1(t) = -1{,}34790 \cdot 10^{-5} + 2{,}38242 \cdot 10^{-7}\, t - 8{,}3990 \cdot 10^{-10}\, t^2 .$$

Pour $t = t_0$, $B(t, x_v)$ s'écrit

$$B(t_0, x_v) = f_1(t_0) + g_1(t_0)\cdot x_v + h_1(t_0)\cdot x_v^2 ,$$

soit

$$\frac{B(t_0, x_v) - B(t_0, 0)}{x_v} = g_1(t_0) + h_1(t_0)\cdot x_v .$$

Si on fait l'hypothèse que les fonctions $g_1(t)$ et $h_1(t)$ peuvent être – comme $f_1(t)$ – représentées par des polynômes du second degré

$$g_1(t) = a_1 + b_1 t + c_1 t^2 ,$$
$$h_1(t) = a_1' + b_1' t + c_1' t^2 ,$$

on voit qu'il suffit de donner à t_0 trois valeurs différentes (par exemple 17 °C, 21 °C et 25 °C) pour disposer des équations nécessaires à la détermination des constantes a_1, b_1, c_1, a_1', b_1' et c_1'.

---

(5) En annexe, on donne le principe de l'ajustement des paramètres d'une fonction de forme quelconque, par la méthode des moindres carrés.

La méthode des moindres carrés donne (avec des écarts résiduels pratiquement nuls d'ailleurs)

$$\begin{aligned}
g_1(17°C) &= a_1 + 17\,b_1 + 289\,c_1 = -4{,}40975\cdot 10^{-5}\\
g_1(21°C) &= a_1 + 21\,b_1 + 441\,c_1 = -4{,}34825\cdot 10^{-5}\\
g_1(25°C) &= a_1 + 25\,b_1 + 625\,c_1 = -4{,}28750\cdot 10^{-5}\\
h_1(17°C) &= a'_1 + 17\,b'_1 + 289\,c'_1 = -1{,}27820\cdot 10^{-3}\\
h_1(21°C) &= a'_1 + 21\,b'_1 + 441\,c'_1 = -1{,}19095\cdot 10^{-3}\\
h_1(25°C) &= a'_1 + 25\,b'_1 + 625\,c'_1 = -1{,}11248\cdot 10^{-3}\ .
\end{aligned}$$

La résolution donne

$$\begin{aligned}
a_1 &= -4{,}6795\cdot 10^{-5} & b_1 &= 1{,}6266\cdot 10^{-7} & c_1 &= -2{,}35\cdot 10^{-10}\\
a'_1 &= -1{,}74691\cdot 10^{-3} & b'_1 &= 3{,}2233\cdot 10^{-5} & c'_1 &= -2{,}7425\cdot 10^{-7}\ .
\end{aligned}$$

La fonction ainsi déterminée constitue une représentation de B qui conduit à un écart maximal de $0{,}04\cdot 10^{-6}$ sur le terme $\frac{p}{RT}\cdot B$.

On peut améliorer le résultat en soumettant les 6 paramètres que l'on vient de trouver à un ajustement(5) tenant compte globalement des 13 x 6 = 78 valeurs de la table. L'écart maximal est ramené à $0{,}02 \times 10^{-6}$ et on obtient la représentation

$$\begin{aligned}
B(t,x_v) = {} & -1{,}34790\cdot 10^{-5} + 2{,}38242\cdot 10^{-7}t - 8{,}3990\cdot 10^{-10}t^2\\
& + (-4{,}7364\cdot 10^{-5} + 2{,}1574\cdot 10^{-7}t - 1{,}437\cdot 10^{-9}t^2)\cdot x_v\\
& + (-1{,}72253\cdot 10^{-3} + 2{,}9960\cdot 10^{-5}t - 2{,}225\cdot 10^{-7}t^2)\cdot x_v^2\ .
\end{aligned}$$

2. Recherche d'une expression simple pour la fonction $C(t,x_v)-B^2(t,x_v)$

Pour $x_v = 0$, $C(t,x_v) - B^2(t,x_v)$ se réduit à

$$C(t,0) - B^2(t,0) \equiv f_2(t)\,.$$

La représentation de $f_2(t)$ par un polynôme du premier degré conduit à des écarts inférieurs à 1×10^{-8} sur le terme $\frac{p^2}{R^2T^2}\cdot(C - B^2)$.

Par la méthode des moindres carrés, on trouve

$$f_2(t) = 1{,}1625\cdot 10^{-9} + 2{,}5625\cdot 10^{-12}t\ .$$

Pour $t = t_0$, $C - B^2$ s'écrit

$$C(t_0,x_v) - B^2(t_0,x_v) = f_2(t_0) + g_2(t_0)\cdot x_v + h_2(t_0)\cdot x_v^2 + k_2(t_0)\cdot x_v^3 + l_2(t_0)\cdot x_v^4\ ,$$

soit

$$\frac{C(t_0,x_v)-B^2(t_0,x_v)-C(t_0,0)+B^2(t_0,0)}{x_v} = g_2(t_0) + h_2(t_0)\cdot x_v + k_2(t_0)\cdot x_v^2 + l_2(t_0)\cdot x_v^3\ .$$

Si on fait l'hypothèse que les fonctions $g_2(t)$, $h_2(t)$, $k_2(t)$ et $l_2(t)$ peuvent être — comme $f_2(t)$ — représentées par des polynômes du premier degré

$$g_2(t) = a_2 + b_2 t \qquad k_2(t) = a''_2 + b''_2 t$$
$$h_2(t) = a'_2 + b'_2 t \qquad l_2(t) = a'''_2 + b'''_2 t \quad ,$$

on voit qu'il suffit de donner à t_0 deux valeurs différentes, par exemple 17 °C et 25 °C, pour disposer des équations nécessaires à la détermination des constantes a_2, b_2, a'_2, ...b'''_2 ..
En fait, pour ces deux températures, on peut imposer $l_2(t_0) = 0$.
La méthode des moindres carrés donne alors, avec des écarts inférieurs à 1 x 10^{-8} sur le terme $\frac{p^2}{R^2T^2}\cdot(C - B^2)$,

$$\begin{aligned}
g_2(17°C) &= a_2 + 17\,b_2 &&= -2{,}71250 \cdot 10^{-9}\\
g_2(25°C) &= a_2 + 25\,b_2 &&= -1{,}68125 \cdot 10^{-9}\\
h_2(17°C) &= a'_2 + 17\,b'_2 &&= -3{,}8956 \cdot 10^{-7}\\
h_2(25°C) &= a'_2 + 25\,b'_2 &&= -3{,}8519 \cdot 10^{-7}\\
k_2(17°C) &= a''_2 + 17\,b''_2 &&= -2{,}1919 \cdot 10^{-5}\\
k_2(25°C) &= a''_2 + 25\,b''_2 &&= -1{,}2966 \cdot 10^{-5}\ .
\end{aligned}$$

La résolution donne

$$\begin{aligned}
a_2 &= -4{,}9039 \cdot 10^{-9} & b_2 &= 1{,}289 \cdot 10^{-10}\\
a'_2 &= -3{,}989 \cdot 10^{-7} & b'_2 &= 5{,}469 \cdot 10^{-10}\\
a''_2 &= -4{,}094 \cdot 10^{-5} & b''_2 &= 1{,}119 \cdot 10^{-6}\\
a'''_2 &= 0 & b'''_2 &= 0\ .
\end{aligned}$$

La fonction ainsi déterminée constitue une représentation de $C - B^2$ qui conduit à un écart maximal sur le terme $\frac{p^2}{R^2T^2}\cdot(C - B^2)$ de $0{,}08\cdot 10^{-6}$.

On peut améliorer le résultat en soumettant les 8 paramètres (les 2 constantes de la fonction $f_2(t)$ et les 6 que l'on vient de trouver) à un ajustement tenant compte globalement des 78 valeurs de la table. L'écart maximal est ramené à 0,02 x 10^{-6} et on obtient la représentation

$$\begin{aligned}
C(t,x_v) - B^2(t,x_v) = {} & 1{,}159 \cdot 10^{-9} + 2{,}69 \cdot 10^{-12}\,t\\
& + (\ 1{,}89 \cdot 10^{-9} - 1{,}48 \cdot 10^{-10}\,t\,)\cdot x_v\\
& + (-1{,}176 \cdot 10^{-6} + 3{,}244 \cdot 10^{-8}\,t\,)\cdot x_v^2\\
& + (-2{,}051 \cdot 10^{-5} + 2{,}852 \cdot 10^{-7}\,t\,)\cdot x_v^3\ .
\end{aligned}$$

3. Expression de Z et réduction du nombre des termes

La représentation de Z au moyen des représentations de B et $C - B^2$ données ci-dessus, par la formule $Z = 1 + \frac{p}{RT}\cdot B + \frac{p^2}{R^2T^2}\cdot(C - B^2)$ conduit à un écart maximal de $0{,}03\cdot 10^{-6}$; elle utilise 17 coefficients numériques.

On peut essayer de réduire le nombre des termes.

a. Dans l'expression de B, on impose $c_1 = c'_1 = 0$. L'ajustement des 4 paramètres a_1, b_1, a'_1 et b'_1, en tenant compte globalement des 78 valeurs de la table, conduit à un écart maximal de $0{,}18\cdot 10^{-6}$

sur le terme $\frac{p}{RT} \cdot B$ et fournit la représentation

$$\begin{aligned} B(t, x_v) = \; & -1{,}34790 \cdot 10^{-5} + 2{,}3824 \cdot 10^{-7} t - 8{,}399 \cdot 10^{-10} t^2 \\ & + (-4{,}792 \cdot 10^{-5} + 2{,}060 \cdot 10^{-7} t) \cdot x_v \\ & + (-1{,}5725 \cdot 10^{-3} + 1{,}826 \cdot 10^{-5} t) \cdot x_v^2 \; . \end{aligned}$$

b. Dans l'expression de $C - B^2$, on constate que si on tolère des écarts du même ordre de grandeur, on peut remplacer la fonction $f_2(t)$ par une constante et imposer la valeur 0 à toutes les autres constantes sauf une. La meilleure solution est de conserver la constante a_2'. L'ajustement des deux constantes conservées, en tenant compte globalement des 78 valeurs de la table conduit à un écart maximal de $0{,}38 \cdot 10^{-6}$ sur le terme $\frac{p^2}{R^2 T^2} \cdot (C - B^2)$ et fournit la représentation

$$C(t, x_v) - B^2(t, x_v) = 1{,}24 \cdot 10^{-9} - 9{,}85 \cdot 10^{-7} \cdot x_v^2 \; .$$

c. Expression finale de Z

La représentation de Z au moyen de ces deux dernières représentations de B et $C - B^2$ conduit à un écart maximal de $0{,}28 \cdot 10^{-6}$, grâce à une compensation partielle des écarts dus au terme $\frac{p}{RT} \cdot B$ et au terme $\frac{p^2}{R^2 T^2} \cdot (C - B^2)$.

On peut encore tenter une simplification en supprimant complètement ce dernier terme et en retouchant les coefficients restants. Mais, du fait que l'on compense la suppression d'un terme en p^2 par des corrections apportées au terme en p, l'ajustement doit porter sur l'ensemble du domaine de variation de p. Un ajustement par la méthode des moindres carrés des 7 paramètres restants et tenant compte globalement de 390 valeurs de Z (calculées pour p = 70 000 Pa à 110 000 Pa par pas de 10 000 Pa, t = 15 °C à 27 °C par pas de 1 °C, h = 0 à 1 par pas de 0,2) conduit à un écart maximal de $0{,}47 \cdot 10^{-6}$ sur Z et fournit la représentation

$$\boxed{Z = 1 + \frac{p}{RT} \left\{ \begin{aligned} & -1{,}34617 \cdot 10^{-5} + 2{,}4140 \cdot 10^{-7} t - 9{,}203 \cdot 10^{-10} t^2 \\ & + (-4{,}725 \cdot 10^{-5} + 1{,}918 \cdot 10^{-7} t) \cdot x_v \\ & + (-1{,}6736 \cdot 10^{-3} + 2{,}062 \cdot 10^{-5} t) \cdot x_v^2 \end{aligned} \right\} .}$$

Une table calculée avec six décimales au moyen de cette formule diffère au maximum de 1 unité de la dernière décimale d'une table analogue calculée avec les formules complètes du paragraphe II, même si l'on adopte pour R une valeur légèrement différente de celle qui a été utilisée ici.

Annexe

Ajustement, par la méthode des moindres carrés, des paramètres d'une fonction quelconque

Il s'agit de déterminer les *p paramètres* a, b, c, ... d'une fonction f des *variables* x, y, ... destinée à représenter *au mieux* (au sens de la méthode des moindres carrés), en fonction des valeurs de ces variables, un ensemble de n valeurs z (valeurs expérimentales ou valeurs théoriques). Naturellement, la *forme* de la fonction est supposée connue.

La condition à réaliser consiste à rendre minimale la somme

$$\sum_{i=1}^{n} \left[z_i - f(x_i, y_i, \ldots, a, b, c, \ldots) \right]^2 .$$

On écrit que les dérivées partielles de cette expression par rapport aux p paramètres sont nulles. On obtient un système de p équations dont les inconnues sont les p paramètres.

Ainsi, en dérivant par rapport à a, on obtient

(1) $$\sum_{i=1}^{n} \left[\left\{ z_i - f(x_i, y_i, \ldots, a, b, c, \ldots) \right\} \cdot \frac{\partial f}{\partial a}(x_i, y_i, \ldots, a, b, c, \ldots) \right] = 0 .$$

Nous supposons maintenant que nous disposons d'un ensemble de *valeurs initiales* a_0, b_0, c_0, ... des paramètres. Si cet ensemble est suffisamment voisin de l'ensemble solution du système de p équations, et si nous désignons par $f_0(i)$, $\alpha_0(i)$, $\beta_0(i)$, $\gamma_0(i)$, ... les valeurs de la fonction et de ses dérivées partielles par rapport à a, b, c, ..., calculées pour les valeurs x_i, y_i, ... des variables et les valeurs a_0, b_0, c_0, ... des paramètres, nous pouvons écrire

(2) $$f(x_i, y_i, \ldots, a, b, c, \ldots) = f_0(i) + \alpha_0(i) \cdot (a - a_0) + \beta_0(i) \cdot (b - b_0) + \gamma_0(i) \cdot (c - c_0) + \ldots$$

(3) $$\frac{\partial f}{\partial a}(x_i, y_i, \ldots, a, b, c, \ldots) = \alpha_0(i)$$

et les relations analogues pour les autres dérivées partielles.

En posant encore $\Delta a = a - a_0$, $\Delta b = b - b_0$, $\Delta c = c - c_0$, ..., l'équation (1) s'écrit

$$\sum_{i=1}^{n} \left[\left\{ z_i - f_0(i) - \alpha_0(i) \cdot \Delta a - \beta_0(i) \cdot \Delta b - \gamma_0(i) \cdot \Delta c - \ldots \right\} \cdot \alpha_0(i) \right] = 0$$

ou

$$\Delta a \cdot \sum_{i=1}^{n} \alpha_0^2(i) + \Delta b \cdot \sum_{i=1}^{n} \{\alpha_0(i) \cdot \beta_0(i)\} + \Delta c \cdot \sum_{i=1}^{n} \{\alpha_0(i) \cdot \gamma_0(i)\} + \dots$$
$$= \sum_{i=1}^{n} \{(z_i - f_0(i)) \cdot \alpha_0(i)\}.$$

On obtient donc un système de p équations linéaires dont les p inconnues sont les *corrections* à appliquer aux valeurs initiales des paramètres. Naturellement, les valeurs corrigées peuvent jouer le rôle de valeurs initiales pour une nouvelle approximation jusqu'à ce que les p nouvelles corrections trouvées soient nulles.

La méthode, qui s'applique quelle que soit la forme de la fonction f, se simplifie si la fonction f dépend *linéairement* des paramètres. Dans ce cas, les équations (2) et (3) sont rigoureuses quelles que soient les différences $a-a_0$, $b-b_0$, $c-c_0$, ... ; pour chaque paramètre, on peut prendre la valeur 0 comme valeur initiale, et sa valeur ajustée est obtenue en une seule itération.

P. Carré

20 mars 1978

Complément

Si, au lieu d'ajuster seulement les 4 paramètres a_1, b_1, a'_1, b'_1, comme cela est expliqué en III.3.a, on ajuste les 7 paramètres qui interviennent dans l'expression de B, on obtient :

$$\begin{aligned} B(t, x_v) = & \quad - 1{,}35129 \cdot 10^{-5} + 2{,}4182 \cdot 10^{-7}\, t - 9{,}297 \cdot 10^{-10}\, t^2 \\ & + (- 4{,}805 \cdot 10^{-5} + 2{,}104 \cdot 10^{-7}\, t) \cdot x_v \\ & + (- 1{,}5772 \cdot 10^{-3} + 1{,}847 \cdot 10^{-5}\, t) \cdot x_v^2 \ . \end{aligned}$$

La représentation de cette grandeur est améliorée. Sa contribution maximale à l'écart sur Z passe de 0,18 . 10^{-6} à 0,10 . 10^{-6}) ; mais, en raison d'une moins bonne compensation des écarts dus au terme $\frac{p}{RT} . B$ et au terme $\frac{p^2}{R^2T^2} . (C - B^2)$, l'écart maximal sur Z passe de 0,28 . 10^{-6} à 0,32 . 10^{-6}.

Si on fait un ajustement des 9 paramètres (les 7 paramètres qui interviennent dans l'expression de B et les 2 paramètres qui interviennent dans celle de $C - B^2$) tenant compte globalement des 390 valeurs de Z, on obtient

$$\boxed{\begin{aligned} Z = 1 & + \frac{p}{RT} \Big\{ - 1{,}35017 \cdot 10^{-5} + 2{,}4059 \cdot 10^{-7}\, t - 8{,}975 \cdot 10^{-10}\, t^2 \\ & \qquad + (- 4{,}785 \cdot 10^{-5} + 2{,}130 \cdot 10^{-7}\, t) \cdot x_v \\ & \qquad + (- 1{,}6025 \cdot 10^{-3} + 1{,}893 \cdot 10^{-5}\, t) \cdot x_v^2 \Big\} \\ & + \frac{p^2}{R^2T^2} \Big\{ 1{,}20 \cdot 10^{-9} - 6{,}94 \cdot 10^{-7}\, x_v^2 \Big\} \end{aligned}}$$

Cette formule, qui conduit à un écart maximal de 0,16 . 10^{-6}, pourrait être adoptée si celle de la page 9 est jugée insuffisamment précise.

28 avril 1978.

Second complément

Au cours de la préparation du rapport du Groupe de travail 1 constitué lors de la réunion internationale concernant les masses, tenue au BIPM les 23 et 24 novembre 1976, il a été décidé de porter à 60 000 Pa la limite inférieure du domaine de variation de la pression p. Le tableau I (pp. 4 et 5), qui donne les valeurs de Z en fonction de p, t et h doit être complété ainsi

t (°C)	p = 60 000 Pa										
	h = 0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
15	0,999748	745	741	736	731	725	719	712	705	697	689
16	0,999754	750	746	741	736	730	723	716	708	699	690
17	0,999760	756	752	746	741	734	727	719	710	701	691
18	0,999766	762	757	752	745	738	730	721	712	702	691
19	0,999772	768	763	756	750	742	733	724	713	702	690
20	0,999778	773	768	761	754	745	736	726	715	702	689
21	0,999784	779	773	766	758	749	739	727	715	702	688
22	0,999789	784	778	770	762	752	741	729	715	701	685
23	0,999795	789	783	774	765	755	743	729	715	699	682
24	0,999800	795	787	779	769	757	744	730	714	697	678
25	0,999806	800	792	783	772	759	745	730	713	694	674
26	0,999811	805	796	786	775	761	746	729	710	690	668
27	0,999817	810	801	790	777	763	746	728	708	685	661

Les formules simplifiées permettant de calculer Z et établies précédemment doivent naturellement être retouchées.

Un ajustement par la méthode des moindres carrés, portant sur 7 paramètres et tenant compte globalement de 468 valeurs de Z (calculées pour p = 60 000 Pa à 110 000 Pa par pas de 10 000 Pa, t = 15 °C à 27 °C par pas de 1 °C, h = 0 à 1 par pas de 0,2), conduit à un écart maximal sur Z de $0{,}51 \cdot 10^{-6}$ et à remplacer la formule de la page 9 par

$$\boxed{Z = 1 + \frac{p}{RT}\left\{ -1{,}34678 \cdot 10^{-5} + 2{,}4192 \cdot 10^{-7}\,t - 9{,}327 \cdot 10^{-10}\,t^2 + \left(-4{,}723 \cdot 10^{-5} + 1{,}881 \cdot 10^{-7}\,t\right) \cdot x_v + \left(-1{,}6742 \cdot 10^{-3} + 2{,}077 \cdot 10^{-5}\,t\right) \cdot x_v^2 \right\} .}$$

Un ajustement analogue, portant sur 9 paramètres et tenant compte des mêmes valeurs de Z, conduit à un écart maximal sur Z de $0{,}20 \cdot 10^{-6}$ et à remplacer la formule de la page 12 par

$$\boxed{Z = 1 + \frac{p}{RT}\left\{ -1{,}35042 \cdot 10^{-5} + 2{,}4086 \cdot 10^{-7}\,t - 9{,}046 \cdot 10^{-10}\,t^2 + \left(-4{,}787 \cdot 10^{-5} + 2{,}153 \cdot 10^{-7}\,t\right) \cdot x_v + \left(-1{,}6044 \cdot 10^{-3} + 1{,}900 \cdot 10^{-5}\,t\right) \cdot x_v^2 \right\} + \frac{p^2}{R^2 T^2}\left\{ 1{,}20 \cdot 10^{-9} - 7{,}15 \cdot 10^{-7}\,x_v^2 \right\} .}$$

Enfin, en remplaçant R par sa valeur actuellement admise $R = 8{,}314\ 41\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$, on obtient

$$\boxed{\begin{aligned} Z = 1 - \frac{p}{T} \Big\{ & 1{,}624\,19 \cdot 10^{-6} - 2{,}8969 \cdot 10^{-8}\, t + 1{,}0880 \cdot 10^{-10}\, t^2 \\ & + (5{,}757 \cdot 10^{-6} - 2{,}589 \cdot 10^{-8}\, t) \cdot x_v \\ & + (1{,}9297 \cdot 10^{-4} - 2{,}285 \cdot 10^{-6}\, t) \cdot x_v^2 \Big\} \\ + \frac{p^2}{T^2} \Big\{ & 1{,}73 \cdot 10^{-11} - 1{,}034 \cdot 10^{-8}\, x_v^2 \Big\} . \end{aligned}}$$

C'est cette formule qui a été incluse dans le premier projet de rapport du Groupe de travail 1 (12 juillet 1978).

19 juillet 1978