(tirage de décembre 1981)

# BUREAU INTERNATIONAL DES POIDS ET MESURES



FORMULE POUR LA DÉTERMINATION
DE LA MASSE VOLUMIQUE DE L'AIR HUMIDE
(1981)

octobre 1981

PAVILLON DE BRETEUIL F-92310 SEVRES France

# FORMULE POUR LA DÉTERMINATION DE LA MASSE VOLUMIQUE DE L'AIR HUMIDE (1981)

#### **AVERTISSEMENT**

Le présent document a été préparé par le Groupe de travail l constitué au cours de la réunion internationale concernant les masses, tenue au BIPM les 23 et 24 novembre 1976 [1]. Les membres de ce Groupe de travail étaient MM. P. Riéty (Institut National de Métrologie, Paris), F.E. Jones (National Bureau of Standards, Washington), P. Carré (Bureau International des Poids et Mesures, Sèvres) auxquels a été adjoint Mr M. Kochsiek (Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Braunschweig).

Le Groupe de travail s'est fixé pour objectif d'assurer l'unification des méthodes utilisées par les divers laboratoires pour la détermination de la masse volumique de l'air humide, grandeur qui intervient directement dans la correction dite de "poussée de l'air" lors de la comparaison dans l'air de deux étalons de masse de volumes différents.

Ce document, qui comporte une formule pour le calcul de la masse volumique de l'air humide ainsi que des tableaux et formules auxiliaires pour l'application de cette formule, a été approuvé par le Comité Consultatif pour la Masse et les grandeurs apparentées (CCM) (lère session, juin 1981) puis par le Comité International des Poids et Mesures (70° session, octobre 1981).

Quelques modifications rédactionnelles ont été apportées à la version initiale de ce document (Rapport BIPM-79/10). Elles résultent des commentaires de divers laboratoires et des discussions qui ont eu lieu au CCM. Elles ne modifient en rien les valeurs numériques.

Pour sa part, le BIPM a mis en application dès octobre 1979 la formule proposée.

# FORMULE POUR LA DÉTERMINATION DE LA MASSE VOLUMIQUE DE L'AIR HUMIDE (1981)

#### INTRODUCTION

Lors de la comparaison par pesée dans l'air d'une masse  $m_2$  à une masse  $m_1$ , on détermine en fait, en raison de la poussée d'Archimède, la différence  $\Delta$ 'm entre les grandeurs  $m_2$  -  $\rho V_2$  et  $m_1$  -  $\rho V_1$ , où  $V_1$  et  $V_2$  représentent les volumes des corps de masses  $m_1$  et  $m_2$ , et  $\rho$  la masse volumique de l'air dans les conditions de la pesée. L'écart réel  $\Delta m$  entre les masses  $m_2$  et  $m_1$  est donné par

$$\Delta m = m_2 - m_1 = \Delta' m + \rho (V_2 - V_1). \tag{1}$$

Le terme  $\rho$  ( $V_2$  -  $V_1$ ) est appelé "correction de poussée de l'air".

Pour les pesées de grande exactitude, il est impératif de déterminer la masse volumique de l'air avec la plus grande exactitude possible, particulièrement si les masses volumiques des corps de masses  $m_1$  et  $m_2$  sont très différentes. C'est ainsi que si l'on compare deux étalons de masse, de valeurs nominales l kg, l'un en acier inoxydable, l'autre en platine iridié, une erreur  $\delta\rho$  sur  $\rho$  entraîne sur la masse  $m_2$  de l'étalon en acier inoxydable une erreur

$$\delta m_2 \approx 0.8 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \times \delta \rho \tag{2}$$

soit une erreur de l'ordre de 10  $\mu g$  pour une erreur relative sur  $\rho\,$  de 10  $^{-4}.$ 

Le but de ce document est de fournir les éléments nécessaires au calcul de la masse volumique de l'air, en tenant compte de données récentes concernant ses propriétés thermodynamiques, afin que les différents laboratoires concernés par les pesées de grande précision puissent déterminer de façon uniforme et dans les meilleures conditions possibles la correction de poussée de l'air en fonction des conditions expérimentales de leurs pesées.

Des informations complémentaires pourront être trouvées dans les références [2 à 4] qui ont servi de base à l'élaboration de ce document, ainsi que dans les différents articles cités dans la bibliographie.

#### 1.- PRINCIPE DE BASE

En général, la masse volumique de l'air ne se détermine pas directement mais se calcule par l'application d'une formule en tenant compte des conditions expérimentales.

Prenons un volume V de gaz, à la pression p et à la température T. Soit n la quantité de matière contenue dans V. Si l'on considère tout d'abord le gaz comme parfait, on a la relation

$$pV = nRT (3)$$

où R est la constante molaire des gaz.

Pour un gaz réel, il faut tenir compte de son facteur de compressibilité  $\mathbb{Z}$ . On a alors

$$pV = nZRT. (4)$$

Si l'on désigne par m la masse du gaz et par M sa masse molaire, sa masse volumique  $\rho$  est donnée par

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{nM}{V} \tag{5}$$

soit

$$\rho = \frac{pM}{ZRT} .$$
(6)

On peut appliquer cette relation à l'air humide qui comporte une fraction molaire  $x_{_{\rm V}}$  de vapeur d'eau, de masse molaire  $M_{_{\rm V}}$ , et une fraction molaire (1 -  $x_{_{\rm V}}$ ) d'air sec, de masse molaire  $M_{_{\rm A}}$ ; on a dans ces conditions

$$M = (1 - x_{v}) M_{a} + x_{v} M_{v} = M_{a} - x_{v} (M_{a} - M_{v})$$
(7)

soit

$$M = M_{a} \left[ 1 - x_{v} \left( 1 - \frac{M_{v}}{M_{a}} \right) \right]$$
 (8)

d'où

$$\rho = \frac{pM_{a}}{ZRT} \left[ 1 - x_{v} \left( 1 - \frac{M_{v}}{M_{a}} \right) \right]$$
(9)

C'est l'expression (9) qui sert de base au calcul de la masse volumique de l'air humide.

#### 2.- SPÉCIFICATION DES PARAMÈTRES DE LA FORMULE (9)

L'expression (9) fait intervenir un certain nombre de paramètres, dont certains sont considérés comme des constantes et peuvent être introduits une fois pour toutes dans la formule, et dont les autres doivent être déterminés lors de chaque pesée en fonction des conditions expérimentales.

#### 2.1.- Constante molaire des gaz

R est une constante universelle. Bien que des études soient actuellement en cours pour une nouvelle détermination [7,8] et dans l'attente d'une confirmation des résultats de ces mesures, on adopte la valeur admise habituellement [9]

$$R = 8,314 \ 41 \ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$
 (10)

#### 2.2.- Masse molaire de l'air sec

La masse molaire de <u>l'air sec</u> est une masse molaire moyenne qui se calcule en tenant compte des masses molaires de ses différents constituants et de leurs fractions molaires respectives (en négligeant toutefois ceux qui n'existent qu'à l'état de traces). L'expérience montre que la composition de

l'air sec n'est pas rigoureusement constante [10 à 16]. On peut néanmoins considérer qu'en première approximation cette composition est celle de l'air sec de référence dont les caractéristiques sont données dans le tableau I. Ces caractéristiques sont conformes à celles de la référence [17] sauf en ce qui concerne la fraction molaire de l'argon, qui a été prise égale à 0,009 17 pour tenir compte des mesures plus récentes [18,19] que celles utilisées dans [17]. De plus, la fraction molaire du dioxyde de carbone (CO2) a été prise égale à 4 x 10<sup>-4</sup>, pour se rapprocher des valeurs réelles mesurées en laboratoire [2,3]. On a admis, suivant les hypothèses de Kroch - cité par Paneth [14] - et Glueckauf [15], que cette augmentation locale de concentration en CO2 était compensée par une diminution corrélative de la concentration en oxygène, la somme des fractions molaires de ces deux gaz restant constante. Par ailleurs, certaines valeurs de la référence [17] ont été arrondies, en ne conservant qu'un nombre de chiffres suffisant pour les besoins du calcul de la masse molaire  $M_{\rm a}$ . Néanmoins, dans les calculs intermédiaires (contribution de chaque constituant) on a conservé certaines décimales non significatives.

On trouve ainsi, avec les données du tableau I

$$M_{\rm a} = \frac{\sum x_i M_i}{\sum x_i} = 28,963 \ 5 \ \text{x} \ 10^{-3} \ \text{kg/mol}$$
 (11)

Lorsqu'on a la possibilité de mesurer la concentration en  ${\rm CO}_2$  de l'air effectivement utilisé lors de la pesée, on peut obtenir une valeur plus exacte de la masse molaire de l'air sec en tenant compte de la fraction molaire  $x_{\rm CO}_2$  du dioxyde de carbone, selon la formule

$$M_{\rm a} = \left[28,963\ 5 + 12,011\ (x_{\rm CO_2} - 0,000\ 4)\right] \times 10^{-3}\ {\rm kg/mol.}$$
 (12)

## 2.3.- Masse molaire de l'eau

Si l'on adopte pour  $M_{a}$  la valeur donnée en (11), et en prenant

$$M_{\rm y} = 18,015 \times 10^{-3} \text{ kg/mol}$$
 (13)

on trouve

$$1 - \frac{M_{\rm v}}{M_{\rm a}} = 0,378 \ 0. \tag{14}$$

En tenant compte des valeurs de  $\it R$ , de  $\it M_a$  et de  $(1-\it M_V/\it M_a)$  indiquées ci-dessus en 2.1, 2.2 et 2.3, on trouve pour la masse volumique  $\rho$  de l'air humide les expressions suivantes

$$\rho = 3,483 \ 53 \times 10^{-3} \ \text{kg·K·J}^{-1} \times \frac{p}{ZT} \ (1-0,378 \ 0 \ x_{\text{v}})$$
 (15)

ou encore, si l'on connaît la fraction molaire  $x_{\mathrm{CO}_2}$  du dioxyde de carbone

$$\rho = \left[3,483 \ 53+1,44 \left(x_{CO_2} - 0,000 \ 4\right)\right] \times 10^{-3} \text{kg} \cdot \text{K} \cdot \text{J}^{-1} \times \frac{p}{ZT} \left(1-0,378 \ 0 \ x_{\text{V}}\right)$$
(16)

# 2.4.- Humidité [6]

La fraction molaire  $x_{_{\bf V}}$  ne se mesure pas directement mais se détermine à partir de l'humidité relative h ou de la température  $t_{_{\bf Y}}$  du point de rosée.

2.4.1.- L'humidité relative est définie comme le rapport de la fraction molaire  $x_{_{\mbox{\scriptsize V}}}$  de la vapeur d'eau dans l'air humide à la fraction molaire  $x_{_{\mbox{\scriptsize SV}}}$  de la vapeur d'eau dans l'air humide saturé à la même température et à la même pression :

$$h = \frac{x_{V}}{x_{SV}} . {17}$$

Par ailleurs,  $x_{\rm SV}$  se calcule en fonction de la pression de vapeur saturante  $p_{\rm SV}(t)$  correspondant à la même température t. Mais, compte tenu du fait que l'air humide ne se comporte pas comme un gaz parfait, il y a lieu d'introduire un facteur correctif f, appelé "facteur d'augmentation", qui dépend de la température et de la pression ; on a alors

$$x_{SV} = f(p,t) \cdot \frac{p_{SV}(t)}{p}$$
 (18)

ce qui donne

$$x_{\mathbf{v}} = h \cdot f(p, t) \cdot \frac{p_{\mathbf{s}\mathbf{v}}(t)}{p} \tag{19}$$

2.4.2.- Dans le cas où  $x_{_{\mbox{\scriptsize V}}}$  est déterminée au moyen d'un hygromètre à point de rosée, on a

$$x_{\mathbf{v}} = x_{\mathbf{S}\mathbf{v}}(p, t_{\mathbf{r}}) \tag{20}$$

c'est-à-dire, d'après (18),

$$x_{v} = f(p, t_{r}) \cdot \frac{p_{sv}(t_{r})}{p}$$
 (21)

2.4.3.- On a porté dans le tableau II les valeurs de la pression de vapeur d'eau saturante  $p_{\rm SV}$  pour des températures variant entre 0 °C et + 27 °C par pas de 0,1 °C. Ces valeurs sont tirées de la référence [20] (elles ont toutefois été arrondies à la première décimale)  $^*$ .

On peut également calculer  $p_{{}_{{}_{{}^{{}}{{}^{{}}{{}^{{}}}}}}}$ , exprimée en pascals, en fonction de la température thermodynamique T, exprimée en kelvins, en utilisant la formule approchée suivante, tirée de la même référence et valable dans le même intervalle de température :

$$p_{SV} = 1 \text{ Pa x } \exp(AT^2 + BT + C + \frac{D}{T})$$
avec  $A = 1,281 \ 180 \ 5 \times 10^{-5} \ \text{K}^{-2}$   $B = -1,950 \ 987 \ 4 \times 10^{-2} \ \text{K}^{-1}$ 

$$C = 34,049 \ 260 \ 34$$
  $D = -6,353 \ 631 \ 1 \times 10^3 \ \text{K}$ 

2.4.4.- On a de même porté dans le tableau III les valeurs du facteur d'augmentation f pour des pressions comprises entre 60 000 et 110 000 Pa et pour des températures variant entre 0 °C et + 30 °C par pas de 5 °C. Ces valeurs ont été calculées d'après les données des références [20] et [21].

On indique également ci-après une formule approchée établie par le Groupe de travail qui permet de calculer f en fonction de la pression p, exprimée en pascals, et de la température t, exprimée en degrés Celsius. L'écart entre la valeur de f donnée par cette formule et la valeur ayant servi à établir la table est toujours inférieur à  $1 \times 10^{-4}$ , dans la limite des valeurs de température et de pression considérées.

<sup>\*</sup> Les cas très rares où  $t_{\rm r}$  est inférieure à 0 °C correspondent à de très faibles teneurs en vapeur d'eau (pression partielle inférieure à 615 Pa). Pour des pesées de grande précision, il convient d'éviter de se placer dans ces conditions.

On a ainsi :

$$f = \alpha + \beta p + \gamma t^{2}$$
 (23) avec  $\alpha = 1,000.62$   $\beta = 3,14 \times 10^{-8} \text{ Pa}^{-1}$   $\gamma = 5,6 \times 10^{-7} \text{ K}^{-2}$ 

### 2.5.- Facteur de compressibilité Z

Le facteur de compressibilité de l'air humide Z se calcule en fonction du second et du troisième coefficient du viriel relatifs à l'air sec et à la vapeur d'eau, ainsi qu'en fonction de coefficients supplémentaires qui proviennent de l'interaction entre les molécules d'air sec et les molécules d'eau (on suppose que l'air sec, bien que constitué par un mélange de gaz, se comporte comme une substance homogène).

On a porté dans le tableau IV les valeurs du facteur de compressibilité Z pour des pressions comprises entre 60 000 et 110 000 Pa, pour des températures comprises entre 15 °C et 27 °C et pour des humidités relatives variant entre 0 et 1 par pas de 0,1. Ces valeurs ont été calculées d'après les données de la référence [22]. Bien que la sixième décimale ne soit pas significative, elle est donnée dans le tableau pour faciliter les interpolations.

On indique également ci-après une formule approchée, établie par le Groupe de travail, qui permet de calculer  ${\bf Z}$  en fonction de la pression p, exprimée en pascals, de la température t, exprimée en degrés Celsius, de la température thermodynamique  ${\bf T}$ , exprimée en kelvins, et de la fraction molaire  ${\bf x}_{\bf v}$  de la vapeur d'eau dans l'air humide.

$$Z = 1 - \frac{p}{T} \left[ \alpha_0 + \alpha_1 t + \alpha_2 t^2 + (b_0 + b_1 t) x_v + (c_0 + c_1 t) x_v^2 \right] + \frac{p^2}{T^2} \cdot (d + e x_v^2)$$
(24) avec 
$$\alpha_0 = 1,62419 \times 10^{-6} \text{ K} \cdot \text{Pa}^{-1} \quad \alpha_1 = -2,8969 \times 10^{-8} \text{ Pa}^{-1} \quad \alpha_2 = 1,0880 \times 10^{-10} \text{ K}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$$
$$b_0 = 5,757 \quad \times 10^{-6} \text{ K} \cdot \text{Pa}^{-1} \quad b_1 = -2,589 \times 10^{-8} \text{ Pa}^{-1}$$
$$c_0 = 1,9297 \times 10^{-4} \text{ K} \cdot \text{Pa}^{-1} \quad c_1 = -2,285 \times 10^{-6} \text{ Pa}^{-1}$$
$$d = 1,73 \times 10^{-11} \text{ K}^2 \cdot \text{Pa}^{-2} \quad e = -1,034 \times 10^{-8} \text{ K}^2 \cdot \text{Pa}^{-2}$$

L'écart entre la valeur de  $\rm Z$  donnée par cette formule et la valeur ayant servi à établir la table est dans le cas le plus défavorable égal à 2 x  $10^{-7}$ , dans la limite des valeurs considérées pour les paramètres.

#### 3.- APPLICATION PRATIOUE

Pour déterminer dans la pratique la masse volumique de l'air humide, on procède de la façon suivante :

#### 3.1.- Mesure de la pression et de la température

On mesure la pression p et la température t de l'air dans l'enceinte de la balance. La pression doit être exprimée en pascals (1 Pa = 1 N/m<sup>2</sup> = 10<sup>-2</sup> mbar = 10 dyn/cm<sup>2</sup>) et la température t en degrés Celsius ; on en déduit la température thermodynamique T, exprimée en kelvins, par la formule

$$T = t + 273,15 \text{ K}.$$
 (25)

### 3.2.- Détermination de la fraction molaire de la vapeur d'eau

On détermine la fraction molaire  $x_{_{\mbox{$V$}}}$  de la vapeur d'eau dans l'air considéré, en procédant comme suit :

- 3.2.1.— Si l'on possède un hygromètre à point de rosée, on détermine la température  $t_{\rm r}$  du point de rosée en degrés Celsius ; on en déduit, à l'aide des tableaux II et III par interpolation linéaire, la pression de vapeur saturante  $p_{\rm sv}(t_{\rm r})$  et le facteur d'augmentation  $f(p,t_{\rm r})$ . Les valeurs des tableaux sont données avec un nombre suffisant de décimales pour faciliter les interpolations nécessaires. On peut également calculer directement  $p_{\rm sv}(t_{\rm r})$  et  $f(p,t_{\rm r})$  en appliquant les formules d'approximation (22) et (23). On détermine alors  $x_{\rm v}$  par application de la formule (21).
- 3.2.2.- Dans le cas où l'on peut connaître directement l'humidité relative h, la fraction molaire  $x_{_{\rm V}}$  se calcule d'après la formule (19). Il faut donc déterminer d'abord la pression de vapeur saturante  $p_{_{\rm SV}}(t)$  et le facteur d'augmentation f(p,t) correspondant à la pression p et à la température t de l'expérience, ce qui se fait comme indiqué précédemment, à l'aide des tableaux II et III, ou par application des formules (22) et (23).

Nota. - L'humidité relative s'exprime habituellement sous forme du taux d'humidité relative U, exprimé en pourcentage ; on a, entre l'humidité relative h et le taux d'humidité relative U, la relation

$$h = \frac{U}{100}. (26)$$

# 3.3. Détermination du facteur de compressibilité

On détermine le facteur de compressibilité Z de l'air humide considéré en procédant comme suit :

3.3.1.— Le facteur Z peut être calculé à l'aide des données du tableau IV, par interpolation linéaire, en fonction de la pression p, de la température t et de l'humidité relative h. Si l'on ne connaît pas directement h, on la calcule en fonction de  $x_{\rm V}$  ou connaissant la température  $t_{\rm r}$  du point de rosée, en appliquant l'une des formules suivantes

$$h = x_{\mathbf{V}} \frac{p}{f(p,t) \cdot p_{\mathbf{SV}}(t)} = \frac{f(p,t_{\mathbf{Y}}) \cdot p_{\mathbf{SV}}(t_{\mathbf{Y}})}{f(p,t) \cdot p_{\mathbf{SV}}(t)}. \tag{27}$$

3.3.2.- On peut également calculer Z par application de la formule (24) en fonction de la pression p, exprimée en pascals, de la température t, exprimée en degrés Celsius, de la température thermodynamique T, calculée suivant la formule (25) et exprimée en kelvins, et de la fraction molaire  $x_y$ , celle-ci ayant été déterminée comme indiqué en 3.2.

#### 3.4.- Calcul de la masse volumique de l'air

Les paramètres p, T,  $x_{_{\mbox{$V$}}}$  et Z étant connus, on en déduit la masse volumique  $\rho$  de l'air humide par application de la formule (15) :

$$\rho = 3,483 \ 53 \ \text{x} \ 10^{-3} \ \text{kg} \cdot \text{K} \cdot \text{J}^{-1} \ \text{x} \ \frac{p}{ZT} \ (1 - 0,378 \ 0 \ x_{\text{V}})$$

Si l'on a la possibilité de mesurer la fraction molaire  $x_{\rm CO_2}$  du dioxyde de carbone dans l'air du laboratoire (air débarrassé de sa vapeur d'eau), on a une évaluation plus exacte de  $\rho$  en appliquant la formule (16) :

$$\rho = \left[ 3,483 \ 53 + 1,44 \ (x_{\text{CO}_2}^{-0,000 \ 4}) \right] \times 10^{-3} \ \text{kg·K·J}^{-1} \times \frac{p}{ZT} \ (1-0,378 \ 0 \ x_{\text{v}})$$

#### 4.- INCERTITUDES

Les formules que l'on donne dans ce document pour le calcul de la masse volumique de l'air ont pour but d'unifier les diverses méthodes utilisées par les laboratoires nationaux. Il faut les considérer, dans une certaine mesure, comme conventionnelles ; elles ne prétendent donc pas à une exactitude absolue. Toutefois, leurs utilisateurs apprécieront sans aucun doute d'avoir une estimation de l'incertitude avec laquelle ces formules donnent la masse volumique de l'air.

Il n'existe malheureusement pas de convention universellement acceptée pour l'estimation et la sommation des incertitudes et par conséquent la valeur finale dépend du choix de la méthode. Pour cette raison, dans le présent document, nous n'entrons pas dans le détail des méthodes de calcul de l'incertitude sur  $\rho$ , nous donnons seulement les valeurs que l'on obtient avec plusieurs méthodes. On trouvera le détail des calculs dans les références [2 à 5]. La principale différence entre les méthodes considérées consiste dans la façon dont les diverses incertitudes sont réparties entre celles que l'on considère comme systématiques et celles que l'on considère comme aléatoires. Par exemple, tous les auteurs s'accordent pour dire que l'incertitude relative (1 o) sur la valeur de R utilisée dans la formule est de 3,1 x  $10^{-5}$ , mais dans trois cas (réf. [3, 4, 5]) cette incertitude est considérée comme systématique, tandis que dans un cas (réf. [2]) elle est considérée comme aléatoire. Les auteurs ne sont pas d'accord non plus sur la façon dont il convient d'additionner les incertitudes systématiques ; dans les références [3] et [5] on fait une somme quadratique tandis que dans les références [2] et [4] on fait une somme arithmétique. Nous laissons donc à l'utilisateur le choix de la méthode qu'il préfère pour estimer les incertitudes de chaque catégorie et les combiner. Les valeurs suivantes ne sont données que pour indiquer les ordres de grandeur.

Il est important de faire la distinction entre :

- A) l'incertitude due à la formule elle-même,
- B) l'incertitude due aux grandeurs mesurées lors de l'application de la formule.

### A. Incertitude sur $\rho$ due à la formule elle-même

L'incertitude sur  $\rho$  due à la formule elle-même provient des incertitudes sur les valeurs de R,  $M_{\rm a}$ ,  $M_{\rm v}$  et des incertitudes sur les valeurs tabulées de Z,  $p_{\rm sv}$  et f, ces deux dernières intervenant par l'intermédiaire de  $x_{\rm v}$ .

Parmi ces incertitudes, la plus difficile à évaluer est celle sur  $M_{\rm a}$  en raison des écarts entre les données disponibles aussi bien pour la composition de l'air que pour les variations de cette composition ; cela contribue aussi à la dispersion des valeurs trouvées par les différents auteurs pour l'incertitude sur  $\rho$ .

Si l'on fait la somme quadratique des incertitudes aléatoires dues à chacune de ces grandeurs, on obtient selon les différents auteurs des incertitudes aléatoires relatives (1  $\sigma$ ) comprises entre 0 et 5 x 10<sup>-5</sup> (moyenne 2,5 x 10<sup>-5</sup>).

Si l'on combine de la même façon les incertitudes systématiques, on obtient des valeurs (1  $\sigma$ ) comprises entre 4 et 9 x 10<sup>-5</sup> (moyenne 6 x 10<sup>-5</sup>).

Si l'on fait la somme arithmétique des incertitudes systématiques, on obtient des valeurs comprises entre 5 et  $13 \times 10^{-5}$  (moyenne  $10 \times 10^{-5}$ ).

# B. Incertitude sur ρ due aux grandeurs mesurées lors de l'application de la formule

Les incertitudes sur  $\rho$  dues aux incertitudes des mesures de p, T, h (ou  $t_{r}$ ) et  $x_{\rm CO_2}$  sont données avec une bonne exactitude, dans les conditions habituelles, par :

$$\frac{\delta \rho}{\rho} (p) \approx + 1 \times 10^{-5} \text{ Pa}^{-1} \cdot \delta p$$

$$\frac{\delta \rho}{\rho} (T) \approx -4 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1} \cdot \delta T$$

$$\frac{\delta \rho}{\rho} (h) \approx -9 \times 10^{-3} \delta h$$

$$\frac{\delta \rho}{\rho} (t_{r}) \approx -3 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1} \cdot \delta t_{r}$$

$$\frac{\delta \rho}{\rho} (x_{\text{CO}_{2}}) \approx +0,4 \delta x_{\text{CO}_{2}}$$

Chacune comporte à la fois une composante aléatoire et une composante systématique que chaque utilisateur doit naturellement évaluer. Nous laissons, de plus, à l'utilisateur le soin de choisir de quelle façon elles seront combinées.

Note: Dans sa Recommandation 1 (CI-1981), le Comité International des Poids et Mesures a approuvé les propositions de son Groupe de travail sur l'Expression des Incertitudes (BIPM, octobre 1980) qui conseille d'utiliser les variances (ou les écarts-types) aussi bien pour les composantes systématiques que pour les composantes aléatoires, ce qui conduit à une somme quadratique.

TABLEAU I

Composition de l'air sec de référence

Constituant	Masse molaire $\frac{M_i}{i}$ (en 10-3 kg/mol)	Fraction molaire ${}^xi$	Contribution $x_i \cdot M_i$ (en 10 <sup>-3</sup> kg/mol)
N <sub>2</sub>	28,013 4	0,781 01	21,878 746
02	31,998 8	0,209 39	6,700 229
Ar	39,948	0,009 17	0,366 323
co <sub>2</sub>	44,010	0,000 40	0,017 604
Ne	20,18	$18,2 \times 10^{-6}$	0,000 367
Не	4,0	$5,2 \times 10^{-6}$	0,000 021
CH <sub>4</sub>	16,0	$1.5 \times 10^{-6}$	0,000 024
Kr	83,8	$1.1 \times 10^{-6}$	0,000 092
H <sub>2</sub>	2	$0.5 \times 10^{-6}$	0,000 001
N <sub>2</sub> O	44	$0.3 \times 10^{-6}$	0,000 013
co	28	$0.2 \times 10^{-6}$	0,000 006
Xe	131	0,1 x 10 <sup>-6</sup>	0,000 013

TABLEAU II  $\label{eq:pression} \textit{Pression de vapeur d'eau saturante p}_{\text{SV}} \textit{pour 0 °C} \leqslant t \leqslant \text{27 °C}$ 

t (°C)	, 0	,1	, 2	, 3	, 4	, 5	, 6	, 7	, 8	, 9
0 1 2 3 4 5 6 7 8 9	611,2 657,1 705,9 758,0 813,5 872,5 935,2 1001,9 1072,8 1148,1	615,7 661,8 711,0 763,4 819,2 878,6 941,7 1008,8 1080,1 1155,8	620,2 666,6 716,1 768,8 825,0 884,7 948,2 1015,8 1087,5 1163,7	624,7 671,4 721,2 774,3 830,8 890,9 954,8 1022,7 1094,9 1171,5	629,2 676,2 726,4 779,8 836,6 897,1 961,4 1029,8 1102,4 1179,4	633,8 681,1 731,6 785,3 842,5 903,4 968,1 1036,8 1109,9 1187,4	638,4 686,0 736,8 790,9 848,4 909,7 974,8 1043,9 1117,4 1195,4	643,0 691,0 742,1 796,5 854,4 916,0 981,5 1051,1 1125,0 1203,5	647,7 695,9 747,3 802,1 860,4 922,4 988,3 1058,3 1132,6 1211,6	652,4 700,9 752,7 807,8 866,4 928,8 995,1 1065,5 1140,3 1219,7
10 11 12 13 14 15 16 17 18	1227,9 1312,7 1402,5 1497,7 1598,6 1705,3 1818,3 1937,8 2064,1 2197,6	1236,2 1321,4 1411,8 1507,5 1609,0 1716,3 1829,9 1950,1 2077,1 2211,3	1244,5 1330,2 1421,1 1517,4 1619,4 1727,4 1841,7 1962,5 2090,2 2225,2	1252,8 1339,1 1430,5 1527,4 1630,0 1738,5 1853,4 1974,9 2103,4 2239,1	1261, 2 1348, 0 1439, 9 1537, 4 1640, 5 1749, 8 1865, 3 1987, 5 2116, 6 2253, 0	1269,7 1356,9 1449,4 1547,4 1651,2 1761,0 1877,2 2000,1 2129,9 2267,1	1278,2 1366,0 1459,0 1557,5 1661,9 1772,3 1889,2 2012,7 2143,3 2281,2	1286,7 1375,0 1468,6 1567,7 1672,6 1783,7 1901,2 2025,5 2156,8 2295,4	1295,3 1384,1 1478,2 1577,9 1683,5 1795,2 1913,3 2038,3 2170,3 2309,7	1304,0 1393,3 1488,0 1588,2 1694,4 1806,7 1925,5 2051,1 2183,9 2324,1
20 21 22 23 24 25 26 27	2338,5 2487,4 2644,4 2810,1 2984,7 3168,7 3362,6 3566,7	2353,1 2502,7 2660,6 2827,1 3002,7 3187,7 3382,5	2367,7 2518,1 2676,8 2844,3 3020,7 3206,7 3402,6	2382,4 2533,6 2693,2 2861,5 3038,9 3225,8 3422,7	2397,1 2549,2 2709,6 2878,8 3057,2 3245,1 3443,0	2412,0 2564,8 2726,1 2896,2 3075,5 3264,4 3463,3	2426,9 2580,6 2742,8 2913,7 3094,0 3283,8 3483,8	2441,9 2596,4 2759,4 2931,3 3112,5 3303,4 3504,4	2456,9 2612,3 2776,2 2949,0 3131,2 3323,0 3525,0	2472,1 2628,3 2793,1 2966,8 3149,9 3342,8 3545,8

TABLEAU III

Facteur d'augmentation f

p (Pa)	t = 0	5	10	15	20	25	30 °C
60000	1,002 4	1,002 5	1,002 5	1,002 6	1,002 8	1,002 9	1,003 1
65000	2 6	2 6	2 7	2 8	2 9	3 1	3 2
70000	2 8	2 8	2 9	2 9	3 1	3 2	3 4
75000	2 9	3 0	3 0	3 1	3 2	3 4	3 5
80000	3 1	3 1	3 2	3 3	3 4	3 5	3 7
85000	3 3	3 3	3 3	3 4	3 5	3 6	3 8
90000	3 5	3 5	3 5	3 6	3 7	3 8	3 9
95000	3 6	3 6	3 7	3 7	3 8	3 9	4 1
100000	3 8	3 8	3 8	3 9	4 0	4 1	4 2
105000	4 0	4 0	4 0	4 0	4 1	4 2	4 4
110000	4 2	4 1	4 1	4 2	4 2	4 4	4 5

TABLEAU IV Facteur de compressibilité de l'air humide

t		3)		р	= 60	000 P	a				
(°C)	h = 0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25	0,999748 0,999760 0,999766 0,999772 0,999778 0,999784 0,999789 0,999800 0,999806	745 750 756 762 768 773 779 784 789 795	741 746 752 757 763 768 773 778 787 792	736 741 746 752 756 761 766 770 774 779	731 736 741 745 750 754 758 762 765 769 772	725 730 734 738 742 745 749 752 755 757 759	719 723 727 730 733 736 739 741 743 744 745	712 716 719 721 724 726 727 729 730 730	705 703 710 712 713 715 715 715 715 714 713	697 699 701 702 702 702 702 701 699 697 694	689 690 691 691 689 688 685 685 678 674
26 27	0,999811 0,999817	805 810	796 801	786 790	775 777	761 763	746 746	729 728	710 703	690 685	668 661

t	p = 70 000 Pa												
(°C)	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	<b>7</b> 36	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	U,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	-	$p = 80 \ 000 \ Pa$												
(°C)	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	71.0	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			

- 17 TABLEAU IV (suite)

t				р	= 90	000 I	Pa		. 30		
(°C)	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	0,993650	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
2.5	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

t		p = 100 000 Pa													
(°C)	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	p = 110 000 Pa											
(°C)	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	0,993655	649	642	634	624	614	603	592	579	565	550	
27	0,999665	658	651	642	632	621	610	597	583	568	552	

#### BIBLIOGRAPHIE

- I. Documents préparatoires
- [1] Rapport sur la réunion concernant les masses, BIPM, 23 et 24 novembre 1976, par T.J. QUINN, 25 pages.
- [2] JONES (F.E.), The air density equation and the transfer of the mass unit. Publ. NBSIR 77-1278 du NBS, 1977, 28 pages.
  - JONES (F.E.), The air density equation and the transfer of the mass unit. J. Res. Nat. Bur. Stand., 83, No. 5, Sept.-Oct. 1978, pp. 419-428.
- [3] KOCHSIEK (M.), Über die Luftauftriebskorrektion bei der Weitergabe der Masseneinheit. PTB-Bericht Me-15, 1977, 44 pages.
- [4] RIETY (P.), La détermination de la masse volumique de l'air humide. Document d'étude du groupe de travail. Rapport INM 77-1, 1977, 55 pages.
- [5] CARRÉ (P.), Note sur l'incertitude de la formule pour la détermination de la masse volumique de l'air. Rapport BIPM-78/8, décembre 1978-mai 1979, 11 pages.
- II. Comportement de l'air humide
- [6] HARRISON (L.P.), Fundamental concepts and definitions relating to humidity. Dans: Humidity and Moisture, Wexler and Wildhack, Reinhold Publ. Corp. N.Y., 1965.
- III. Constante molaire des gaz
- [7] QUINN (T.J.), COLCLOUGH (A.R.) and CHANDLER (T.R.D.), A new determination of the gas constant by an acoustical method. Phil. Trans. Roy. Soc. London, A 283, 1976, pp. 367-420.
  - COLCLOUGH (A.R.), QUINN (T.J.) and CHANDLER (T.R.D.), An acoustic redetermination of the gas constant. Proc. Roy. Soc. London, A 368, 1979, pp. 125-139.
- [8] GAMMON (B.E.), The velocity of sound with derived state properties in helium at 175 to 150 °C with pressure to 150 atm. J. Chem. Phys., 64, 1976, N° 6, pp. 2556-2568.
- [9] COHEN (E.R.) and TAYLOR (B.N.), The 1973 least-squares adjustment of the fundamental constants. J. Phys. Chem. Ref. Data, 2, 1973, pp. 663-734.

- IV. Composition et masse molaire de l'air sec
- [10] LEDUC (A.), La masse du litre d'air dans les conditions normales. Travaux et Mémoires du BIPM, XVI, 1917, pp. 7-37.
- [11] TOWER (O.F.), La proportion d'oxygène dans l'air estelle constante ? J. Ch. Phys., 11, 1913, pp. 249-259.
- [12] MORLEY (E.W.), On a possible cause of the variations observed in the amount of oxygen in the air. Amer. Journ. Science, 3ème série, 22, 1881, N° 132, pp. 417-438.
- [13] CALLENDAR (G.S.), Variations of the amount of carbon dioxide in different air currents. Quart. J. Roy. Meteorol. Soc. 66, 1940, pp. 395-400.
- [14] PANETH (F.A.), The chemical composition of the atmosphere. Quart. J. Roy. Meteorol. Soc., 63, 1937, pp. 433-438.
- [15] GLUECKAUF (E.), The composition of atmospheric air.

  Dans: Compendium of meteorology, Amer. Meteorol.

  Soc., Boston, 1951, pp. 3-10.
- [16] MACHTA (L.) and HUGUES (E.), Atmospheric oxygen in 1967 to 1970. Science, 168, June 1970, pp. 1582-1584.
- [17] U.S. Standard Atmosphere 1976. U.S. Government Printing Office, Washington D.C., 1976, p. 3 et p. 33.
- [18] CHACKETT (K.F.), PANETH (F.A.) and WILSON (E.J.), Chemical composition of the stratosphere at 70 km height. *Nature*, 164, N° 4160, July 1949, pp. 128-129.
- [19] OANA (S.), Bestimmung des Argons im besonderen Hinblick auf gelöste Gase in natürlichen Wässern. J. Earth Sci. Nayoga Univ., 1957, pp. 103-124.
- V. Compressibilité et pression de vapeur saturante de l'air humide
- [20] WEXLER (A.), Vapor pressure formulation for water in range 0 to 100 °C. A revision. J. Res. Nat. Bur. Stand., 80A, Nos 5-6, Sept.-Dec. 1976, pp. 775-785.
- [21] GREENSPAN (L.), Functional equations for the enhancement factors for CO<sub>2</sub>-free moist air. *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 80A, N° 1, Jan.-Feb. 1976, pp. 41-44.
- [22] HYLAND (R.W.), A correlation for the second interaction virial coefficients and enhancement factors for moist air. J. Res. Nat. Bur. Stand., 79A, N° 4, July-Aug. 1975, pp. 551-560.

