

FORMULE POUR LA DÉTERMINATION
DE LA MASSE VOLUMIQUE DE L'AIR HUMIDE
(1981/1991)

par R. S. DAVIS *

Introduction

Les comparaisons d'étalons de masse dans l'air demandent généralement l'application de corrections de poussée de l'air. Pour effectuer ces corrections, le BIPM et la plupart des laboratoires nationaux utilisent maintenant la même formule pour la détermination de la masse volumique de l'air humide, ρ [1, 2]. Cette formule fait intervenir la température de l'air, sa pression, son humidité relative (ou la température du point de rosée), sa fraction molaire du dioxyde de carbone et un certain nombre de paramètres considérés comme des constantes.

La formule présentée dans les références [1, 2] est souvent désignée, bien que de manière non officielle, sous le nom de « formule CIPM-81 » pour indiquer que son usage a été recommandé par le Comité international des poids et mesures en 1981 [1].

Depuis sa publication il y a environ dix ans, la connaissance de l'un des principaux paramètres, la constante molaire des gaz, s'est améliorée. De plus, on dispose maintenant de valeurs plus récentes pour d'autres constantes. C'est pourquoi le Comité consultatif pour la masse et les grandeurs apparentées (CCM), sur la proposition de son Groupe de travail « masse volumique », a estimé, à sa dernière réunion (mai 1991), qu'il serait bon de corriger la valeur de certains paramètres utilisés dans les références [1, 2]. Il a toutefois souligné que la forme de la formule de 1981 et les principes qui ont permis de l'établir demeurent inchangés.

Le CCM a donc proposé que la formule de 1981, modifiée pour tenir compte des nouvelles valeurs de certains paramètres données ci-dessous, soit désignée sous le nom de « Formule pour la détermination de la masse volumique de l'air humide (1981/1991) », en bref dans cette note « formule 1981/91 »**. Cette dernière reste valable pour les

* Président du Groupe de travail « masse volumique » du Comité consultatif pour la masse et les grandeurs apparentées (CCM).

** Cette formule a été approuvée par le Comité international des poids et mesures (CIPM) lors de sa 80^e session (septembre 1991).

domaines de pression, de température, d'humidité relative (ou de température du point de rosée) et de fraction molaire du dioxyde de carbone mentionnés dans les références [1, 2].

Les différences entre les valeurs numériques obtenues à l'aide de la formule de 1981 et de la formule 1981/91 sont minimales. En fait, on peut constater que : (1) les masses volumiques de l'air calculées à l'aide de la formule 1981/91 ne diffèrent pas significativement de celles calculées à partir de la formule de 1981 ; (2) l'incertitude globale qui résulte de la formule 1981/91 n'est pas significativement améliorée par rapport à celle de la formule de 1981. Le changement a été effectué simplement pour que les valeurs des constantes utilisées dans la formule soient les meilleures dont on dispose aujourd'hui.

1. La formule de 1981

En bref, la formule pour la détermination de la masse volumique de l'air humide de 1981 a la forme suivante :

$$\rho = \frac{pM_a}{ZRT} \left[1 - x_v \left(1 - \frac{M_v}{M_a} \right) \right] \quad (1)$$

où p est la pression, T la température thermodynamique, x_v la fraction molaire de la vapeur d'eau, M_a la masse molaire de l'air sec, M_v la masse molaire de l'eau, R la constante molaire des gaz et Z le facteur de compressibilité.

On admet que M_a est constante, sauf pour tenir compte des variations locales de la fraction molaire du dioxyde de carbone. On suppose que ces variations sont exactement opposées à celles de la fraction molaire de l'oxygène, ce qui conduit à cette relation :

$$M_a = [28,963\ 5 + 12,011(x_{\text{CO}_2} - 0,000\ 4)] \times 10^{-3} \text{ kg/mol} \quad (2)$$

où x_{CO_2} est la fraction molaire du dioxyde de carbone.

La fraction molaire de la vapeur d'eau x_v n'est pas mesurée directement mais déterminée à partir de la mesure soit de l'humidité relative h , soit de la température t_r du point de rosée. Dans les deux cas, il est nécessaire de connaître $p_{\text{sv}}(t)$, la pression de vapeur d'eau saturante dans l'air humide. Celle-ci est calculée à l'aide de la relation :

$$p_{\text{sv}} = 1 \text{ Pa} \times \exp \left(AT^2 + BT + C + \frac{D}{T} \right). \quad (3)$$

Il est aussi nécessaire de connaître le facteur d'augmentation f calculé à partir de la relation :

$$f = \alpha + \beta p + \gamma t^2, \quad (4)$$

où t est la température Celsius.

Rappelons que

$$x_v = hf(p, t) \frac{p_{sv}(t)}{p} = f(p, t_r) \frac{p_{sv}(t_r)}{p}$$

Finalement, le facteur de compressibilité Z est calculé à l'aide de la relation :

$$Z = 1 - \frac{p}{T} [a_0 + a_1 t + a_2 t^2 + (b_0 + b_1 t)x_v + (c_0 + c_1 t)x_v^2] + \frac{p^2}{T^2} \cdot (d + ex_v^2). \quad (5)$$

Les valeurs des constantes des relations (3) à (5) sont données aux références [1, 2].

2. Les changements effectués

2.1. Constante molaire des gaz

La formule (1) fait intervenir la constante molaire des gaz, R . Depuis la publication des documents [1, 2], CODATA a recommandé une meilleure estimation de R [3] :

$$R = 8,314\,510 (1 \pm 8,4 \times 10^{-6}) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1},$$

qui est, en valeur relative, de 12×10^{-6} supérieure à celle utilisée dans les références [1, 2]. L'incertitude de cette nouvelle estimation est 0,27 fois celle attribuée à la valeur de R utilisée dans les références [1, 2]. En dépit de cette amélioration sensible, l'incertitude globale de la masse volumique de l'air calculée reste pratiquement la même.

2.2. Température

La température, qui est une variable, intervient explicitement au dénominateur de la formule (1) et implicitement dans le calcul de p_{sv} , de f et de Z (relations (3) à (5)). Depuis le 1^{er} janvier 1990, l'Échelle internationale de température de 1990 (EIT-90) [4] a remplacé l'Échelle internationale pratique de température de 1968 (EIP-68) et il est utile d'indiquer quelles sont les incidences de ce changement sur la formule pour la détermination de la masse volumique de l'air humide. La formule (1) a été établie en supposant que l'air humide est un gaz

parfait et en effectuant les petites corrections nécessaires pour tenir compte du fait que cela n'est pas tout à fait exact. T est la température thermodynamique. Les températures sont donc mesurées dans l'EIT-90 car ces températures sont censées être plus proches des températures thermodynamiques correspondantes que celles mesurées dans l'EIPT-68.

Les relations (3) à (5) servant à calculer des corrections relativement mineures, les petits changements introduits par l'EIT-90 (environ 5 mK à 20 °C) sont d'importance secondaire. On a cependant utilisé l'EIT-90 pour recalculer les constantes de ces relations, comme cela est expliqué plus en détail au chapitre suivant.

2.3. f , p_{sv} , Z

Comme on l'indique dans les références [1, 2], les relations pour le calcul de p_{sv} , f et Z reposent sur une étude de Greenspan, Wexler et Hyland. Hyland et Wexler ont revu cette étude [5] et nous avons tenu compte de leurs nouveaux résultats. On peut noter que ces résultats dépendent de R et de T . Les auteurs, anticipant le remplacement de l'EIPT-68, ont montré comment il était possible de convertir leurs résultats dans une échelle de température différente. La valeur de R utilisée en [5] est suffisamment proche de la valeur actuellement recommandée par CODATA [3] pour que leurs résultats ne soient pas affectés par ce changement.

3. Nouvelles valeurs des constantes

Les nouvelles valeurs des constantes qui sont introduites dans la formule pour la détermination de la masse volumique de l'air humide (1981/1991) sont données au tableau 1, où sont données aussi, à titre de comparaison, les valeurs utilisées dans la formule originale de 1981. On peut noter que, dans le cas du facteur d'augmentation f , les constantes ne sont pas affectées par les nouveaux calculs.

Dans les références [1, 2], la constante principale de la formule finale pour la détermination de la masse volumique de l'air humide est M_a/R . La valeur de M_a ne change pas par rapport à celle de 1981 mais celle de R est maintenant modifiée, comme nous l'avons dit précédemment au chapitre 2.1.

TABLEAU 1

Valeurs des constantes de la formule pour la détermination de la masse volumique de l'air humide de 1981 et valeurs corrigées de 1991 recommandées dans ce rapport pour la formule 1981/91.

	1981	1991
Pression de vapeur saturante, p_{sv}		
$A/(10^{-5} \text{ K}^{-2})$	1,281 180 5	1,237 884 7
$B/(10^{-2} \text{ K}^{-1})$	- 1,950 987 4	- 1,912 131 6
C	34,049 260 34	33,937 110 47
$D/(10^3 \text{ K})$	- 6,353 631 1	- 6,343 164 5
facteur d'augmentation, f		
α	1,000 62	1,000 62
$\beta/(10^{-8} \text{ Pa}^{-1})$	3,14	3,14
$\gamma/(10^{-7} \text{ K}^{-2})$	5,6	5,6
facteur de compressibilité, Z		
$a_0/(10^{-6} \text{ K Pa}^{-1})$	1,624 19	1,581 23
$a_1/(10^{-8} \text{ Pa}^{-1})$	2,896 9	- 2,933 1
$a_2/(10^{-10} \text{ K}^{-1} \text{ Pa}^{-1})$	1,088 0	1,104 3
$b_0/(10^{-6} \text{ K Pa}^{-1})$	5,757	5,707
$b_1/(10^{-8} \text{ Pa}^{-1})$	- 2,589	- 2,051
$c_0/(10^{-4} \text{ K Pa}^{-1})$	1,929 7	1,989 8
$c_1/(10^{-6} \text{ Pa}^{-1})$	- 2,285	- 2,376
$d/(10^{-11} \text{ K}^2 \text{ Pa}^{-2})$	1,73	1,83
$e/(10^{-8} \text{ K}^2 \text{ Pa}^{-2})$	- 1,034	- 0,765
constante des gaz, R		
$R/(\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})$	8,314 41	8,314 510
constante principale, $M_a(x_{\text{CO}_2} = 0,000 4)/R$, dans la formule pour la détermination de la masse volumique de l'air humide		
$M_a R^{-1}/(10^{-3} \text{ kg K J}^{-1})$	3,483 53	3,483 49

4. Effet des changements

Il est dit dans l'introduction que les différences entre la formule pour la détermination de la masse volumique de l'air humide de 1981 et la formule 1981/91 sont minimes. Le tableau 2 le montre en comparant les résultats obtenus avec les paramètres de 1981 et avec ceux de 1981/91 donnés au tableau 1. Pour ces calculs, la fraction molaire du dioxyde de carbone est supposée égale à 0,000 4 et l'EIT-90 est utilisée dans tous les cas. Dans ces exemples, on a choisi arbitrairement l'humidité relative plutôt que la température du point de rosée.

TABLEAU 2

Exemples comparant les résultats obtenus à l'aide de la formule pour la détermination de la masse volumique de l'air humide (1981) et de la formule 1981/91. La masse volumique de l'air ρ (kg m^{-3}), la pression de vapeur saturante p_{sv} (Pa), et le facteur de compressibilité Z sont calculés en fonction de la pression p , de la température t et de l'humidité relative h . Dans tous les calculs, on utilise l'EIT-90. Dans ces exemples, la fraction molaire du dioxyde de carbone a été prise égale à 0,000 4.

	1981	1981/91
$p = 100\ 000\ \text{Pa}$		
$t = 20\ ^\circ\text{C}$		
$h = 0,50$		
ρ	1,183 507	1,183 472
p_{sv}	2 338,6	2 339,2
Z	0,999 603	0,999 619
$p = 110\ 000\ \text{Pa}$		
$t = 20\ ^\circ\text{C}$		
$h = 0,10$		
ρ	1,306 622	1,306 582
p_{sv}	2 338,6	2 339,2
Z	0,999 590	0,999 608
$p = 100\ 000\ \text{Pa}$		
$t = 15\ ^\circ\text{C}$		
$h = 0,90$		
ρ	1,202 443	1,202 408
p_{sv}	1 705,3	1 705,7
Z	0,999 539	0,999 555
$p = 60\ 000\ \text{Pa}$		
$t = 25\ ^\circ\text{C}$		
$h = 0,50$		
ρ	0,694 179	0,694 162
p_{sv}	3 168,8	3 169,8
Z	0,999 759	0,999 769

Dans tous les exemples donnés au tableau 2, la masse volumique de l'air calculée à partir des valeurs des constantes de la formule 1981/91 est inférieure en valeur relative d'environ 3×10^{-5} à celle obtenue à partir des valeurs de 1981. Alors que ces différences se situent à l'intérieur du domaine d'incertitude attribué à cette formule, elles sont appréciables si l'on considère la précision des valeurs portées dans les tableaux des références [1, 2]. On peut noter que le changement sur la valeur calculée de la masse volumique de l'air dû à l'introduction de la valeur la plus récente de R de CODATA est sensiblement égal au changement dû aux nouvelles valeurs de Z .

5. Propositions

Compte tenu des considérations exposées ci-dessus, le CCM a soumis les propositions suivantes au CIPM, qui les a approuvées lors de sa 80^e session (septembre 1991).

1. La forme de toutes les relations citées dans les références [1, 2], qui entrent dans le calcul de la masse volumique de l'air humide, reste inchangée.
2. Les valeurs de certaines constantes citées dans les références [1, 2] doivent être corrigées, comme cela est indiqué au tableau 1 de ce document.
3. La formule pour la détermination de la masse volumique de l'air humide, dont la forme est donnée dans les références [1, 2], mais avec les valeurs modifiées des constantes du tableau 1 de ce document, doit être désignée sous le nom de « Formule pour la détermination de la masse volumique de l'air humide (1981/1991) ».
4. L'EIT-90 doit être utilisée dans la formule 1981/91.
5. L'incertitude globale pour la masse volumique de l'air calculée à l'aide de la formule 1981/91 est pratiquement égale à celle obtenue à l'aide de la formule de 1981.

Remerciements. Nous tenons à remercier P. Carré, retraité du BIPM, qui a effectué les calculs et les analyses pour établir la formule pour la détermination de la masse volumique de l'air humide (1981/1991).

Bibliographie

- [1] Formule pour la détermination de la masse volumique de l'air humide (1981), *BIPM Proc.-verb. Com. int. poids et mesures*, 1981, **49**, C1-C15.
- [2] GIACOMO P., Equation for the determination of the density of moist air (1981), *Metrologia*, 1982, **18**, 33-40.
- [3] COHEN E. R., TAYLOR B. N., The 1986 adjustment of the fundamental physical constants, *CODATA Bulletin*, novembre 1986, n° 63 (Pergamon, Oxford/New York).
- [4] PRESTON-THOMAS H., The International Temperature Scale of 1990 (ITS-90), *Metrologia*, 1990, **27**, 3-10.

- [5] HYLAND R. W., WEXLER A., Formulations for the thermodynamic properties of the saturated phases of H₂O from 173.15 K to 473.15 K, *ASHRAE Trans.*, 1983, **89**, Part IIA, 500-519.

HYLAND R. W., WEXLER A., Formulations for the thermodynamic properties of dry air from 173.15 K to 372.15 K, at pressures to 5 MPa, *ASHRAE Trans.*, 1983, **89**, Part IIA, 520-535.
