

LITRE ET DECIMETRE CUBE - DENSITE ET MASSE VOLUMIQUE  
 Conséquences de l'abandon du litre comme unité de volume  
 pour les mesures de précision \*

par

Maurice MENACHE

Directeur de Recherche

de l'Office de la Recherche Scientifique et Technique Outre-Mer

SOMMAIRE

- 1 - Litre et Décimètre cube
  - 1.1 - Abandon du litre
  - 1.2 - Rappel historique
  - 1.3 - Valeur du rapport litre/dm<sup>3</sup>
- 2 - Densité et Masse volumique - Volume massique
  - 2.1 - Terminologie
    - 2.1.1 - Première époque
    - 2.1.2 - Deuxième époque
    - 2.1.3 - Troisième époque
  - 2.2 - Choix de l'unité de volume
  - 2.3 - Relations entre les grandeurs : densité, masse volumique et volume massique
  - 2.4 - Conséquence de l'abandon du litre sur l'expression de la masse volumique

O. R. S. T. O. M.

Manuscrit reçu le 2 août 1965.

Collection de Référence

n° 10275

- 3 - Perspectives d'amélioration de la précision dans les déterminations de la masse volumique
  - 3.1 - Le liquide de référence
  - 3.2 - Tables de la densité de l'eau pure en fonction de la température
  - 3.3 - Masse volumique de l'eau pure
  - 3.4 - Influence des gaz dissous
  - 3.5 - Influence de la pression
  - 3.6 - Influence de la composition isotopique de l'eau

Bibliographie.

#### 1 - LITRE ET DECIMETRE CUBE

1.1. - Abandon du litre - L'acte de décès du "litre", en tant qu'unité scientifique de volume, vient d'être signé en octobre 1964 par la Douzième Conférence Générale des Poids et Mesures.

La Résolution 6 (p.93) de cette Conférence stipule en effet :

"La Douzième Conférence Générale des Poids et Mesures...

1° - Abroge la définition du litre, donnée en 1901 par la Troisième Conférence Générale des Poids et Mesures;

2° - Déclare que le mot "litre" peut être utilisé comme un nom spécial donné au décimètre cube;

3° - Recommande que le nom de litre ne soit plus utilisé pour exprimer les résultats des mesures de volume de haute précision."

Cette condamnation, aujourd'hui explicite, était déjà sous-entendue dans la Résolution n°12 de la précédente Conférence Générale, la 11ème, tenue à Paris en 1960 (pp.87-88).

Cette Résolution, qui sanctionne le Système International (SI) et donne la liste de toutes les unités de ce système, ne fait aucune mention du litre. Les unités de volume et de masse volumique y sont toutes deux dérivées de l'unité de longueur, le mètre.

La Résolution n°13 (p.88), de la même 11ème Conférence Générale des Poids et Mesures stipule, par ailleurs :

"Considérant que le décimètre cube et le litre sont inégaux et différent d'environ 28 millionnièmes, que les déterminations des grandeurs physiques impliquant des mesures de volume ont une précision de plus en plus élevée aggravant par là les conséquences d'une confusion possible entre le décimètre cube et le litre,

invite le Comité International des Poids et Mesures à mettre ce problème à l'étude et à présenter ses conclusions à la Douzième Conférence Générale."

C'est, on s'en doute, le résultat de cette étude qui vient d'aboutir à l'abandon formel et définitif du litre comme unité scientifique de volume.

Il est à signaler que plusieurs pays ont légèrement anticipé sur la décision de la 12ème Conférence Générale pour condamner le litre comme unité légale de mesure. Ces condamnations sont généralement intervenues entre les réunions de la 11ème et de la 12ème Conférence Générale.

En France, un décret n° 61-501, daté du 3 mai 1961 et publié au Journal Officiel du 20 mai 1961, légalise le Système SI. Dans ce décret, l'unité de volume est le mètre cube, le litre étant mentionné comme un sous-multiple du mètre cube, identique au décimètre cube.

La Résolution 13 de la 11ème Conférence Générale nous éclaire sur les raisons qui ont conduit à l'abandon du litre comme unité scientifique, c'est-à-dire à l'usage scientifique.

C'est que, depuis le début du siècle, nous avons disposé de deux unités de volume non seulement différentes mais, ce qui est plus grave, très peu différentes : le litre et le décimètre cube. La différence, parfaitement négligeable pour les mesures courantes, devient appréciable à partir de la 5ème décimale.

Ce fait, plus que fâcheux, que la différence entre les deux unités soit suffisamment petite pour être négligeable dans les mesures courantes, conduit le plus souvent à identifier ces deux unités. Et, quand un travailleur scientifique, habitué aux mesures de précision moyenne, se trouve conduit à aborder des mesures de haute précision, ou à faire des calculs à partir des résultats de telles mesures, la petite différence entre les deux unités est souvent perdue de vue.

Combien de chercheurs, combien de licenciés ès-sciences connaissent-ils l'existence d'une différence entre ces deux unités ? Combien de chercheurs, à leurs débuts du moins, n'ont-ils pas été déroutés par l'existence simultanée de ces deux unités, et ne se sont-ils demandé dans quel cas il fallait employer l'une de ces unités plutôt que l'autre, et pourquoi ?

Ce regrettable état de choses est particulièrement grave en Océanographie, parce que la confusion résultant de cette dualité d'unités se retrouve quand il est question de "densité", "masse volumique" et "volume massique", grandeurs qui, dans notre discipline, sont couramment exprimées avec cinq décimales, et souvent mieux.

1.2. - Rappel historique - Avant d'étudier les conséquences de l'existence d'abord, de l'abandon ensuite, de cette dualité d'unités sur l'expression des résultats de mesure de haute précision de volume et des grandeurs dérivées du volume (densité, masse volumique, volume massique), et sur les calculs permettant de passer d'une grandeur à une autre, un bref aperçu historique sur l'origine et la destinée des notions de "capacité" et de "litre" nous semble intéressant.

Ces notions remontent à la création du Système Métrique et sont étroitement liées à celles de "masse" et d'unité de masse.

Les créateurs du Système Métrique s'étaient fixé, dans le choix des unités, deux objectifs majeurs :

- 1°/ prendre le plus petit nombre possible d'unités de base;
- 2°/ définir ces unités par rapport à des grandeurs naturelles, de manière qu'en cas de détérioration ou de destruction de prototypes construits à partir de ces définitions, il soit possible d'en reconstituer d'autres à partir des mêmes définitions.

Dans le souci de réduire au minimum le nombre des unités fondamentales, les créateurs du système Métrique ont cherché à rattacher l'unité de masse, le kilogramme, à l'unité de longueur, le mètre, par l'intermédiaire du décimètre cube et d'une unité inavouée de masse volumique.

Le kilogramme, unité de masse, a ainsi été défini comme la masse d'un décimètre cube d'eau pure à la température correspondant à son maximum de densité<sup>88</sup>.

<sup>88</sup> En fait, le kilogramme a d'abord été défini comme la masse d'un dm<sup>3</sup> d'eau pure, à la température de la glace fondante. Mais quand on a procédé à la réalisation du premier prototype, on a préféré prendre l'eau à son maximum de densité, la température correspondant à cet état étant 3,98°C, qu'on arrondit à 4°C.

En 1901 (3<sup>ème</sup> Conférence Générale des Poids et Mesures, p.37), l'eau pure, à son maximum de densité, est reprise pour la définition du litre. Cette fois, la pression est précisée. L'eau pure doit être prise à la pression atmosphérique normale.

..//....

C'est donc une unité dérivée du mètre, les unités fondamentales étant alors au nombre de deux : le mètre, unité de longueur et la seconde, unité de temps.

Cette première définition de l'unité de masse, à partir de laquelle un prototype, le kilogramme des Archives, a été construit, sous-entend que nous prenions pour unité de masse volumique la valeur maximale de celle de l'eau pure, atteinte, on le sait à 4°C.

La faiblesse d'une telle définition, rapportée à une grandeur naturelle, est que l'expression de cette grandeur se modifie dans le sens d'une précision de plus en plus améliorée à mesure que se perfectionnent les méthodes et les appareils de mesure. Inévitablement, il arrive un moment où un prototype, construit à partir d'une telle définition, s'en trouve sensiblement éloigné.

Ce fut le cas pour le kilogramme des Archives qui, construit en 1799, se trouve, en 1870, sévèrement critiqué.

En 1872, la Commission Internationale du Mètre décide d'abroger la première définition du kilogramme et de prendre pour unité de masse celle du kilogramme des Archives dans sa forme actuelle (P.V., pp.16 et 21).

Désormais l'unité de masse n'est plus une unité dérivée, mais la troisième unité fondamentale du Système Métrique, indépendante des deux autres, le mètre et la seconde.

-----  
Suite du renvoi de la page 4

\* Cette pression était, à l'époque, celle exercée par une colonne de mercure de 760 mm de hauteur, à 0°C, placée au niveau de la mer en un point du globe de 45° de latitude Nord ou Sud.

En 1954, la 10ème Conférence Générale des Poids et Mesures (pp.79-80) a légèrement modifié cette dernière définition, en adoptant pour l'atmosphère normale la valeur 1 013 250 dynes par centimètre carré ou 101 325 newtons par mètre carré.

Depuis les travaux ayant abouti à la connaissance du volume occupé par un kilogramme d'eau pure à son maximum de densité, l'eau pure est désormais "privée d'air". Une différence de l'ordre de  $3.10^{-6}$  existe, nous le verrons, entre les masses volumiques, à une température et sous une pression données, de l'eau absolument privée d'air et de l'eau saturée d'air, cette dernière étant plus légère.

Aujourd'hui, la définition même de l'eau pure est mise en question, deux échantillons d'eau pure pouvant différer par leur composition isotopique et avoir par là des masses volumiques légèrement différentes dans des conditions données de température et de pression.

Les fondateurs du Système Métrique ont cru utile, vraisemblablement pour des raisons d'ordre pratique, de créer une terminologie spéciale pour les volumes de liquides et de grain. Le volume d'un liquide ou de grain, se mesurant à l'aide du récipient qui contient le produit, a été appelé "capacité". L'unité de capacité a reçu le nom de "litre", dont nous trouvons la première définition à l'article 5 de la loi du 18 Germinal an III, 7 avril 1795 (MOREAU-1965 ab) :

"Le litre est la mesure de capacité dont la contenance sera celle du cube de la dixième partie du mètre."

Le litre est donc, à l'origine, par sa définition, identique au décimètre cube.

En 1880, le Comité International des Poids et Mesures (PV., pp.30, 55 et 62-65) décide d'adopter, pour ses publications et pour son usage officiel le mot "litre" pour désigner, non le volume de liquide égal à un décimètre cube, mais celui d'un kilogramme d'eau pure à sa densité maximale. Ces deux volumes ne sont plus considérés, à l'époque, comme identiques, bien qu'on ne soit pas encore en mesure d'évaluer leur différence d'une façon précise.

Certes, cette décision est fâcheuse, parce qu'elle prépare celle, bien plus grave, que prendra, vingt ans plus tard, la Troisième Conférence Générale des Poids et Mesures. Le litre n'est, toutefois, pas encore une "unité" de volume. Il est seulement l'expression d'une grandeur fondamentale en métrologie, le volume occupé par un kilogramme d'eau à sa densité maximale.

En 1901, la 3ème Conférence Générale des Poids et Mesures va beaucoup plus loin, et décide de faire du litre une unité de volume, principalement destinée aux mesures de haute précision.

La Résolution de la Conférence Générale (p.37) est ainsi libellée :

"Considérant enfin que les déterminations de volume au moyen de liquides sont en général bien plus simples que celles qui résultent des mesures linéaires et sont susceptibles d'une précision supérieure;

La Conférence déclare :

"1° - L'unité de volume, pour les déterminations de haute précision, est le volume occupé par la masse de 1 kilogramme d'eau pure, à son maximum de densité et sous la pression atmosphérique normale; ce volume est dénommé litre;

"2° - Dans les déterminations de volume qui ne comportent pas un haut degré de précision, le décimètre cube peut être envisagé comme équiva-

lent au litre; et, dans ces déterminations, les expressions des volumes basées sur le cube de l'unité linéaire peuvent être substituées à celles qui sont rapportées au litre tel qu'il vient d'être défini."

Cette fois, le litre n'est plus une unité de "capacité", comme pour l'expression des volumes des liquides et du grain, il n'est plus uniquement une dénomination donnée au volume occupé par un kilogramme d'eau pure dans des conditions physiques déterminées, il devient une unité de volume, l'unité fondamentale, qui s'impose pour les déterminations de haute précision.

On ne peut que déplorer cette regrettable décision, regrettable autant sur le plan de la logique, que du point de vue métrologique. Par suite de cette décision, en effet :

- Nous avons, nous le répétons, deux unités de volume, non seulement différentes mais, chose plus grave, très légèrement différentes.

- L'unité fondamentale de volume, le litre, se trouve définie par le résultat numérique de mesures physiques : la valeur du volume d'un kilogramme d'eau dans des conditions données, valeur imparfaitement connue à la date de la définition, et sujette dans le temps à de légères modifications en fonction de l'amélioration des méthodes et des instruments de mesure.

- Le rapport litre/dm<sup>3</sup> étant susceptible de subir de légères retouches dans le temps, et l'unité fondamentale de volume étant le litre,

1°/ ou bien le dm<sup>3</sup> conserve une valeur invariable, dérivant du mètre, et la valeur de l'unité de volume pourrait varier dans le temps,

2°/ ou bien cette unité de volume est invariable, comme toute vraie unité, et c'est la valeur du décimètre cube, fils aîné du mètre, qui pourrait varier.

- Enfin, la détermination du volume occupé par un kilogramme d'eau pure, à son maximum de densité, fait intervenir la masse volumique de l'eau pure, à laquelle on attribuerait l'unité pour valeur maximale.

Or, nous savons aujourd'hui que l'eau pure n'est pas un corps parfaitement défini, que sa composition isotopique varie d'un échantillon à un autre, entraînant des variations très faibles, mais mesurables, de la masse volumique correspondant à des conditions données.

La Résolution 6 de la 12<sup>ème</sup> Conférence Générale des Poids et Mesures, en mettant fin à cette dualité d'unités de volume, redonne au Sys-

tème Métrique ses caractères de simplicité et de clarté dans un domaine où il les avait incontestablement perdus.

1.3. - Valeur du rapport litre/dm<sup>3</sup> - Des déterminations de haute précision du volume occupé par un kilogramme d'eau, privée d'air, à son maximum de densité ou, plus simplement, du rapport litre/dm<sup>3</sup> ou, ce qui revient au même, de la masse volumique maximale de l'eau privée d'air (bien entendu sous une atmosphère normale), ont pu se faire entre 1895 et 1905 lorsque des procédés de réalisation d'objets ayant des dimensions géométriques parfaites, et des méthodes de mesure de précision de dimensions linéaires, ont été mis au point.

Trois séries de déterminations ont été faites de façon indépendante :

- 1° - par GUILLAUME (1910), 3 mesures donnant  
une moyenne :  $\text{litre/dm}^3 = 1 + 29 \cdot 10^{-6}$
- 2° - par CHAPPUIS (1910), 5 mesures donnant  
une moyenne : "  $1 + 26 \cdot 10^{-6}$
- 3° - par MACÉ de LEPINAY, BENOIT et BUISSON  
(1910), 2 mesures donnant une moyenne : "  $1 + 27 \cdot 10^{-6}$ ,

une mesure, dans ce qui vient d'être dit, comprenant en fait un ensemble d'observations portant sur un même objet, cube ou cylindrique, dont le volume a été déterminé successivement par voie géométrique et par pesée hydrostatique.

La moyenne pondérée de ces résultats se trouve entre  $1 + 27 \cdot 10^{-6}$  et  $1 + 28 \cdot 10^{-6}$ .

BENOIT (1910, p.27) propose d'abord la valeur :  $1 + 27 \cdot 10^{-6}$ .

En 1927, GUILLAUME (1927, p.258), en modifiant légèrement les poids attribués aux trois résultats partiels, propose la valeur :  $1 + 28 \cdot 10^{-6}$  comme étant la plus près de la réalité.

Cette proposition est adoptée en 1929 par le Comité International des Poids et Mesures (P.V. XIII, pp.272-273; voir aussi C.I.P.M., P.V. XX, pp.77 et 94-95, 1950).

Cette dernière valeur,  $1 + 28 \cdot 10^{-6}$ , est toujours en vigueur, mais nombre d'ouvrages et de tables de constantes continuent à mentionner pour le rapport litre/dm<sup>3</sup> l'ancienne valeur :  $1 + 27 \cdot 10^{-6}$ .

## 2 - DENSITE ET MASSE VOLUMIQUE - VOLUME MASSIQUE

2.1. - Terminologie - Il faut d'abord signaler une évolution de la terminologie depuis la création du Système Métrique jusqu'à nos jours.

2.1.1. - 1ère époque - Seul le terme de "densité" est utilisé pour exprimer la masse unitaire d'un corps donné. On distingue toutefois entre :

- densité relative, rapportée à un corps de référence, généralement un fluide, liquide ou gaz. La densité relative d'un corps est le rapport de la masse d'un volume donné de ce corps à celle du même volume du corps de référence, dans des conditions données de température et de pression, ces conditions pouvant, d'ailleurs, être différentes pour le corps donné et pour le corps de référence.

Pour les solides et les liquides, le corps de référence est généralement le mercure ou l'eau pure. Les vapeurs et les gaz sont généralement référés à l'air.

Pratiquement, on choisit une fois pour toutes les valeurs de la température et de la pression pour le fluide de référence. Pour l'eau pure, on prend la température de 4°C (densité maximale) et la pression d'une atmosphère normale.

- et densité absolue ou "densité" (tout court), l'équivalent de la masse volumique, c'est-à-dire la masse, dans des conditions précisées de température et de pression, de l'unité de volume du corps en question.

Pour passer de la densité relative à la densité absolue, ou densité, il est évidemment nécessaire de connaître la densité absolue du corps de référence, dans les conditions qui lui sont attribuées de température et de pression.

2.1.2. - 2ème époque - Apparition de la dénomination "masse spécifique". On renonce aux termes "densité relative". On a donc :

- densité, rapportée à un corps de référence, et  
 - masse spécifique, la masse de l'unité de volume du corps considéré (dans les conditions données de température et de pression).

Le mot "densité" (tout court) a donc changé de signification d'une époque à l'autre.

Le volume spécifique représente l'inverse de la masse spécifique, soit le volume, dans les conditions physiques données, de l'unité de masse du corps considéré.

Il est indispensable de remarquer ici que la signification que nous venons de donner aux différents termes de densité, masse et volume spécifiques, n'a jamais pris, à cette deuxième époque, un caractère obligatoire et universel supprimant toute possibilité d'équivoque.

En fait, dans les pays anglo-saxons et dans la littérature scientifique de langue anglaise, le mot "density" a pour définition la masse de l'unité de volume, alors que la "specific gravity" représente la densité relative d'un corps par rapport à un fluide de référence.

Les termes "specific volume" représentent l'inverse de la "density" et non de la "specific gravity".

Il y a donc opposition formelle entre les significations données aux termes "densité" et "masse spécifique" dans l'usage anglo-saxon par rapport à l'usage le plus courant. Cette opposition terminologique serait à ne pas perdre de vue quand on procède à des lectures ou des traductions de textes scientifiques.

Remarquons également que KNUDSEN donne aux différents termes la signification en vigueur dans les pays anglo-saxons. Dans le préambule de ses Tables Hydrographiques (1901), nous trouvons, en effet, la définition suivante :

"s<sub>0</sub> représente la masse spécifique (means the specific gravity) de l'eau de mer à 0° référée à l'eau distillée à 4°."

2.1.3. - 3ème époque - Remontant à 1960, date de l'adoption du Système International d'unités SI, actuellement en vigueur (11ème Conférence Générale des Poids et Mesures).

Le terme "spécifique" est abandonné. La masse spécifique et le volume spécifique s'appellent désormais, respectivement "masse volumique" et "volume massique".

La masse volumique d'un corps, dans des conditions données de température et de pression, représente aujourd'hui la masse, dans ces conditions, de l'unité de volume de ce corps.

Le volume massique, inverse de la masse volumique, est le volume occupé par l'unité de masse d'un corps dans des conditions données de température et de pression.

La signification du terme "densité" devient un peu plus confuse. La 11ème Conférence Générale des Poids et Mesures, dans la liste des unités

du Système SI, mentionne la "densité" comme synonyme de "masse volumique". Mais cette définition n'est pas sanctionnée par une résolution formelle, et le terme "densité" garde dans les milieux scientifiques son ancienne signification (de la 2ème époque), faisant intervenir un fluide de référence.

Il serait souhaitable qu'une prochaine Conférence Générale des Poids et Mesures prononce à l'égard du mot "densité" qui fait double emploi avec ceux de "masse volumique", la même condamnation que celle dont vient d'être l'objet le mot "litre". Le mot "densité" n'aurait plus de signification propre et pourrait "dans l'usage courant", être pris comme synonyme de "masse volumique".

Une pareille décision mettrait fin à une source de confusion.

2.2. - Choix de l'unité de volume - La dualité qui a existé de 1901 à 1964 dans le domaine de l'unité de volume se répercute évidemment sur celui de l'expression des grandeurs : densité, masse volumique et volume massique, qui pouvaient avoir chacune deux valeurs suivant qu'elles sont référées au litre ou au décimètre cube comme unité de volume.

Il semble qu'il ait été, à la longue, tacitement convenu d'associer :

- les termes "volume" et "dm<sup>3</sup>", et de réserver, dans la mesure du possible, ces termes aux déterminations faites par voie géométrique;
- les termes "capacité" et "litre" et de réserver cette dénomination aux déterminations obtenues par voie pondérale.

Suivant ces tacites conventions, les grandeurs "masse spécifique" ou "volumique" et "volume spécifique" ou "massique" seraient rapportées à l'unité de "volume", le dm<sup>3</sup>. La densité, par contre, grandeur sans dimensions, aurait la même valeur numérique qu'elle que fussent les unités employées. Nous verrons toutefois que, par suite du choix du liquide de référence, l'eau pure purgée d'air, à 4°C (et sous une atmosphère normale), la densité exprime également la valeur de la masse volumique rapportée au litre.

2.3. - Relations entre les grandeurs : densité, masse volumique et

volume massique - La densité d'un corps à t°C et sous p atmosphères normales est égale au rapport de la masse d'un volume v du corps pris à t°C et sous p atmosphères normales, à celle d'un même volume v du corps de référence, ce dernier étant pris dans les conditions qui lui sont fixées.

Pour les solides et les liquides, pour l'eau de mer en particulier, le corps de référence est l'eau pure, privée d'air, à 4°C, et sous 1 atmosphère normale.

Nous pouvons donc écrire, en nous limitant, pour simplifier, à la pression d'une atmosphère normale pour le corps considéré :

$$\text{densité d'un corps à } t^{\circ}\text{C} = \frac{\text{masse volumique du corps à } t^{\circ}\text{C}}{\text{masse volumique de l'eau pure, privée d'air, à } 4^{\circ}\text{C}}$$

Si, ce qui est rationnel, nous rapportons la masse volumique au  $\text{dm}^3$ , nous avons :

$$\text{densité à } t^{\circ}\text{C} = \frac{\text{masse volumique à } t^{\circ}\text{C (en kg/dm}^3\text{)}}{\text{masse de 1 dm}^3 \text{ d'eau pure, privée d'air, à } 4^{\circ}\text{C (en kg)}}$$

Or, la masse de 1 litre, soit  $(1 + 28 \cdot 10^{-6}) \text{ dm}^3$ , d'eau pure, privée d'air, à 4°C (et sous 1 atmosphère normale) est, par définition, 1 kg.

La masse de 1  $\text{dm}^3$  d'eau pure, figurant au dénominateur est donc égale à

$$\frac{1}{1 + 28 \cdot 10^{-6}} = 1 - 28 \cdot 10^{-6} \text{ kg.}$$

On a donc :

$\frac{\text{masse volumique (en kg/dm}^3\text{) ou g/cm}^3\text{)}}{\text{densité}} = 1 - 28 \cdot 10^{-6}$
--------------------------------------------------------------------------------------------------------------

Si par contre, nous rapportons la masse volumique au litre, nous écrivons :

$$\begin{aligned} \text{densité à } t^{\circ}\text{C} &= \frac{\text{masse de 1 litre du corps à } t^{\circ}\text{C}}{\text{masse de 1 litre d'eau pure, privée d'air, à } 4^{\circ}\text{C}} \\ &= \underline{\text{masse de 1 litre du corps à } t^{\circ}\text{C}}, \end{aligned}$$

la valeur numérique du dénominateur étant égale à 1.

La densité d'un corps a donc la même valeur numérique que sa masse volumique exprimée en kg/litre (ou en g/ml).

Nous pouvons enfin écrire :

$$\begin{aligned} \text{Volume massique (en dm}^3/\text{kg)} &= \frac{1}{\text{masse volumique (en kg/dm}^3)} = \\ &= \frac{1 + 28 \cdot 10^{-6}}{\text{densité}} = \frac{1}{(1 - 28 \cdot 10^{-6}) \text{ densité}} \end{aligned}$$

2.4. - Conséquence de l'abandon du litre sur l'expression de la masse volumique - La masse volumique maximale de l'eau pure, privée d'air, sous 1 atmosphère normale, n'est plus égale à l'unité.

Dans le système C.G.S., elle est égale à :

$$\frac{1}{1 + 28 \cdot 10^{-6}} = (1 - 28 \cdot 10^{-6}) = 0,999\ 972 \text{ g/cm}^3.$$

Dans le système SI, elle est égale à :

$$(1 - 28 \cdot 10^{-6}) \cdot 10^3 = 999,972 \text{ kg/m}^3$$

Aux anciennes valeurs de la densité de l'eau pure, données par les Tables de CHAPPUIS (1907) ou de THIESEN (1900), il faut substituer celles de la masse volumique dans l'un des systèmes d'unités, C.G.S. ou S.I.

Dans le système C.G.S., la masse volumique, exprimée en g/cm<sup>3</sup>, s'obtient avec une approximation suffisante en retranchant 28 unités de la 6<sup>e</sup> décimale de la valeur de la densité se rapportant aux mêmes conditions de température et de pression. Il suffira ensuite de multiplier par 1 000 la valeur ainsi obtenue pour avoir la masse volumique dans le système SI (en kg/m<sup>3</sup>).

Nous continuerons donc à avoir recours à l'eau pure comme liquide de référence pour les déterminations des volumes et des masses volumiques

des solides et des liquides. Mais nous nous servons, pour nos calculs, des nouvelles tables de la masse volumique de l'eau pure à la place des anciennes tables de la densité.

Dans le problème particulier de la comparaison des masses volumiques et des densités, dont nous nous occupons ici, le système C.G.S. est plus commode que le système SI et nous l'adopterons dans tout ce qui va suivre.

Les différentes tables océanographiques donnant la densité de l'eau de mer sous une atmosphère en fonction de la température gagneraient à être également converties en tables de la masse volumique.

Pour les eaux océaniques à salure normale voisine de 35 o/oo, la densité moyenne étant de l'ordre de 1,03, la masse volumique, exprimée en g/cm<sup>3</sup>, a pour valeur :

$$1,03 (1 - 28 \cdot 10^{-6}) = 1,03 - 29 \cdot 10^{-6}.$$

Pour ces eaux océaniques, la valeur exacte de la masse volumique, exprimée en g/cm<sup>3</sup>, s'obtient donc en retranchant 29 unités de la 6ème décimale de celle de sa densité à la température considérée.

### 3. - PERSPECTIVES D'AMELIORATION DE LA PRECISION DANS LES DETERMINATIONS DE LA MASSE VOLUMIQUE

3.1. - Le liquide de référence. - Il est rare qu'une détermination de la masse volumique d'un solide ou d'un liquide se fasse par mesure directe du volume par voie géométrique.

Le volume du récipient qu'on remplit de liquide, celui du solide que l'on trempe dans un liquide, sont indirectement déterminés par recours à un liquide de référence.

Le mercure, par suite notamment de la valeur très élevée de sa masse volumique, est très rarement utilisée comme liquide de référence.

C'est donc l'eau qui, malgré les sérieux inconvénients que présente son emploi, et notamment la quasi-impossibilité de la maintenir un certain temps à l'état de grande pureté, reste le liquide de référence le plus universellement utilisé pour les déterminations des masses volumiques.

Toute amélioration de la précision dans ces déterminations reste donc subordonnée à une amélioration de nos connaissances de la masse volu-

mique de l'eau pure, dans les différentes conditions de température, de pression, de concentration en gaz dissous et de composition isotopique.

Essayons d'évaluer la précision des données que nous possédons sur la masse volumique de l'eau pure, données basées sur des déterminations fondamentales datant du début de ce siècle.

### 3.2. - Tables de la densité de l'eau pure en fonction de la température

Nous disposons de deux tables donnant la densité (rapportée à l'eau pure, privée d'air, à 4°C et sous une atmosphère normale) de l'eau pure, privée d'air, à la pression d'une atmosphère normale, en fonction de la température.

Il s'agit des Tables de CHAPPUIS (1907) et de THIESEN (1900). La première est déduite de deux séries de mesures effectuées au Pavillon de Breteuil en 1891 et 1897, la seconde, de mesures effectuées en 1896 à l'Institut Impérial Physico-Technique de Charlottenburg, avec l'aide de SCHEEL et DIESELHORST.

Ces tables donnent les valeurs de la densité à 7 décimales pour toutes les valeurs de la température, exprimées en dixième de degré Celsius, comprises entre 0 et 40°C. Il est entendu que seules les six premières décimales ont une signification, la septième étant indiquée pour les besoins de l'interpolation.

Nous pouvons remarquer :

1°) que les valeurs obtenues par CHAPPUIS dans ses deux séries de déterminations, effectuées en 1891 et en 1897, présentent entre elles des écarts qui augmentent avec la température, les valeurs de 1891 étant régulièrement plus élevées que celles de 1897. L'écart est de : 0 à  $1 \cdot 10^{-6}$  de 0 à 16°C,  $2 \cdot 10^{-6}$  de 16 à 21°C,  $3 \cdot 10^{-6}$  de 22 à 34°C,  $4 \cdot 10^{-6}$  de 35 à 38°C, et  $5 \cdot 10^{-6}$  de 39 à 40°C (CHAPPUIS-1907, pp. D 35 et D 36).

2°) qu'il existe de petits écarts entre les valeurs indiquées dans les Tables de CHAPPUIS et de THIESEN pour une même température. Ces écarts augmentent également avec la température, les valeurs de THIESEN étant systématiquement plus faibles que celles de CHAPPUIS. Ils sont compris entre 0 et  $1 \cdot 10^{-6}$  pour les températures compris entre 0 et 16°C, égaux à  $2 \cdot 10^{-6}$  de 17 à 18°C, comprises entre 3 et  $6 \cdot 10^{-6}$  de 19 à 39°C. L'écart est de  $9 \cdot 10^{-6}$  à 40°C (CHAPPUIS-1907, p. D 37).

TILTON et TAYLOR (1937) ont repris les résultats de CHAPPUIS et abouti à une table remaniée, dont les valeurs présentent, par rapport à celle de CHAPPUIS des différences atteignant  $2 \cdot 10^{-6}$ , mais qui ne réduisent pas les écarts existants avec la table de THIESEN.

Il est malaisé de définir l'origine de ces divers écarts, et surtout d'interpréter la constance de leur signe et leur accroissement régulier avec la température. Les déterminations de THIESEN et de CHAPPUIS ont été effectuées à la même époque, avec des soins comparables, des méthodes et des instruments de mesure de précision comparable. Les erreurs inhérentes aux méthodes et aux instruments ne dépassent probablement pas, au total, une unité de la 6ème décimale. L'influence de l'air dissous doit être ici très faible, les erreurs qui en auraient résulté devant diminuer, en valeur absolue, avec la température, alors que nos écarts augmentent, au contraire, avec cette grandeur. Une explication possible pourrait être trouvée dans les différences de composition isotopique des échantillons d'eau ayant servi aux diverses déterminations.

Il résulte finalement de nos remarques que, dans les déterminations de très haute précision, nous aurions avantage à prendre l'eau pure à des températures inférieures ou égales à  $16^{\circ}\text{C}$ , pour lesquelles la densité est donnée par les tables avec une incertitude moyenne d'une unité de la 6ème décimale.

3.3. Masse volumique de l'eau pure - Nous avons vu que, pour obtenir, dans le système C.G.S., la masse volumique de l'eau pure, la densité doit être multipliée par  $1/1,000\ 028$ , valeur de la masse volumique du liquide de référence à  $4^{\circ}\text{C}$  (et sous une atmosphère normale). Cette valeur est, elle-même, connue avec une incertitude de l'ordre de  $1 \cdot 10^{-6}$ . L'incertitude totale sur la valeur de la masse volumique de l'eau pure est donc de l'ordre de  $1 \cdot 10^{-6}$  ( $\text{g/cm}^3$ ) pour  $4^{\circ}\text{C}$ , et de  $2 \cdot 10^{-6}$  pour toute autre température inférieure ou égale à  $16^{\circ}\text{C}$ .

Pour atteindre cette valeur limite dans les déterminations des masses volumiques, les mesures sur le liquide de référence doivent être faites avec de l'eau privée d'air et sous une atmosphère normale. Dans la pratique, ces conditions ne sont pas exactement remplies, et il est nécessaire de disposer d'excellentes formules de correction, qui nous manquent en partie.

3.4. - Influence des gaz dissous. - MAREK (1891) a essayé le premier de mesurer la différence, pour une même température  $t^{\circ}\text{C}$ , entre la densité  $d_t$  d'un échantillon d'eau privée d'air et celle,  $d'_t$ , de la même eau saturée d'air. De  $1$  à  $14^{\circ}\text{C}$ , cette différence est de l'ordre de  $3 \cdot 10^{-6}$  et diminue aux températures plus élevées.

Le tableau de MAREK (p.172), qui donne les valeurs de  $d_t - d'_t$ , pour les valeurs entières de la température de 0 à 20°C, est reproduit par GUILLAUME (1910, p.275), CHAPPUIS (1910a, p.68) et par diverses tables de constantes, dont celle de ABRAHAM et SACERDOTE (1913, p.138).

MAREK reconnaît lui-même le caractère très relatif qu'il faut attribuer, dans ses observations, aux termes "privée" et "saturée" d'air. Dans ces observations, l'eau était d'abord débarrassée de l'air qu'elle contenait sous le vide d'une machine pneumatique entre 20 et 30°C. Elle était ensuite supposée saturée d'air après une exposition, sans agitation, durant un à trois jours à l'air atmosphérique, durée nettement insuffisante pour atteindre la saturation.

CHAPPUIS (1910 b) a repris la question en commençant par une étude de la vitesse de dissolution de l'air atmosphérique dans l'eau.

L'eau, d'abord privée d'air, est exposée sans agitation à l'air libre. Des prélèvements sont effectués à divers moments, à un niveau moyen de 12 cm au-dessous de la surface, à une température moyenne de 13,5°C, et analysés. Le résultat est qu'au bout de 100 heures, soit plus de 4 jours, l'eau n'atteignait que 74,3 % de sa saturation.

CHAPPUIS a ensuite procédé à une mesure très précise de la perte de densité que subit l'eau en se saturant d'air aux températures comprises entre 5 et 8°C. Cette perte est de  $3,0 \cdot 10^{-6}$ .

Tel est l'état de nos connaissances actuelles sur l'influence de l'air dissous dans l'eau. Elles sont imprécises, le tableau de MAREK se rapportant à des conditions d'absence d'air et de saturation certainement éloignées des conditions réelles. Elles sont insuffisantes, car nous ne connaissons que la différence entre les deux conditions extrêmes, ce qui nous oblige à admettre que la diminution de la densité de l'eau est proportionnelle à son degré de saturation.

En pratique, on essaie d'opérer avec de l'eau exempte d'air. Mais la pesée hydrostatique dure un temps appréciable, durant lequel l'eau reste exposée au contact de l'air. A la fin des mesures, le degré de saturation est approximativement apprécié à partir de la durée de l'exposition à l'air et la correction effectuée, soit à partir du tableau de MAREK, soit en prenant la valeur moyenne de  $3 \cdot 10^{-6}$  pour la différence entre les conditions extrêmes.

Cette manière de faire entraîne sur la valeur de la densité une erreur pouvant largement dépasser une unité de la 6ème décimale.

Une nouvelle étude de la variation de la masse volumique de l'eau en fonction des gaz dissous, pour toute température comprise entre 0 et 40°C, est aujourd'hui indispensable. Nous pensons préférable que la masse volumique y soit rapportée à la quantité de gaz dissous par unité de volume plutôt qu'au degré de saturation.

Dans les mesures de très haute précision, toute détermination devrait être précédée et suivie d'une mesure de la masse de gaz dissous par unité de volume, la correction devant se faire, avec précision, à partir de la moyenne des résultats de ces deux mesures.

3.5. - Influence de la pression - On se rapporte aux travaux d'AMAGAT (1883) et de PAGLIANI et VICENTINI (1884) et on admet qu'à une augmentation de pression de 1 mm de mercure correspond une augmentation de la masse volumique de  $0,066 \cdot 10^{-6}$  g/cm<sup>3</sup> (GUILLAUME-1910, pp.273-274; CHAPPUIS-1910 a, p.68). Les tables d'EKMANN (1910) donnent des résultats du même ordre de grandeur : de  $0,067 \cdot 10^{-6}$  à 0°C à  $0,061 \cdot 10^{-6}$  à 20°C.

L'incertitude sur le facteur 0,066 est donc de l'ordre de quelques unités de la troisième décimale. Cette précision est suffisante pour les déterminations faites à l'air libre, pour lesquelles la pression atmosphérique varie dans des limites faibles.

Pour les déterminations faites à des pressions artificiellement élevées ou réduites, une meilleure connaissance de la valeur du troisième chiffre décimal deviendrait indispensable.

En conclusion, dans l'état actuel de nos connaissances sur la masse volumique de l'eau pure, et compte non tenu de l'influence certaine, mais encore mal connue, de la composition isotopique de l'eau, toute mesure de masse volumique se trouve limitée à une précision de 2 unités de la 6ème décimale si, pour l'eau pure, on opère à 4°C et à 3 unités de la 6ème décimale si l'on opère à une température différente, mais ne dépassant pas 16°C. Une incertitude d'une unité de la 6ème décimale affecte, en effet, la valeur fondamentale de la masse volumique de l'eau à 4°C, une autre, de même grandeur, affecte les valeurs données par les tables actuelles de la densité de l'eau privée d'air, et une troisième, également de même importance, pouvant provenir du facteur gaz dissous.

Une meilleure connaissance de l'influence des gaz dissous permettrait d'abaisser légèrement cette limite. Une amélioration de nos connaissances sur l'influence de la pression, tout en étant très souhaitable, n'aurait, par contre, de conséquences sensibles que pour des mesures faites sous des pressions très différentes de la pression atmosphérique.

3.6. - Influence de la composition isotopique de l'eau - Nous savons que la composition isotopique de l'eau naturelle varie légèrement en fonction de la saison, du climat, du lieu, de sa latitude et de son altitude (CRAIG-1961 a b, DANSGAARD-1964). Nous savons aussi qu'elle se modifie par distillation.

Si nous exceptons les eaux provenant des glaces polaires, exceptionnellement pauvres en isotopes lourds, nous croyons pouvoir affirmer, à la lumière des données actuellement disponibles sur la question, que dans des conditions données de température et de pression, les masses volumiques des différentes eaux naturelles pures, pourraient accuser, par rapport à une eau de référence de masse volumique moyenne, des écarts pouvant atteindre, dans les cas extrêmes,  $7.10^{-6}$  g/cm<sup>3</sup> mais qui, en fait, dépasseraient très rarement  $4.10^{-6}$  g/cm<sup>3</sup>.

Dans ces conditions, l'eau pure pourrait être considérée, au regard de la masse volumique, comme un corps bien défini, pour les déterminations de précision moyenne, précision limitée à environ une demi-unité de la 5ème décimale (g/cm<sup>3</sup>).

Mais ce qui intéresse particulièrement le métrologiste, c'est l'eau dite "distillée", généralement bi ou multi-distillée, obtenue à partir de l'eau du robinet, et dont il dispose normalement en laboratoire pour les déterminations de masse volumique.

La distillation ayant pour effet d'apporter une légère modification à la composition isotopique du liquide, donc à sa masse volumique, il serait souhaitable qu'une étude expérimentale nous renseigne sur les écarts que pourraient avoir dans des conditions données, par rapport à une eau de référence, les masses volumiques des différentes préparations d'eau distillée, obtenues dans divers pays, en fonction d'une part des conditions géographiques de ces pays (climat, latitude, altitude) et, d'autre part, du procédé de distillation et du nombre des distillations.

Nous pourrions alors mieux définir, pour l'eau distillée, la limite de précision sur la masse volumique en deçà de laquelle ce liquide pourrait être considéré comme un corps bien défini. La connaissance de la composition isotopique ne serait nécessaire qu'au delà de cette limite de précision.

Une telle limite serait utile à connaître, peu d'observateurs ayant aujourd'hui la possibilité de procéder à une étude de la composition isotopique de l'eau à l'appui d'une détermination de masse volumique.

En attendant qu'une telle étude expérimentale soit entreprise, nous pensons raisonnable d'attribuer à l'eau distillée la même limite de précision

que nous avons attribuée à l'eau pure en général, soit une demi unité de la 5ème décimale ( $\text{g/cm}^3$ ).

Une précision supérieure, qui atteindrait ou même dépasserait l'unité de la 6ème décimale de la masse volumique exprimée en  $\text{g/cm}^3$ , ne saurait être acquise qu'en tenant compte de la composition isotopique de l'eau. Le problème devient alors très compliqué. Nous aurions besoin de connaître, avec une précision suffisante, la loi de variation de la masse volumique de l'eau en fonction de la proportion des différents isotopes entrant dans sa composition.

Enfin, lors de déterminations de masses volumiques, la composition isotopique de l'eau de référence devrait être très précisément connue par spectrométrie de masse.

A ce stade, il serait peut-être plus avantageux de reconsidérer le problème dans son ensemble et de choisir un nouveau liquide métrologique mieux défini que l'eau distillée, et dont on déterminerait la masse volumique en fonction de la température, de la pression et des gaz qui y sont dissous.

Un tel corps de référence, qui permettrait de reculer très sensiblement les limites de précision sur la détermination des masses volumiques, pourrait être une eau artificiellement formée d'un seul isotope d'hydrogène et d'un seul isotope d'oxygène.

La préparation et la conservation à l'état de grande pureté d'une telle eau poseront des problèmes nouveaux et ardues.

L'étude "métrologique" des propriétés physiques de ce corps nouveau nous apparaît comme une entreprise encore plus ardue, que seul le Bureau International des Poids et Mesures serait à même de mener à bon terme.

#### BIBLIOGRAPHIE

- COMITE INTERNATIONAL DES POIDS ET MESURES, P.V.,  
 1880, pp.30, 55 et 62-65.  
 1929, XIII, pp.272-273.  
 1950, XXIII, pp.77 et 94-95.  
 1960, 2ème série, XXVIII, 49ème session, pp.36-37, 1962.
- COMMISSION INTERNATIONALE DU METRE. Réunion Générale de 1872, P.V.,  
 pp.16 et 21. - Impr. Nationale, Paris.

- COMPTE RENDU DES SEANCES DE LA TROISIEME CONFERENCE GENERALE DES POIDS ET MESURES, réunie à Paris en 1901. - Trav. et Mém. du B.I.P.M., XII, p.37, 1902.
- COMPTE RENDU DES SEANCES DE LA DIXIEME CONFERENCE GENERALE DES POIDS ET MESURES, réunie à Paris en 1954, pp.79-80, Gauthier.-Villars, Paris, 1955.
- COMPTE RENDU DES SEANCES DE LA ONZIEME CONFERENCE GENERALE DES POIDS ET MESURES, Paris, 11-20 octobre 1960, pp.87-88, Ibid., 1961.
- COMPTE RENDU DES SEANCES DE LA DOUZIEME CONFERENCE GENERALE DES POIDS ET MESURES, Paris, 6-13 octobre 1964, p.93, Ibid., 1964.
- ABRAHAM H., SACERDOTE P. (1913) - Recueil des Constantes Physiques, 753 p., Gauthier-Villars, Paris.
- AMAGAT E.-H. (1883) - Mémoire sur l'élasticité et la dilatation des fluides jusqu'aux très hautes pressions, 4ème mémoire. - Ann. de Chimie et de Physique, XXIX, 6ème série, p.543.
- AMAGAT E.-H., DECOMBE L. (1913) - Compressibilité : Eau. - in ABRAHAM H. et SACERDOTE P., 1913, tableaux 62 et 63, pp.210-212; tableau 73, pp.226-227.
- BENOIT J.-R. (1910) - Résumé et conclusions générales des travaux relatifs au volume du kilogramme d'eau. - Trav. et Mém. du B.I.P.M., XIV, pp.1-8.
- CHAPPUIS P. (1907) - Dilatation de l'eau. - Trav. et Mém. du B.I.P.M., XIII, D 1 à D 40.
- " (1910 a) - Détermination du volume du kilogramme d'eau (Mesures par la première méthode interférentielle). - Ibid., XIV, pp.1-164.
- " (1910 b) - Etude de l'influence de l'air dissous sur la densité de l'eau. - Ibid., XIV, pp.1-63.
- " (1913) - Densité et dilatation de l'eau. - in ABRAHAM H. et SACERDOTE P., 1913, tableau 39, pp.134-138.
- CRAIG H. (1961 a) - Isotopic Variation in Meteoric Maters. - Science, CXXIII, pp.1702-1703.

- CRAIG H. (1961 b) - Standard for reporting Concentrations of Deuterium and Oxygen 18 in Natural Waters. - *Ibid.*, CXXXVIII, pp.1833-1834.
- DANSGAARD W. (1964) - Stables isotopes in precipitation. - *Tellus*, XVI (4), pp.436-468.
- EKMAN V.W. (1910) - Tables for sea-water under pressure. - *Cons. Perm. Intern. Expl. Mer, Public. Circonstance n°49*, 48 p.
- GUILLAUME C.-E. (1910) - Détermination du volume du kilogramme d'eau (Mesures par la Méthode des Contacts). - *Trav. et Mém. du B.I.P.M.*, XIV, pp.1-276.
- " (1927) - La Création du Bureau International des Poids et Mesures et son Œuvre, p.258, Gauthier -Villars, Paris.
- KNUDSEN M., (1911) - Hydrographical Tables. - Copenhagen.
- MACE DE LEPINAY J., BUISSON H., BENOIT J.R. (1910) - Détermination du volume du kilogramme d'eau (Mesures par la seconde méthode interférentielle). - *Trav. et Mém. du B.I.P.M.*, XIV, pp.1-28.
- MAREK W. (1891) - Ausdehnung des Wassers. - *Annalen der Physik und Chemie*, XLIV, pp.171-172.
- MOREAU H., (1965 a) - Litre and Cubic decimetre. - *Metric Measures (India)*, VIII (2), pp.8-12.
- " (1965 b) - Litre et Décimètre cube. - *Bulletin de l'Organisation Internationale de Métrologie légale*, Paris, juin 1965, n°20, pp.46-50.
- PAGLIANI S., VICENTINI G. (1884) - Sulla compressibilità dei liquidi. - I. - Risultati delle ricerche sull'acqua. - *Atti della Reale Accademia dei Lincei (Memorie)*, 3° série, XIX, p.273.  
et *Jour. de Phys.* 2° série, IV, p.289.
- THIESEN M. (1900) - Untersuchungen über die thermische Ausdehnung von festen und tropfbarflüssigen Körpern, ausgeführt durch M. THIESEN, K. SCHEEL und H. DIESELHORST. - *Wissenschaftliche Abhandlungen der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt*, III, p.68.
- TILTON L.W., TAYLOR J.K. (1937) - Accurate Representation of the Refractivity and Density of Distilled Water as a function of Temperature. - *Jour. of Res. of the Nat. Bur. of Standards*, Washington, XVIII, Res. Paper 971, pp.205-214.