

12 Mélanges de gaz

On s'est principalement limité jusqu'à présent à l'étude des substances pures. Or, bon nombre de problèmes thermodynamiques font intervenir des mélanges de substances pures.

On s'intéressera dans ce chapitre aux propriétés thermodynamiques des mélanges de gaz, et plus particulièrement des mélanges de gaz parfaits. Ceci nous conduira à considérer un modèle simplifié pour des mélanges de gaz dont un est condensable comme le mélange d'air et de vapeur d'eau.

12.1 Généralités et mélanges de gaz parfaits

Soit un mélange de n_s constituants, chacun étant une substance pure. La masse et le nombre de moles totaux sont respectivement

$$m = m_1 + m_2 + \dots + m_{n_s} = \sum m_i$$

$$n = n_1 + n_2 + \dots + n_{n_s} = \sum n_i$$

On caractérise ce mélange par le titre ou fraction molaire

$$y_i = \frac{n_i}{n} \quad (12.1)$$

ou par le titre ou fraction massique

$$z_i = \frac{m_i}{m} \quad (12.2)$$

Ces deux grandeurs sont évidemment liées. En effet, puisque $m_i = n_i M_i$ où M_i est la masse molaire du constituant i ,

$$z_i = \frac{n_i M_i}{\sum n_j M_j} = \frac{y_i M_i}{\sum y_j M_j} \quad (12.3)$$

Inversément,

$$y_i = \frac{n_i}{n} = \frac{m_i/M_i}{\sum m_j/M_j} = \frac{z_i/M_i}{\sum z_j/M_j} \quad (12.4)$$

La masse molaire du mélange vaut, elle

$$M = \frac{m}{n} = \sum y_i M_i = \frac{1}{\sum z_i/M_i} \quad (12.5)$$

On considère plusieurs quantités de gaz de nature différente à la même pression et à la même température. On les met en contact, et on les laisse diffuser jusqu'à ce qu'ils forment un mélange homogène. Ce faisant, on constate que les deux lois suivantes sont vérifiées.

12.1.1 Première loi des mélanges

Le mélange de gaz s'effectue sans variation de volume si la pression et la température ne varient pas.

En pratique, le volume total étant constant au cours de la transformation, on constate que ni pression ni température ne varient au cours du mélange.

Par conséquent, V_i étant le volume occupé initialement par le constituant i , et V étant le volume total

$$V = \sum V_i \quad (12.6)$$

Il en résulte qu'un mélange de gaz parfaits obéit à la loi de BOYLE-MARIOTTE. En effet,

$$pV = \sum pV_i = \sum n_i \bar{R}T = \sum m_i R_i T = f(T)$$

12.1.2 Deuxième loi des mélanges

L'énergie interne d'un mélange de gaz parfaits est égale à la somme des énergies internes de chacun des constituants à la même température.

En pratique, on constate que le mélange s'effectue dans échange de chaleur (par une expérience analogue à celle de JOULE p. ex.), et donc sans variation d'énergie interne (puisque'il n'y a pas de travail reçu non plus).

$$U = \sum U_i = \sum n_i \bar{u}_i = \sum m_i u_i \quad (12.7)$$

On en déduit que, puisque l'énergie interne de chaque constituant ne dépend que de la température, il en va de même de l'énergie interne du mélange.

Puisque le mélange de gaz parfaits obéit aux lois de JOULE et de BOYLE-MARIOTTE, il constitue également un gaz parfait : il obéit à la loi des gaz $pV = n\bar{R}T$, et ses propriétés sont calculables pour autant que l'on connaisse l'une des chaleurs massiques.

12.1.3 Enthalpie d'un mélange

Comme $H = U + pV$, il résulte des deux lois de mélanges que

$$H = \sum H_i = \sum n_i \bar{h}_i = \sum m_i h_i \quad (12.8)$$

12.1.4 La pression partielle d'un constituant

Considérons un mélange de gaz parfaits de composition connue à une pression p et une température T données et occupant un volume V donné. Si chaque constituant était seul à occuper le volume, sa pression vaudrait

$$p_i V = n_i \bar{R} T = p V_i \quad (12.9)$$

où V_i serait le volume occupé par le constituant i à la pression p et la température T . Par conséquent, en vertu de la première loi des mélanges

$$\sum p_i V = p \sum V_i \quad \rightarrow \quad \sum p_i = p \quad (12.10)$$

résultat connu sous le nom de **loi de Dalton**. On donne dès lors à la grandeur p_i le nom de **pression partielle** du constituant i .

Il en résulte que

$$\frac{p_i}{p} = \frac{V_i}{V} = \frac{n_i}{n} = y_i \quad (12.11)$$

12.1.5 Chaleurs massiques d'un mélange

En divisant les équations (12.7–12.8) par la masse globale du mélange, on obtient les variantes massiques

$$u = \sum z_i u_i \quad h = \sum z_i h_i$$

d'où, en dérivant par rapport à la température

$$c_v = \sum z_i c_{v,i} \quad c_p = \sum z_i c_{p,i} \quad (12.12)$$

12.1.6 Entropie d'un mélange

L'entropie d'un gaz parfait est fonction non seulement de la température, mais aussi de la pression. Comme chaque constituant est à sa pression partielle,

$$S = \sum n_i \bar{s}_i(T, p_i) \quad (12.13)$$

On peut tirer de cette relation la variation d'entropie au cours de l'opération de mélange considérée en début de section. Chaque constituant étant initialement à pression p et après mélange à sa pression partielle p_i ,

$$S_b - S_a = \sum n_i (\bar{s}_i(T, p_i) - \bar{s}_i(T, p)) = -\bar{R} \sum n_i \ln \left(\frac{p_i}{p} \right) = -\bar{R} \sum n_i \ln y_i \quad (12.14)$$

Une conclusion intéressante est que la variation d'entropie ne dépend que du nombre de mols de chaque constituant, et non de leur nature. Ainsi, l'augmentation d'entropie due au mélange d'une mole d'azote avec une mole d'oxygène est identique à celle due au mélange d'une mole d'azote avec une mole d'hydrogène. Mais d'autre part, il est clair qu'il n'y a pas de variation d'entropie si l'on mélange une mole d'azote avec une autre mole d'azote ! La variation d'entropie dépend donc de notre capacité à distinguer les gaz mélangés.

12.2 Modèle simplifié d'un mélange d'un gaz et d'une vapeur condensable

12.2.1 Généralités

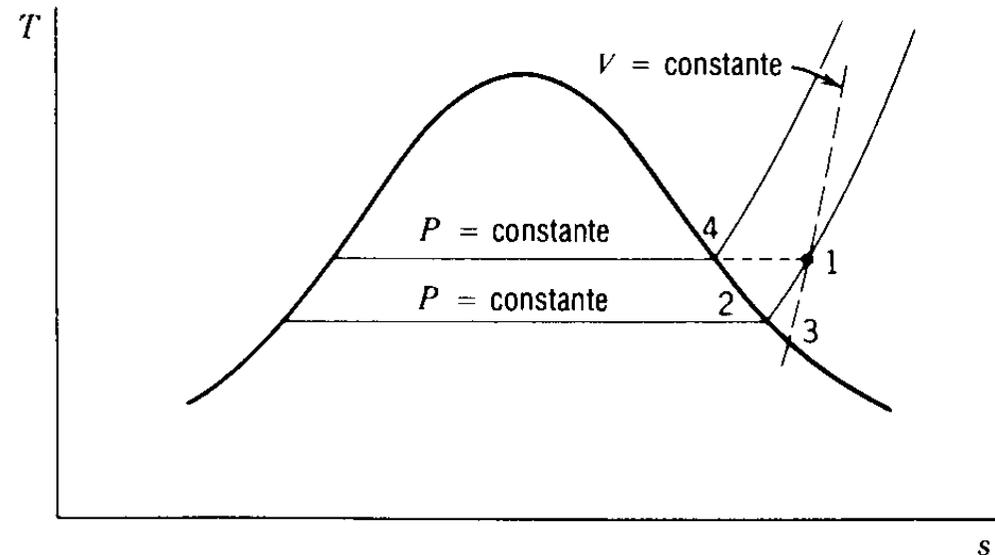
On considère à présent le cas d'un mélange d'un gaz avec une vapeur condensable. L'exemple le plus familier est le mélange d'air et de vapeur d'eau que l'on rencontre dans les problèmes de conditionnement d'air et de séchage. Dans certaines circonstances, la vapeur se condense partiellement, et est donc en équilibre avec une phase liquide (ou solide).

Ce genre de problèmes s'analyse aisément en faisant les hypothèses suivantes :

1. la phase liquide ou solide ne contient aucun gaz dissous ;
 2. la phase gazeuse peut être considérée comme un mélange de gaz parfaits ;
 3. l'équilibre entre la phase liquide et le mélange à une pression et une température données n'est pas influencé par la présence de l'autre constituant.
- Il s'ensuit qu'à l'équilibre, la pression partielle de vapeur est égale à la pression de saturation à la température du mélange.

Considérons tout d'abord un mélange gaz-vapeur à une température T supérieure à la température de saturation correspondant à la pression partielle de la vapeur, de sorte que la vapeur est surchauffée. Corollairement, la pression partielle est inférieure à la pression de saturation à la température donnée.

Si l'on refroidit le mélange à pression constante, alors la vapeur va se condenser lorsque la température atteint la température de saturation correspondant à la pression partielle de la vapeur. On appelle cette température la **température de rosée** du mélange. La situation est illustrée dans le diagramme $T - s$ de la vapeur ci-dessous.



12.2.2 L'humidité relative

Si la pression partielle de vapeur est précisément égale à la pression de saturation à la température considérée, le mélange est appelé **mélange saturé** (« air saturé » pour le mélange air-vapeur d'eau).

On définit l'**humidité relative** comme le rapport entre la fraction molaire de la vapeur à celle d'un mélange saturé à la même température et à la même pression globale. Comme la fraction molaire est égale au rapport pression partielle/pression globale, on a donc

$$\phi = \frac{p_v}{p_{\text{sat}}} \quad (12.15)$$

Par exemple, dans le cas représenté dans le **diagramme précédent**,

$$\phi_1 = \frac{p_1}{p_4}$$

12.2.3 L'humidité absolue

L'humidité absolue ω d'un mélange air-vapeur d'eau est le rapport de la masse de vapeur d'eau à la masse d'air

$$\omega = \frac{m_v}{m_a} \quad (12.16)$$

La définition s'applique également à tout autre mélange gaz-vapeur, et l'indice a désigne le gaz non condensable. L'humidité absolue est directement liée au titre massique en vapeur. Comme $z = m_v/m$, et $m = m_a + m_v$,

$$\omega = \frac{z_v}{z_a} = \frac{z_v}{1 - z_v} \quad \rightarrow \quad z_v = \frac{\omega}{1 + \omega}$$

Établissons à présent la relation entre humidités absolue et relative.

$$\omega = \frac{m_v}{m_a} = \frac{p_v R_a}{p_a R_v} = \frac{p_v}{p - p_v} \frac{M_v}{M_a} = \frac{M_v}{M_a} \frac{\phi p_{\text{sat}}}{p - \phi p_{\text{sat}}} \quad (12.17)$$

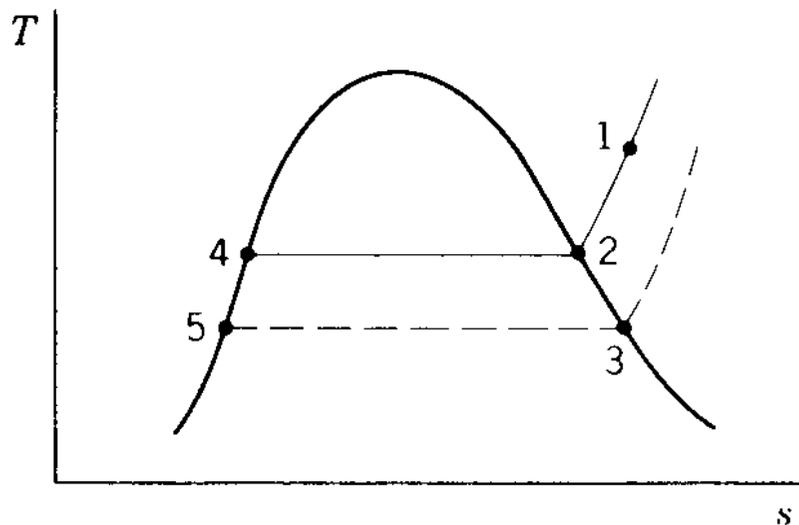
et dans le cas de l'air humide, $M_v/M_a = 0,622$. En inversant cette relation, on

obtient

$$\phi = \frac{\frac{M_a}{M_v} \omega}{1 + \frac{M_a}{M_v} \omega} \frac{p}{p_{\text{sat}}} \quad (12.18)$$

12.2.4 Remarques complémentaires

Considérons à nouveau le refroidissement isobare d'un mélange gaz-vapeur.

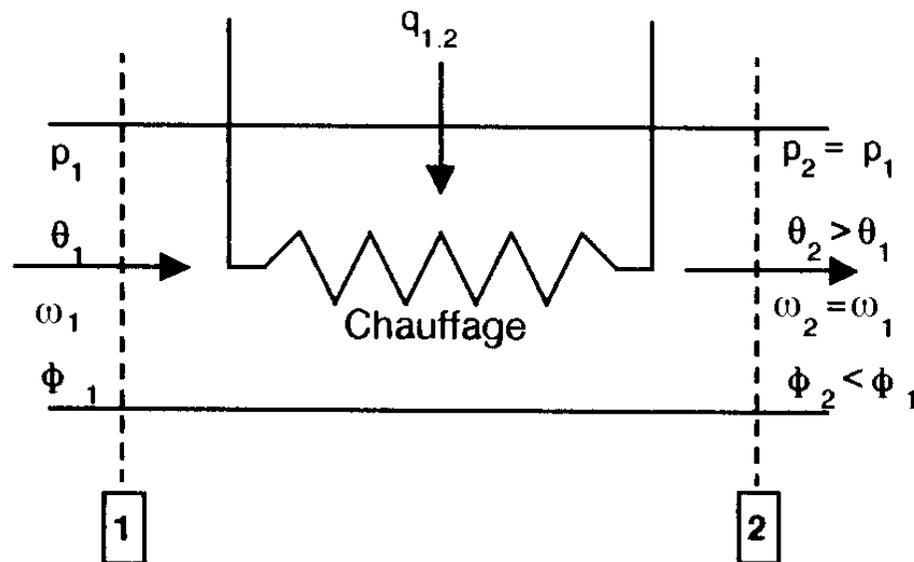


Au-dessus de la température de rosée, la pression partielle de vapeur reste constante. Lorsque la température atteint la température de rosée, la vapeur atteint l'état de saturation 2, et il apparaît un condensat liquide saturé en équilibre avec la vapeur (état 4). Si on continue à abaisser la température, alors la pression partielle de vapeur diminue et les phases liquide et vapeur se déplacent sur la cloche de saturation.

12.3 Transformations de l'air humide

On considère des transformations dans des systèmes ouverts stationnaires faisant intervenir un mélange gaz-vapeur tel que l'air humide. Pour analyser ce type de dispositifs, on utilise la loi de conservation de la masse (pour chaque constituant) et le premier principe.

12.3.1 Chauffage isobare



Comme il s'agit d'un chauffage, la vapeur ne peut se condenser, et par conséquent $\omega_2 = \omega_1$. Le premier principe, s'écrit

$$(\dot{m}_a h_{a2} + \dot{m}_v h_{v2}) - (\dot{m}_a h_{a1} + \dot{m}_v h_{v1}) = \dot{Q}$$

En divisant par le débit d'air \dot{m}_a , on obtient

$$(h_{a2} + \omega_2 h_{v2}) - (h_{a1} + \omega_1 h_{v1}) = \frac{\dot{Q}}{\dot{m}_a}$$

La grandeur $h_a + \omega h_v$ est l'enthalpie du mélange par kg d'air sec. Pour faciliter l'écriture, on la désigne par le symbole h^a . Semblablement, on désigne par le symbole q^a la quantité de chaleur reçue par kg d'air sec. L'expression précédente devient alors

$$h_2^a - h_1^a = q^a$$

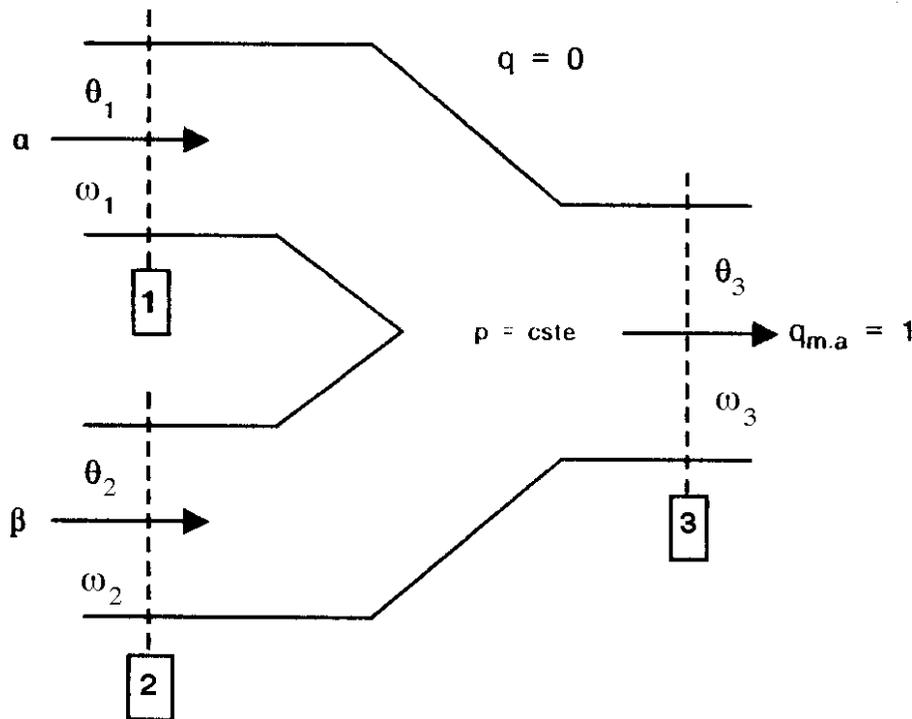
L'air et la vapeur étant supposées se comporter comme des gaz parfaits,

$$q^a = (c_{p,a} + \omega c_{p,v})(T_2 - T_1)$$

Remarquons enfin que, puisque la pression de saturation augmente, l'humidité relative diminue.

$$\phi_2 = \frac{p_v}{p_{\text{sat},2}} < \phi_1 = \frac{p_v}{p_{\text{sat},1}}$$

12.3.2 Mélange adiabatique



Considérons le mélange adiabatique de deux flux d'air humide. La conservation de la masse d'air et de vapeur s'écrivent

$$\dot{m}_{a1} + \dot{m}_{a2} = \dot{m}_{a3}$$

$$\dot{m}_{a1}\omega_1 + \dot{m}_{a2}\omega_2 = \dot{m}_{a3}\omega_3$$

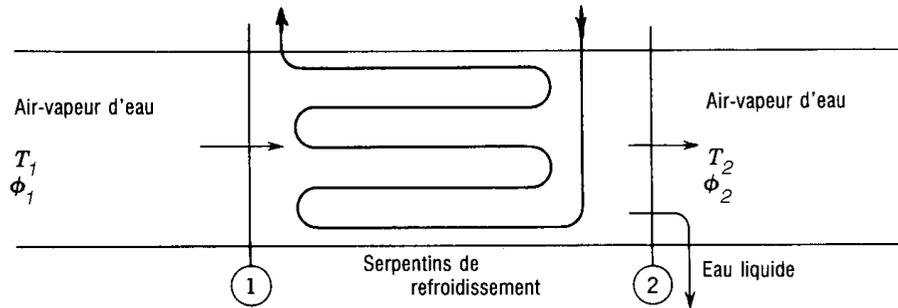
et l'on obtient l'humidité absolue du mélange de sortie ω_3 à partir de la deuxième équation.

D'autre part, vu que le mélange est adiabatique, le premier principe s'écrit

$$\dot{m}_{a1}h_1^a + \dot{m}_{a2}h_2^a = \dot{m}_{a3}h_3^a$$

relation qui permet de déterminer la température de sortie T_3 .

12.3.3 Assèchement par refroidissement



On suppose que la température de sortie est inférieure à la température de rosée du mélange d'entrée. Dans ces conditions, une partie de la vapeur se condense.

On suppose que le liquide condensé est en équilibre avec la vapeur dans l'état de sortie. Les équations de conservation de la masse sont dès lors

$$\dot{m}_{a1} = \dot{m}_{a2} = \dot{m}_a$$

$$\dot{m}_{a1}\omega_1 = \dot{m}_{a2}\omega_2 + \dot{m}_{l2} \quad \rightarrow \quad \frac{\dot{m}_{l2}}{\dot{m}_a} = \omega_1 - \omega_2$$

Appliquons à présent le premier principe

$$\dot{m}_a h_2^a + \dot{m}_{l2} h_{l2} - \dot{m}_a h_1^a = \dot{Q} = -\dot{Q}^*$$

En divisant par le débit massique d'air sec, on obtient l'expression de la quantité de

chaleur à extraire par kg d'air sec

$$q^{a*} = h_1^a - h_2^a - (\omega_1 - \omega_2)h_{l2}$$

que l'on peut encore développer comme suit

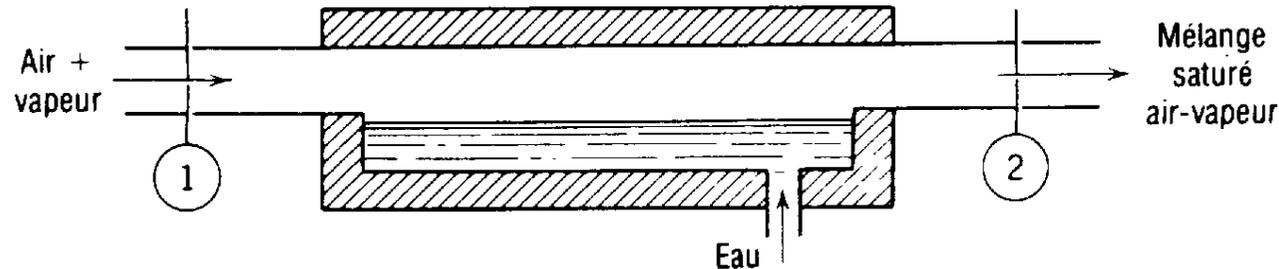
$$\begin{aligned} q^{a*} &= h_{a1} - h_{a2} + \omega_1 h_{v1} - \omega_2 h_{v2} - (\omega_1 - \omega_2)h_{l2} \\ &= h_{a1} - h_{a2} + \omega_2(h_{v1} - h_{v2}) + (\omega_1 - \omega_2)(h_{v1} - h_{l2}) \\ &= h_{a1} - h_{a2} + \omega_2(h_{v1} - h_{v2}) + (\omega_1 - \omega_2)(h_{v1} - h_{v2} + \underbrace{h_{v2} - h_{l2}}_{=L}) \end{aligned}$$

et sous cette forme, la quantité de chaleur extraite apparaît comme la somme de

- la partie correspondant au refroidissement de l'air sec, $h_{a1} - h_{a2}$,
- la partie correspondant au refroidissement de la vapeur résiduelle, $\omega_2(h_{v1} - h_{v2})$,
- et
- la partie correspondant au refroidissement suivi de la condensation de la vapeur qui se condense.

12.3.4 Saturation adiabatique

La saturation adiabatique est un processus par lequel un mélange air-vapeur d'eau est mis en contact avec une masse d'eau dans une canalisation bien isolée.



Si le mélange entrant n'est pas saturé, de l'eau s'évapore et la température du mélange diminue. La température de sortie lorsque le mélange de sortie est saturé est appelée température de saturation adiabatique.

Les équations de conservation de la masse sont semblables à celles de la section précédente, de sorte que

$$\frac{\dot{m}_l}{\dot{m}_a} = \omega_2 - \omega_1$$

Si l'on suppose que le liquide évaporé est à température T_2 (en équilibre thermique

avec le mélange de sortie), le premier principe donne

$$\dot{m}_a h_2^a - \dot{m}_l h_{l2} - \dot{m}_a h_1^a = 0$$

ou encore, en divisant par le débit d'air sec

$$h_2^a = h_1^a + (\omega_2 - \omega_1) h_{l2}$$

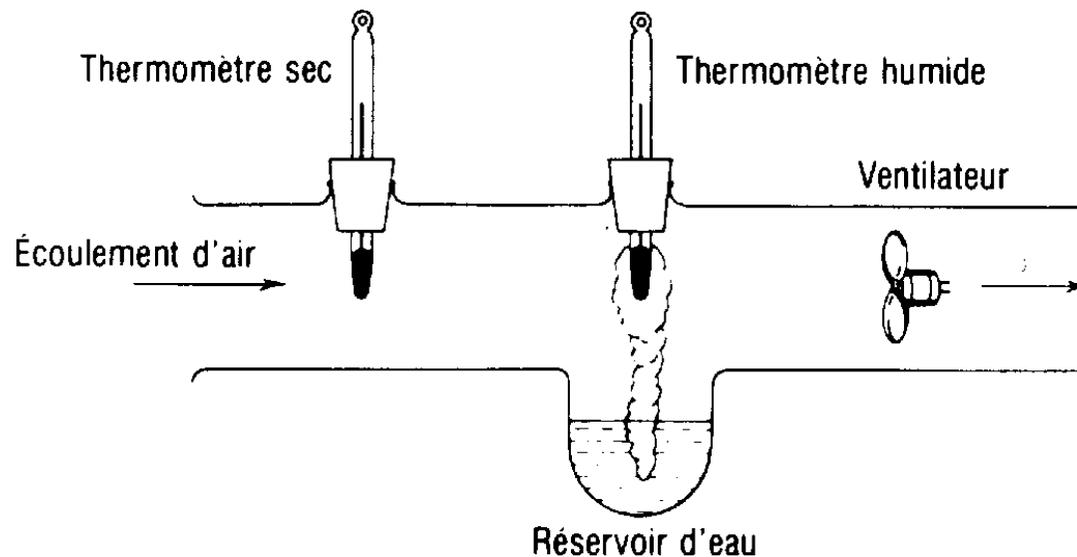
expression que l'on peut développer comme suit

$$\begin{aligned} h_{a1} - h_{a2} &= \omega_2 h_{v2} - \omega_1 h_{v1} - (\omega_2 - \omega_1) h_{l2} \\ &= \omega_2 L - \omega_1 (h_{v1} - h_{l2}) = -\omega_1 (h_{v1} - h_{v2}) + (\omega_2 - \omega_1) L \quad (12.19) \end{aligned}$$

Une conclusion intéressante de cette relation est que la température de saturation adiabatique ne dépend que de la température et de l'humidité du mélange d'entrée (et bien sûr de la pression) puisque, le mélange de sortie étant saturé, ω_2 est fonction de la température T_2 . Par conséquent, l'humidité du mélange d'entrée peut être déterminée en mesurant la température d'entrée et de sortie.

12.4 Le psychromètre

Comme on l'a vu à la section précédente, le phénomène d'évaporation de l'eau au contact d'un air humide non saturé peut être mis à profit pour déterminer l'humidité de cet air. On effectue habituellement ce type de mesure à l'aide d'un **psychromètre** tel que représenté dans le schéma suivant, constitué d'un thermomètre sec et d'un thermomètre humide placés au sein d'un écoulement d'air.



Le mélange n'étant pas saturé, une partie de l'eau de la mèche s'évapore, ce qui entraîne une chute de la température de l'eau de la mèche. Il en résulte un transfert

de chaleur de l'air et du thermomètre vers la mèche jusqu'à ce qu'un état d'équilibre déterminé par les taux d'évaporation et de transfert de chaleur soit atteint.

Comme le taux d'évaporation dépend de l'humidité du mélange initial, il s'ensuit que la température d'équilibre est d'autant plus faible que l'humidité du mélange initial est faible, et donc la différence de température entre les deux thermomètres constitue une mesure de cette humidité.

Les phénomènes intervenant dans le psychromètre sont clairement différents de ceux intervenant dans le processus de saturation adiabatique décrit à la section précédente. Toutefois, au voisinage des conditions de pression et de température atmosphériques, on constate que les températures de thermomètre humide et de saturation adiabatique sont quasiment égales.

En première approximation, on peut donc calculer l'humidité en supposant que la température de thermomètre humide est la température adiabatique de saturation. Pour plus de précision, il faut recourir au diagramme d'étalonnage du psychromètre.

12.5 Le diagramme psychrométrique

Bien que les transformations de l'air humide puissent se calculer analytiquement comme on l'a vu dans les exemples précédents, on préfère souvent en pratique utiliser un **diagramme psychrométrique**.

Le diagramme psychrométrique classique représente un ensemble de propriétés thermodynamique de l'air humide à une pression donnée en fonction de la température de thermomètre sec en abscisse et de l'humidité absolue en ordonnée. On y trouve (voir exemple ci-après)

- des courbes iso-humidité relative, calculées à partir de la relation (12.17)

$$\omega = \frac{M_v}{M_a} \frac{\phi p_{\text{sat}}}{p - \phi p_{\text{sat}}}$$

- des isothermes humides, assimilées à des iso-température de saturation adiabatique, dont l'équation est donnée par (12.19)

$$\omega(h_v(T) - h_l(T_s)) = \omega(p, p_{\text{sat}}(T_s))L(T_s) - (h_a(T) - h_a(T_s))$$

Comme $h_v(T) - h_l(T_s) \approx L(T_s) \approx h_v(T_s)$, ces courbes sont pratiquement des droites.

- des iso-enthalpie par kg d'air sec. Comme, si l'on néglige l'enthalpie du liquide qui est évaporé, le processus de saturation adiabatique est un processus à enthalpie par kg d'air sec constant (voir (12.19)), il s'agit de droites qui se superposent aux isothermes humides.

