



UNIVERSITÉ
LIBRE
DE BRUXELLES



Thermodynamique appliqué

Mélanges de gaz

Alessandro Parente

-  16/11 - Cycle de Rankine et Rankine-Hirn (2h)
-  23/11 - Cycles de Joule, Ericsson, Otto, Stirling, Diesel (3h)
-  30/11 - Cycles frigorifiques et Relations thermodynamiques (3h)
-  7/12 - Mélanges de gaz (2h)
-  13/12 - Combustion (2h) + questions

-  Introduction
-  Mélanges de gaz parfaits
 - Généralités
 - Lois des mélanges
 - Relations thermodynamiques
-  Air humide
 - Généralités
 - Définitions
 - Température de rosée
 - Température de saturation adiabatique
 - Thermomètre humide
 - Le psychromètre
 - Diagramme psychrométrique
-  Transformations de l'air humide
 - Chauffage isobare
 - Mélange adiabatique
 - Assèchement par refroidissement



Substances pures

- Fluides actifs pour cycles moteurs et frigorifiques idéals
 - Hypothèse vérifiée pour les cycle à vapeur, moteurs ou frigorifiques (fluide actif = eau/réfrigérant)
 - Simplification pour les cycles à gaz (composition chimique variable pendant les transformations du cycle)



Mélanges de substances pures

- Mélanges de gaz parfaits (avec un ou plusieurs composants condensables, i.e. eau)
 - Mélange air-eau → psychométrie
 - Mélanges de gaz → combustion



Généralités

- Masse totale

$$m = m_1 + m_2 + \cdots + m_{n_s} = \sum_{i=1}^{n_s} m_i$$

- Moles totales

$$n = n_1 + n_2 + \cdots + n_{n_s} = \sum_{i=1}^{n_s} n_i$$

- Fraction molaire

$$y_i = \frac{n_i}{n}$$

- Fraction massique

$$z_i = \frac{m_i}{m}$$

- Relation entre n_i et m_i

$$m_i = n_i M_i$$



Généralités

- Relation entre z_i et y_i (et vice versa)

$$z_i = \frac{m_i}{m} = \frac{n_i M_i}{\sum_{j=1}^{n_s} n_j M_j} = \frac{\frac{n_i}{n} M_i}{\sum_{j=1}^{n_s} \frac{n_j}{n} M_j} = \frac{y_i M_i}{\sum_{j=1}^{n_s} y_j M_j}$$

$$y_i = \frac{n_i}{n} = \frac{\frac{m_i}{M_i}}{\sum_{j=1}^{n_s} \frac{m_j}{M_j}} = \frac{\frac{m_i}{m M_i}}{\sum_{j=1}^{n_s} \frac{m_j}{m M_j}} = \frac{\frac{z_i}{M_i}}{\sum_{j=1}^{n_s} \frac{z_j}{M_j}}$$

- Masse molaire du mélange

$$M = \frac{M}{n} = \frac{\sum_{i=1}^{n_s} n_i M_i}{n} = \sum_{i=1}^{n_s} y_i M_i = \frac{\sum_{i=1}^{n_s} \frac{m_i}{M_i} M_i}{n} = \frac{m}{\sum_{i=1}^{n_s} \frac{m_i}{M_i}} = \frac{1}{\sum_{i=1}^{n_s} \frac{z_i}{M_i}}$$

Première loi des mélanges

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

- Volume totale de gaz $V = f(V_i)$ $V = \sum_{i=1}^{n_s} V_i$

- Le mélange respecte la loi de Boyle (Boyle-Mariotte)

$$pV = \sum_{i=1}^{n_s} pV_i = \sum_{i=1}^{n_s} n_i \tilde{R}T = \sum_{i=1}^{n_s} m_i R_i T = f(T)$$

- A $T=\text{cte}$, le produit pV est constant

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*
 - Lors d'un mélange des gaz idéals, $q=0$ (i.e. pas d'effet JOULE) et $w=0$ (pas de travail reçu)

$$U = \sum_{i=1}^{n_s} U_i = \sum_{i=1}^{n_s} n_i \bar{u}_i = \sum_{i=1}^{n_s} m_i u_i = f(T)$$

- Un mélange de gaz parfaits se comporte comme un gaz parfait

Corollaire à la deuxième loi des mélanges

- *L'enthalpie d'un mélange de gaz parfaits est égale à la somme des enthalpies de chacun des constituants à la même température*

$$H = U + pV \rightarrow H = \sum_{i=1}^{n_s} H_i = \sum_{i=1}^{n_s} n_i \bar{h}_i = \sum_{i=1}^{n_s} m_i h_i = f(T)$$



Loi de Dalton

- Pression de chaque constituant le mélange des gaz parfaits occupant la totalité du volume V donné

$$p_i V = n_i \tilde{R} T = p V_i$$

V_i = volume occupé par le constituant i à la pression p et la température T

- En vertu de la première loi des mélanges

$$\sum_{i=1}^{n_s} p_i V = \sum_{i=1}^{n_s} p V_i \rightarrow p = \sum_{i=1}^{n_s} p_i$$

p_i = pression partielle du constituant i

- Relation entre p_i et y_i

$$\frac{p_i}{p} = \frac{V_i}{V} = \frac{n_i}{n} = y_i$$



Energie interne et enthalpie en fonction des fraction massique

$$\frac{U}{m} = \frac{\sum_{i=1}^{n_s} m_i u_i}{m} = \sum_{i=1}^{n_s} z_i u_i$$

$$\frac{H}{m} = \frac{\sum_{i=1}^{n_s} m_i h_i}{m} = \sum_{i=1}^{n_s} z_i h_i$$

- dérivées par rapport à la température

$$c_v = \sum_{i=1}^{n_s} z_i c_{v,i}$$

$$c_p = \sum_{i=1}^{n_s} z_i c_{p,i}$$



Entropie d'un mélange de gaz parfaits

- Fonction de température et pression

$$S = \sum_{i=1}^{n_s} n_i \bar{s}_i (T, p_i)$$

- Entropie de mélange (a - état initial = pression p , b - état final = pression p_i)

$$S_b - S_a = \sum_{i=1}^{n_s} n_i [\bar{s}_i (T, p_i) - \bar{s}_i (T, p)] = -\bar{R} \sum_{i=1}^{n_s} n_i \ln \left(\frac{p_i}{p} \right) - n \bar{R} \sum_{i=1}^{n_s} y_i \ln (y_i)$$

- Fonction des fractions molaires (non de la nature des constituants)

- $S_{mix}(\text{1 mol N}_2 + \text{1 mol H}_2) = S(\text{1 mol N}_2 + \text{1 mol O}_2)$
- $S_{mix}(\text{1 mol O}_2 + \text{1 mol O}_2) = 0$



Air humide

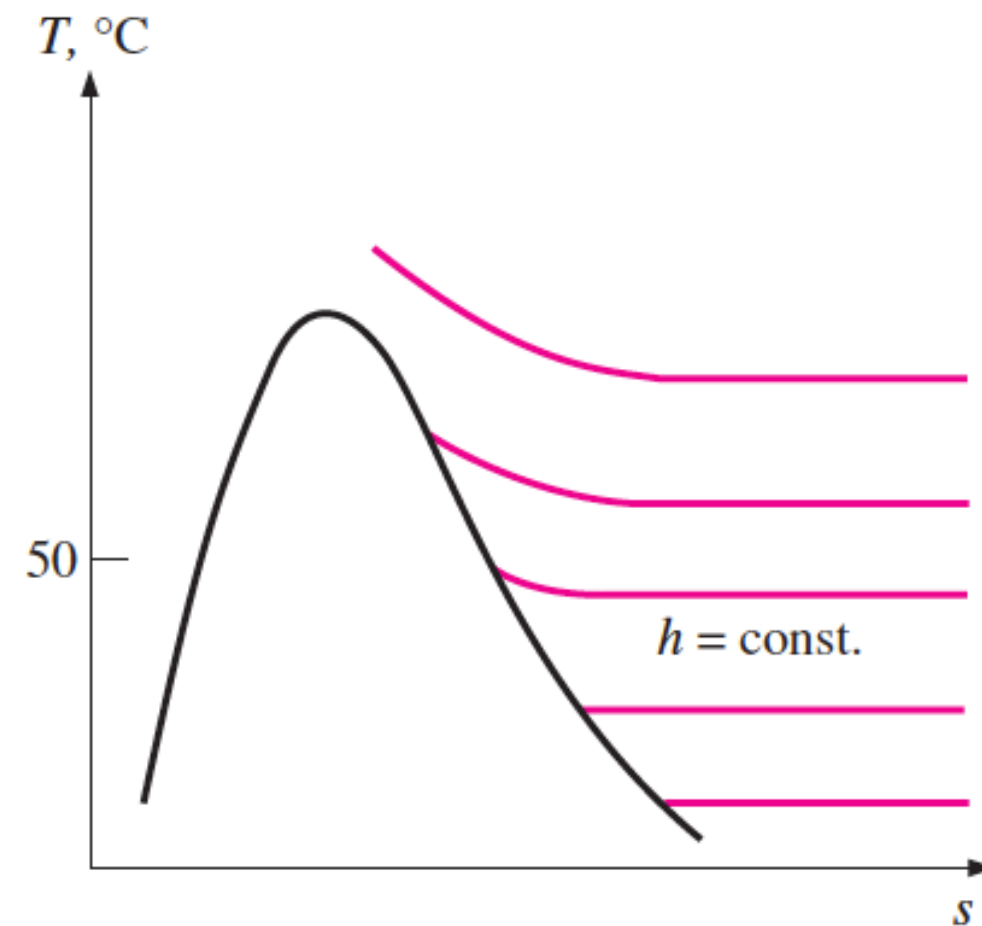
- Mélange air/vapeur d'eau (conditionnement d'air et séchage)
- Condensation partiel de l'eau (équilibre liquide-vapeur)



Hypothèses:

1. phase liquide pure
2. phase gazeuse = mélange de gaz parfaits ($T < 323\text{K}$, $p_v < 12.3\text{ kPa} \rightarrow \varepsilon < 0.2$)
3. équilibre entre la phase liquide et le mélange à p et T ne pas influence par l'autre constituant

$$p_v = p_{sat}(T_{mix})$$





Humidité relative

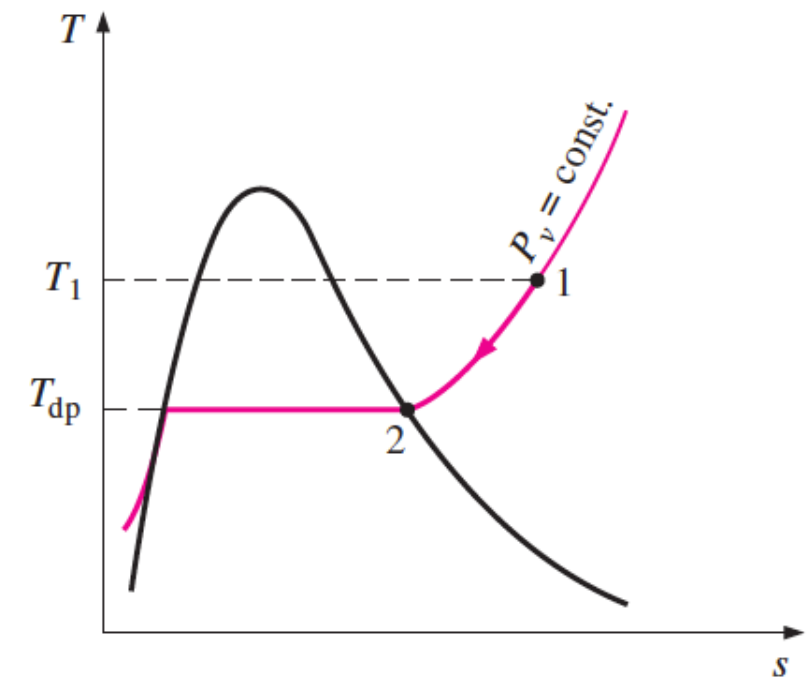
- Rapport entre la pression de la vapeur et la pression de saturation à la même température considérée

$$\phi = \frac{p_v}{p_{sat}(T)}$$

$$\phi_1 = \frac{p_1}{p_{sat}(T_1)} < 1$$

$$\phi_2 = \frac{p_2}{p_{sat}(T_2)} = 1$$

- Mélange saturé («air saturé») $\rightarrow p_i = P^{sat}(T_{mix})$





Humidité absolue

- Rapport de la masse de vapeur d'eau à la masse d'air

$$\omega = \frac{m_v}{m_a}$$

- Relation entre ω et z_i

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

- Relations entre ω et Φ

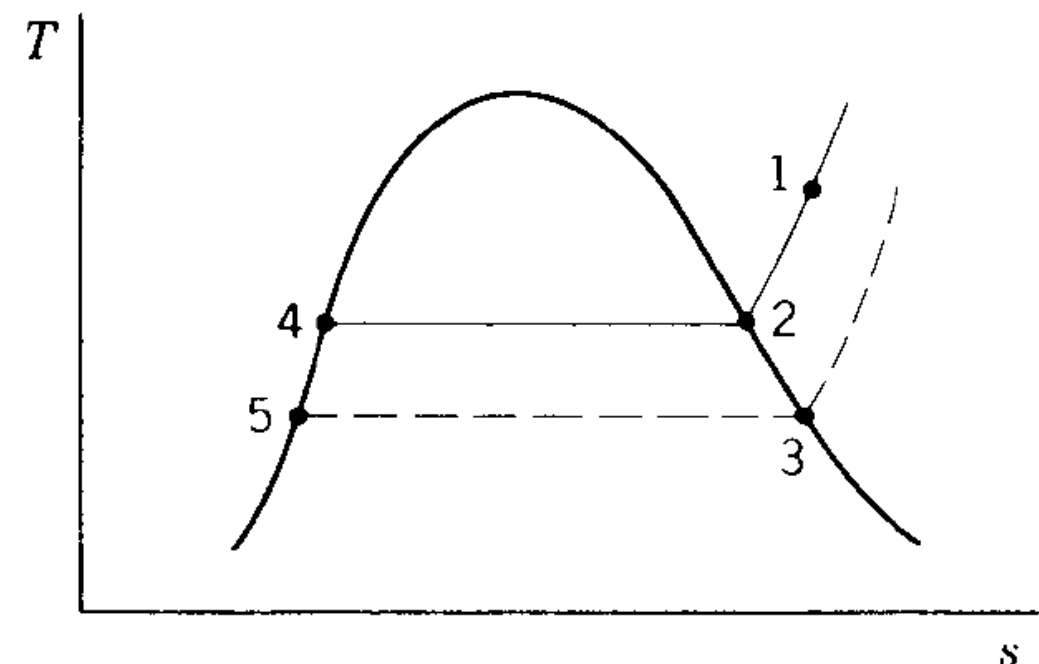
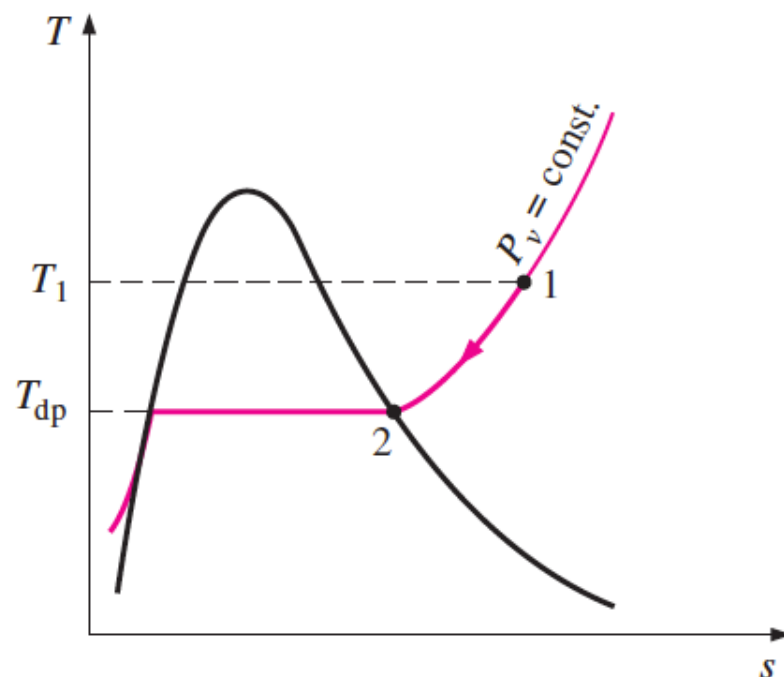
$$\omega = \frac{m_v}{m_a} = \frac{p_v}{p_a} \frac{R_a}{R_v} = \frac{p_v}{p - p_v} \frac{M_v}{M_a} = \frac{M_v}{M_a} \frac{\phi p_{sat}}{p - \phi p_{sat}} \quad \frac{M_v}{M_a} = \frac{18}{28.96} = 0.622$$

- Relations entre Φ et ω

$$\phi = \frac{\frac{M_a}{M_v} \omega}{1 + \frac{M_a}{M_v} \omega} \frac{p}{p_{sat}}$$

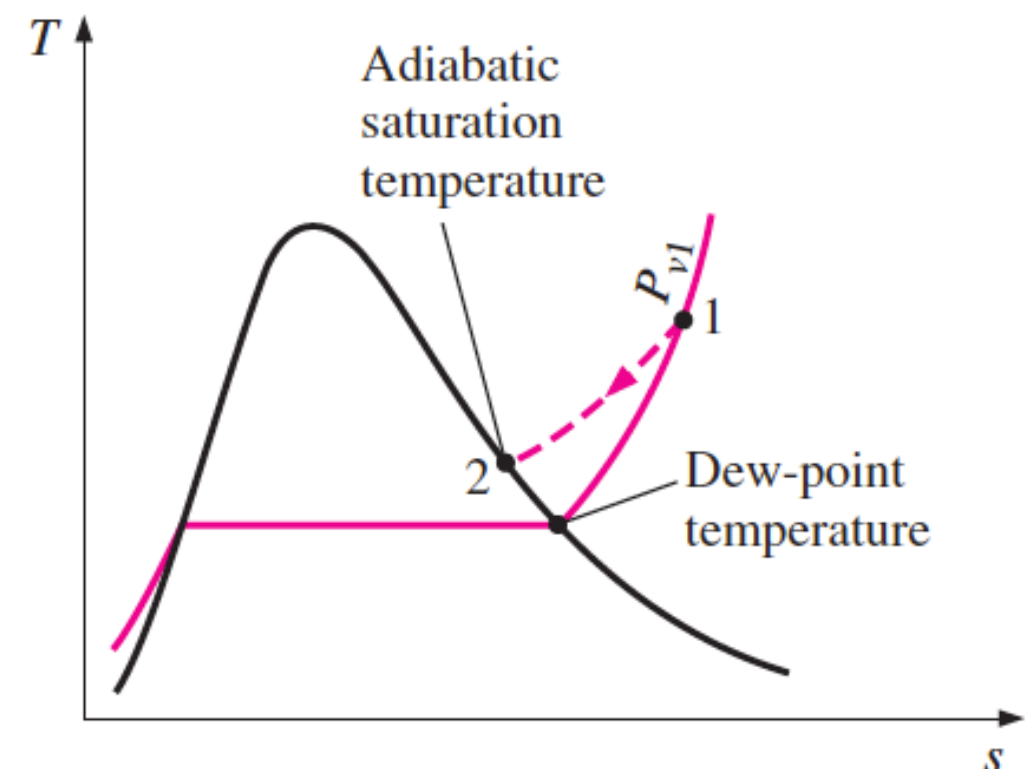
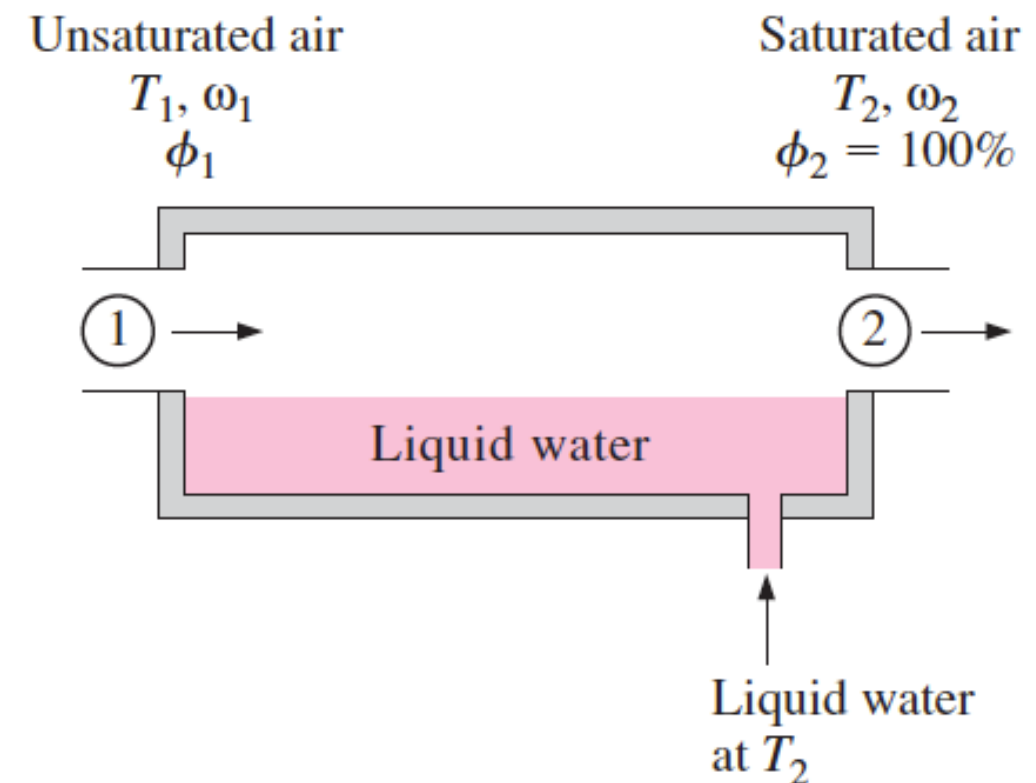
Température de rosée

- Mélange gaz-vapeur à une température $T > T_{saturation}$ à p_v (vapeur surchauffée) $\rightarrow p_i < p_{sat}(T_{mix})$
 - Refroidissement à pression constante (déplacement le long de la courbe 1-2)
 - Condensation de la vapeur lorsque $T = T_2 = T_{DP} = T_{rosée}$ (DP=Dew point)
 - $p_i = p_{sat}(T_{mix})$
 - Refroidissement sous $T = T_2 = T_{DP} = T_{rosée} \rightarrow$ réduction de la pression partielle (condensation du liquide)
 - déplacement des phases liquide et vapeur en équilibre sur la cloche de saturation



Saturation adiabatique

- Mélange air-vapeur d'eau (non saturé) en contact avec eau liquide masse d'eau dans une canalisation bien isolée.
- Evaporation de l'eau (différence de concentration) → réduction température mélange (pour fournir la chaleur latente d'évaporation)
- Equilibre échange de chaleur/matière: température de sortie → température de saturation adiabatique
- Transformation 1-2 sur le diagramme T-s





Saturation adiabatique

- Conservation de la masse

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

- Premier principe → chaleur par kg d'air sec (HP: $T_1=T_2$)

$$\dot{m}_a h_2^a - \dot{m}_a h_1^a - \dot{m}_l h_{l2} = 0 \rightarrow h_2^a = h_1^a + (\omega_2 - \omega_1) h_{l2}$$



$$h^a = h_a + \omega h_v$$

$$(h_{a1} - h_{a2}) = \omega_2 h_{v2} - \omega_1 h_{v1} - (\omega_2 - \omega_1) h_{l2}$$



$$L = h_{v2} - h_{l2}$$

$$(h_{a1} - h_{a2}) = \omega_2 L - \omega_1 (h_{v1} - h_{l2})$$



$$+\omega_1 h_{v1} - \omega_1 h_{v1}$$

$$(h_{a1} - h_{a2}) = -\omega_1 (h_{v1} - h_{v2}) + (\omega_2 - \omega_1) L$$

Refroidissement
air sec

Refroidissement
vapeur

Evaporation
fraction vapeur

 Saturation adiabatique

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



$$dh_a = c_p dT$$

$$(h_{2a} + \omega_2 h_{v2}) = (h_{1a} + \omega_1 h_{v1}) + (\omega_2 - \omega_1) h_{l2}$$



$$(c_p T_2 + \omega_2 h_{v2}) = (c_p T_1 + \omega_1 h_{v1}) + (\omega_2 - \omega_1) h_{l2}$$



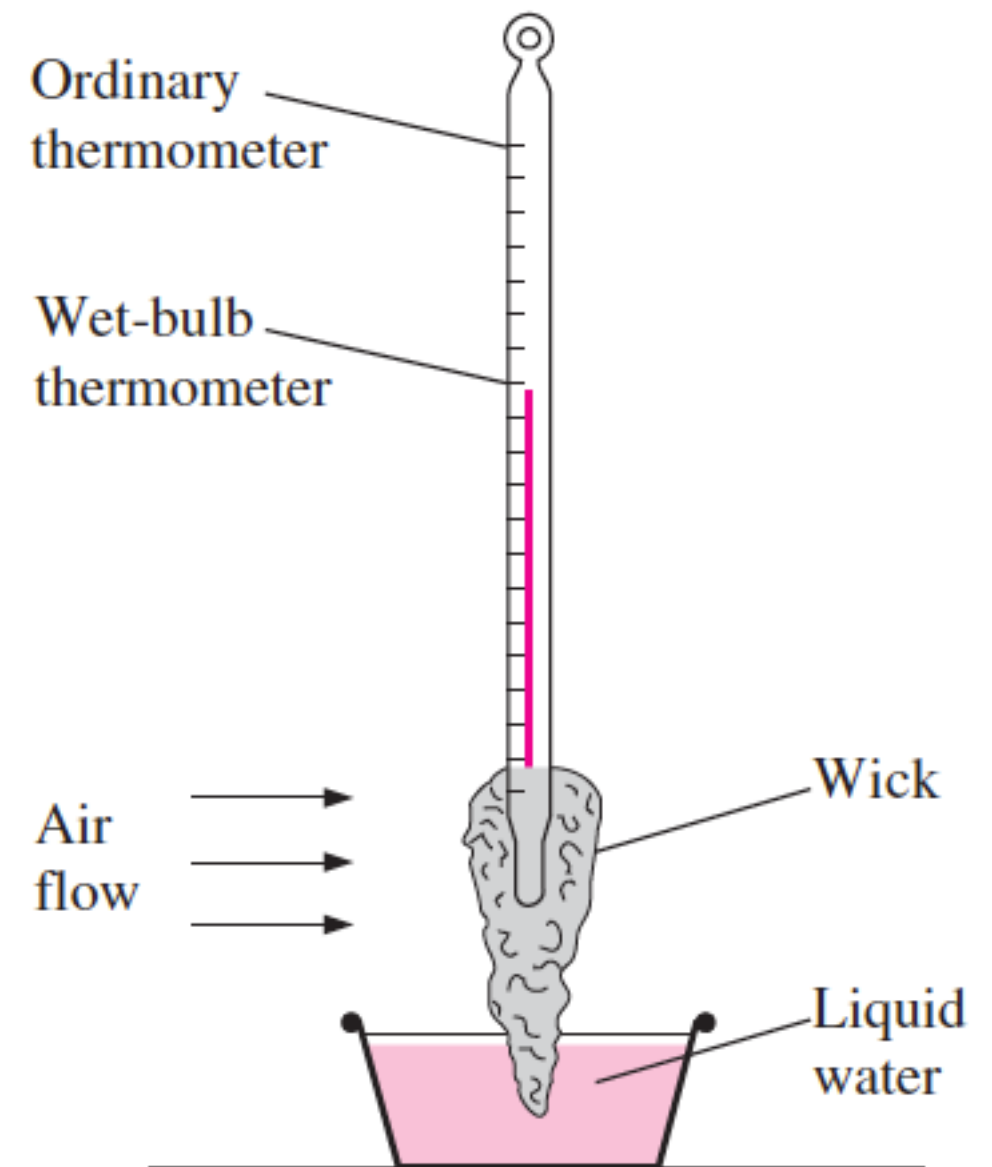
$$\omega_1 = \frac{c_p (T_2 - T_1) + \omega_2 (h_{v2} - h_{l2})}{h_{v1} - h_{l2}} \leftarrow \omega_2 = \frac{M_v}{M_a} \frac{\phi p_{sat,2}}{p_2 - \phi p_{sat,2}} = \frac{M_v}{M_a} \frac{p_{sat,2}}{p_2 - p_{sat,2}}$$

Température de saturation adiabatique T_2

- Fonction de T_1 et ω_1
- $\omega_2 = f(T_2) \leftarrow$ mélange sortant saturé
- ω_1 déterminée en mesurant T_2 et T_1

Thermomètre humide

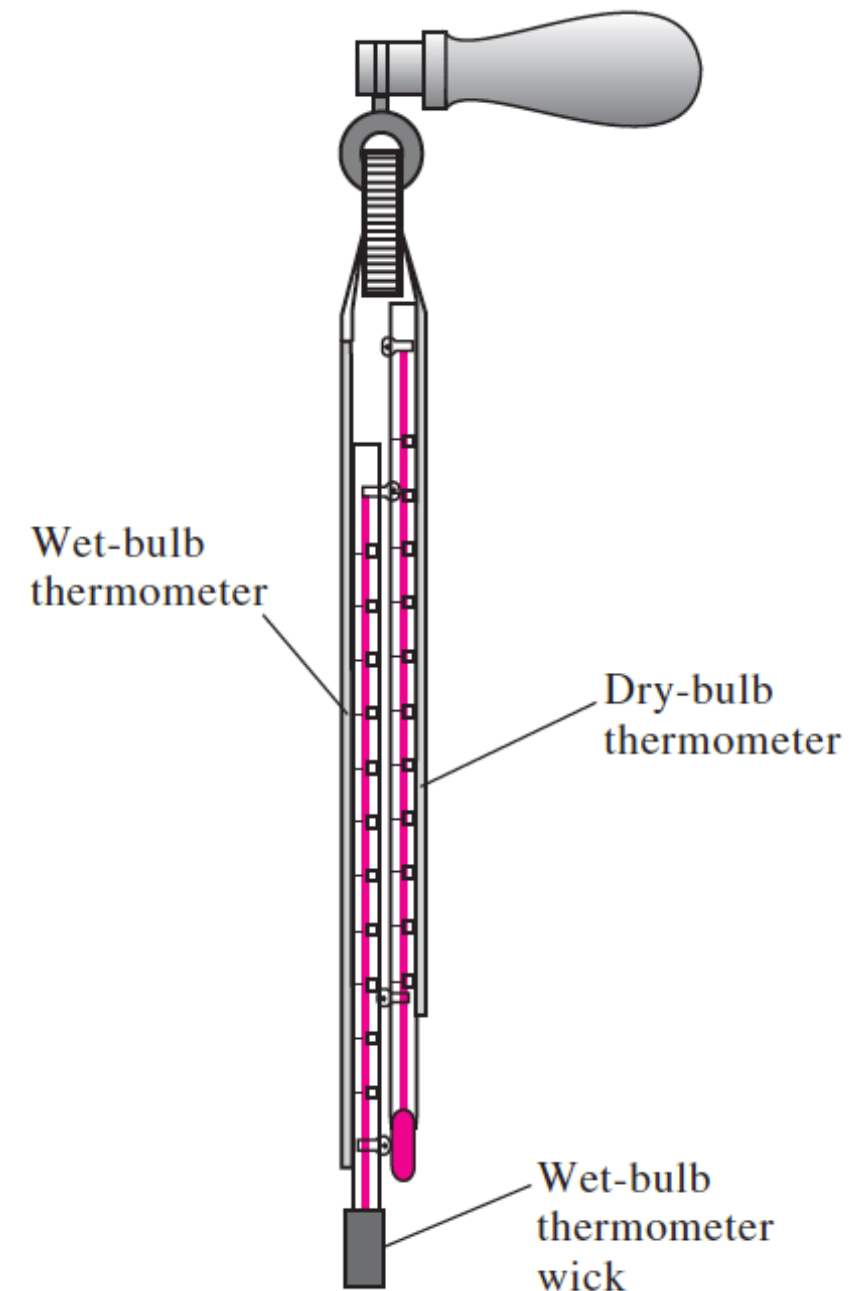
- A contact avec un réservoir d'eau
- Placé au sein d'un écoulement d'air
- Mélange non saturé
 - Evaporation partielle de l'eau dans la mèche pour saturer l'eau
 - Transfert de chaleur de l'air et du thermomètre vers la mèche
 - Equilibre: transfert de chaleur du à l'évaporation = transfert de chaleur vers la mèche
- Taux d'évaporation fonction de l'humidité initiale
 - Température d'équilibre proportionnel à l'humidité ω_1 du mélange initial
 - ω_1 proportionnel à la différence de température entre le thermomètre humide et un thermomètre standard





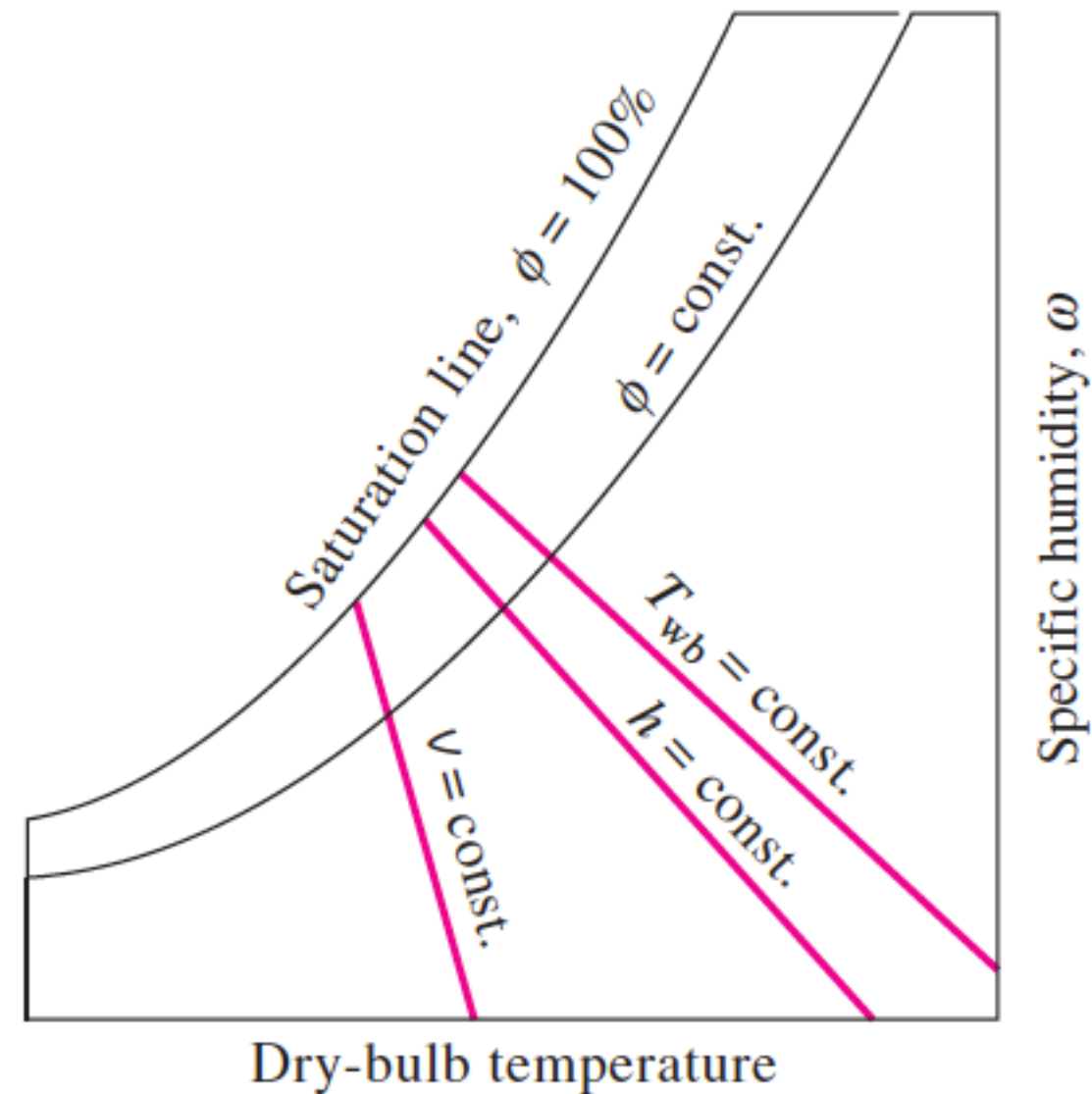
Le psychromètre

- Psychromètre $\neq$ saturation adiabatique
 - A pression et température atmosphériques, températures de thermomètre humide = température de saturation adiabatique
- Application pratique pendant le laboratoires de thermodynamique) hygromètre de ASSMAN)



Le diagramme psychrométrique

- Transformations de l'air humide
 - Equation de conservations
 - Diagramme psychrométrique (très utilisés en pratique)
- Ensemble de propriétés thermodynamique de l'air humide à une pression donnée (i.e. p_{atm})
 - Température de thermomètre sec en abscisse (dry-bulb temperature)
 - Humidité absolue en ordonnée (specific humidity)
- Autres courbes
 - Iso-humidité relative $\omega = \frac{M_v}{M_a} \frac{\phi p_{\text{sat}}}{p - \phi p_{\text{sat}}}$
 - Isothermes humides
 - Iso-enthalpie par kg d'air sec





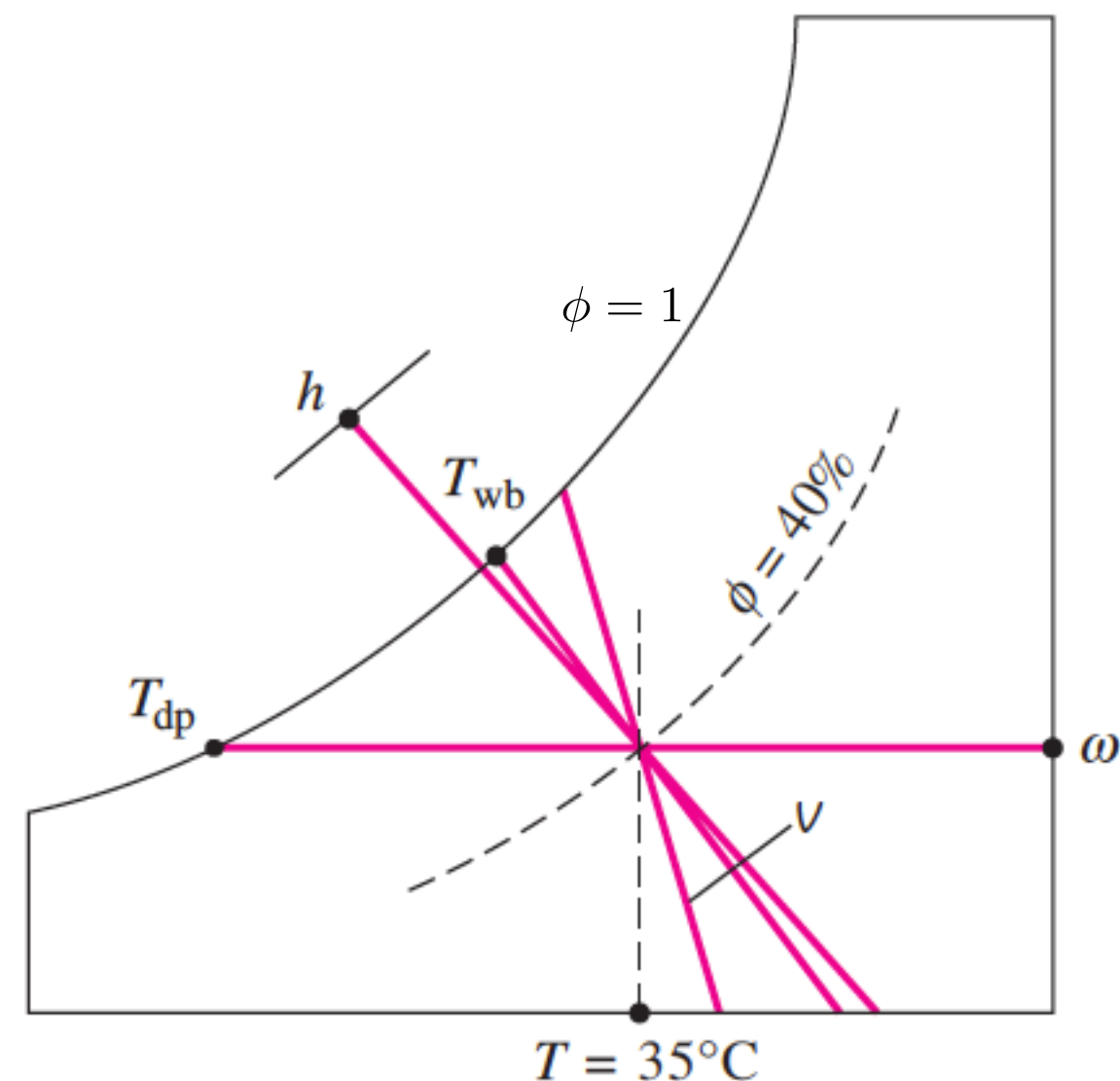
Exemple d'utilisation

- Données

- $p = 1 \text{ atm}$
- $T = 35^\circ\text{C}$
- $\phi = 40 \%$

- Déterminer

1. humidité absolue
2. enthalpie
3. température humide
4. température de rosée
5. volume spécifique de l'air

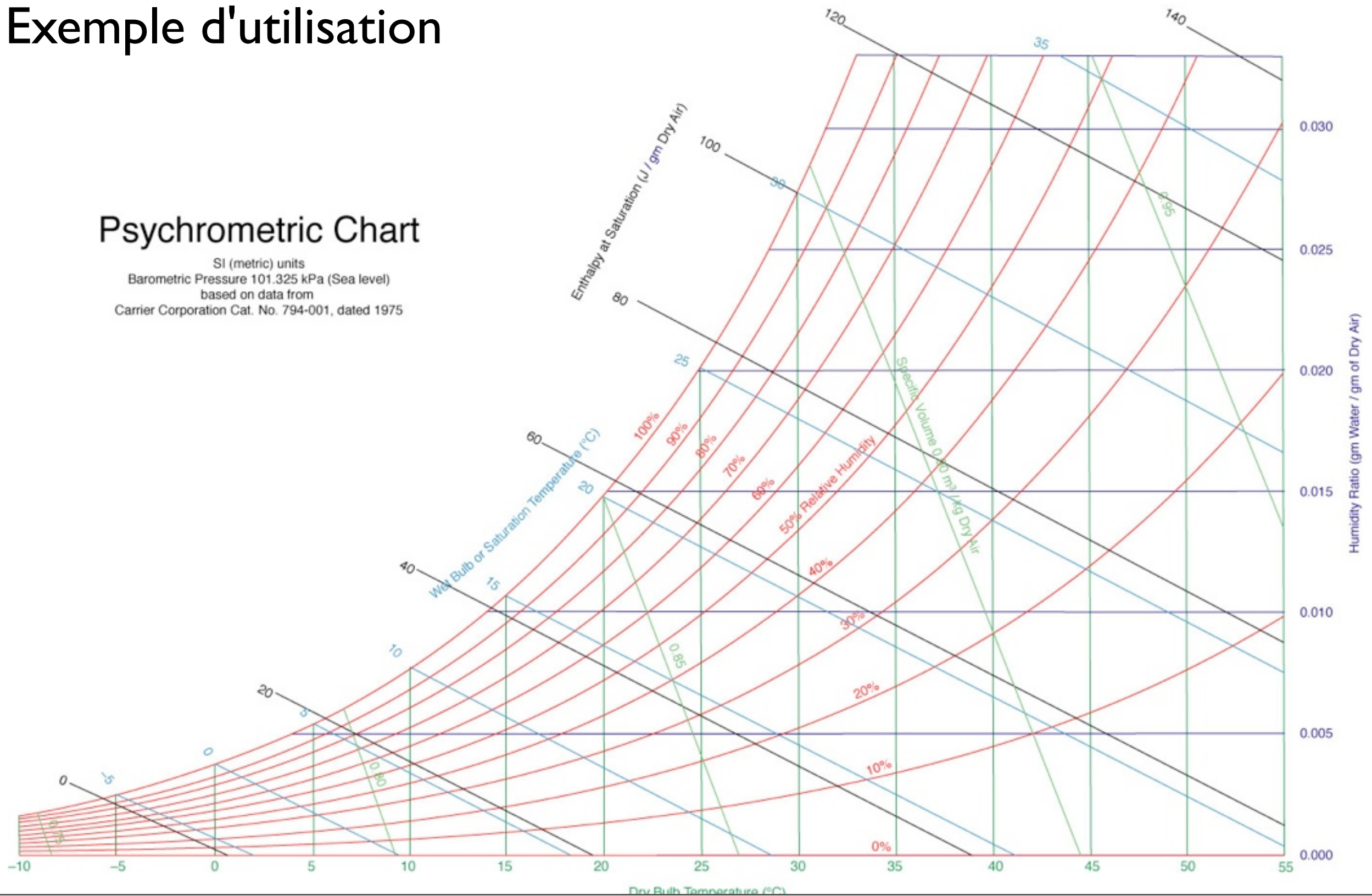




Exemple d'utilisation

Psychrometric Chart

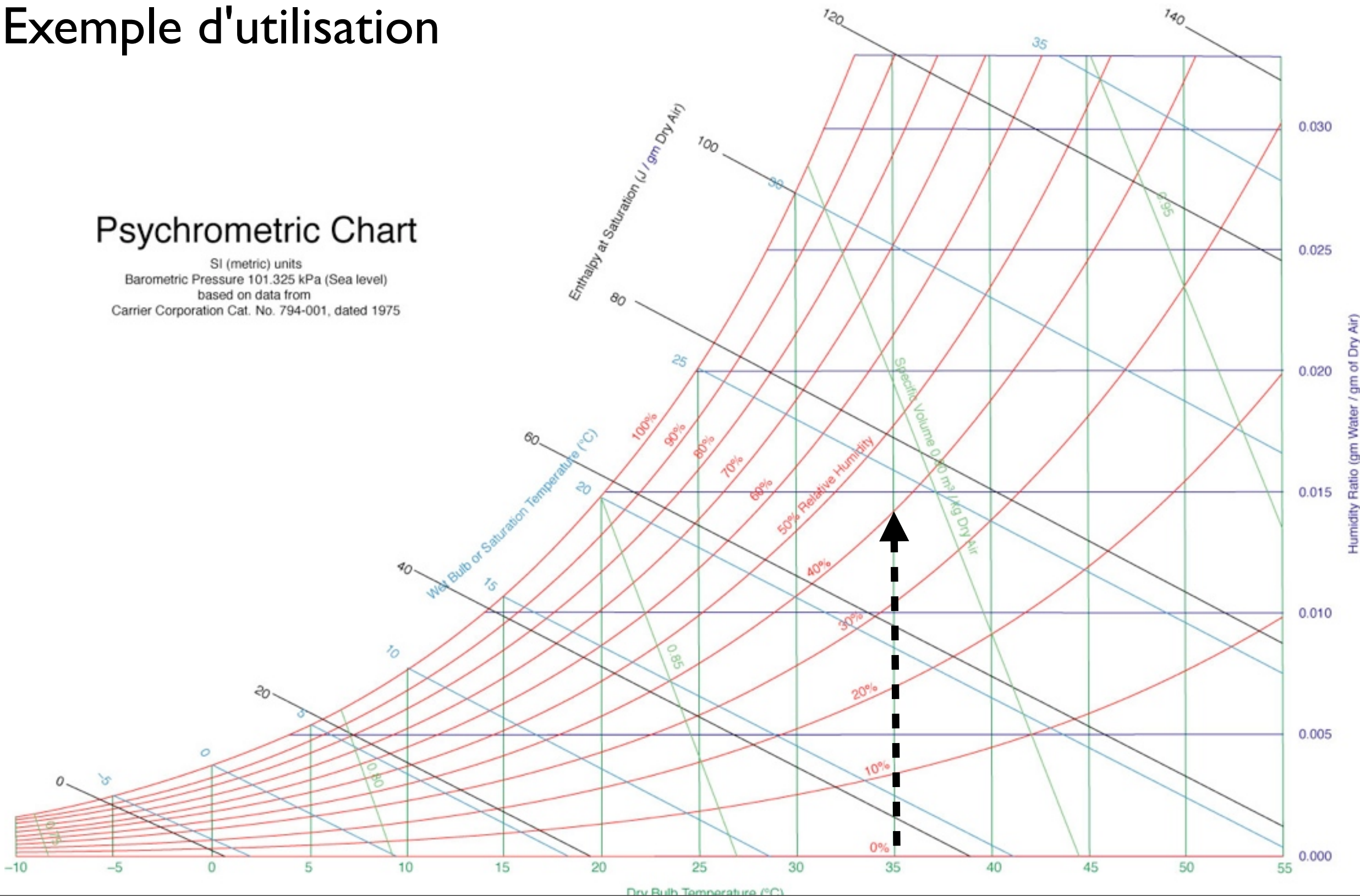
SI (metric) units
Barometric Pressure 101.325 kPa (Sea level)
based on data from
Carrier Corporation Cat. No. 794-001, dated 1975



Exemple d'utilisation

Psychrometric Chart

SI (metric) units
Barometric Pressure 101.325 kPa (Sea level)
based on data from
Carrier Corporation Cat. No. 794-001, dated 1975

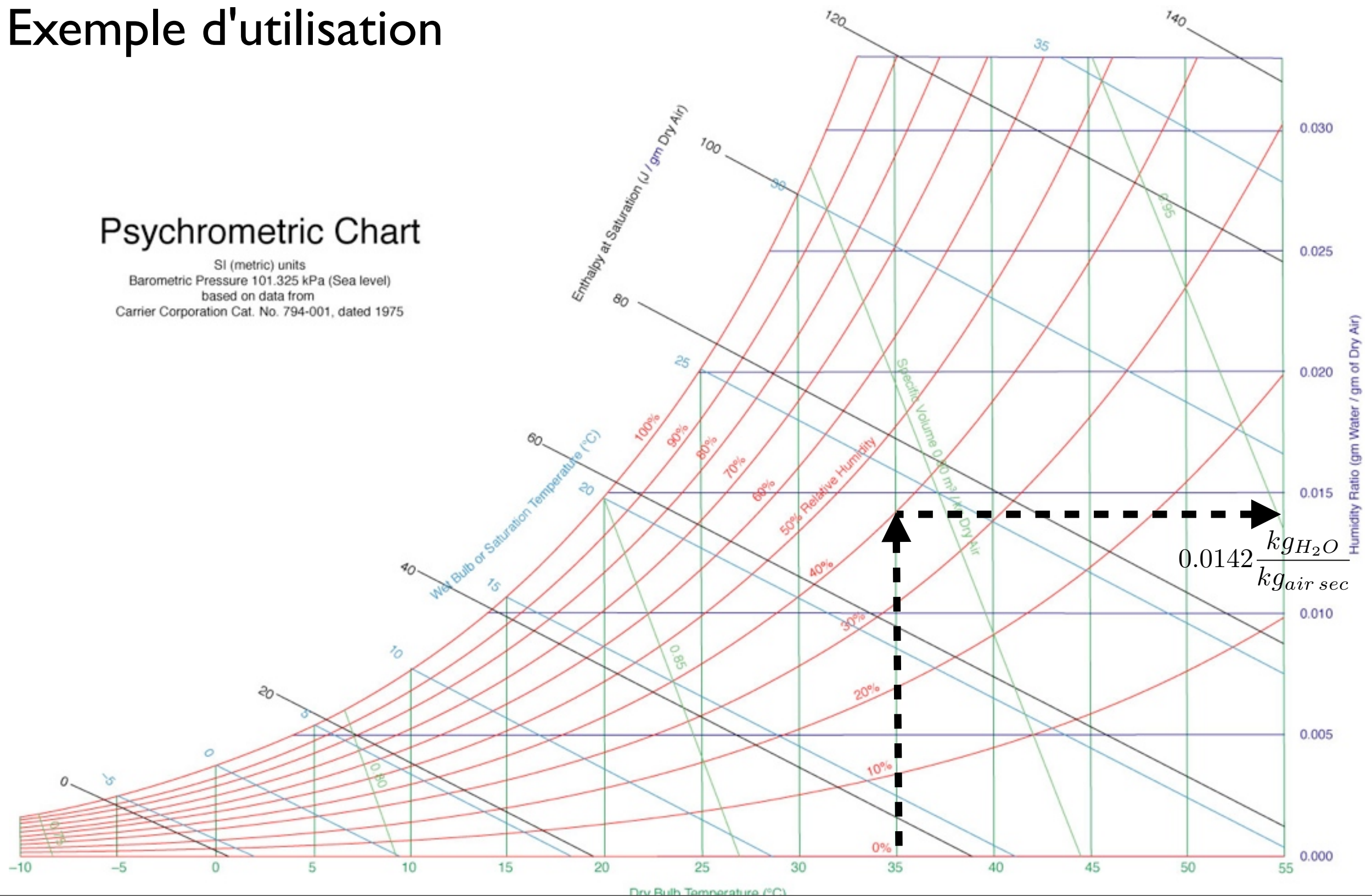




Exemple d'utilisation

Psychrometric Chart

SI (metric) units
Barometric Pressure 101.325 kPa (Sea level)
based on data from
Carrier Corporation Cat. No. 794-001, dated 1975

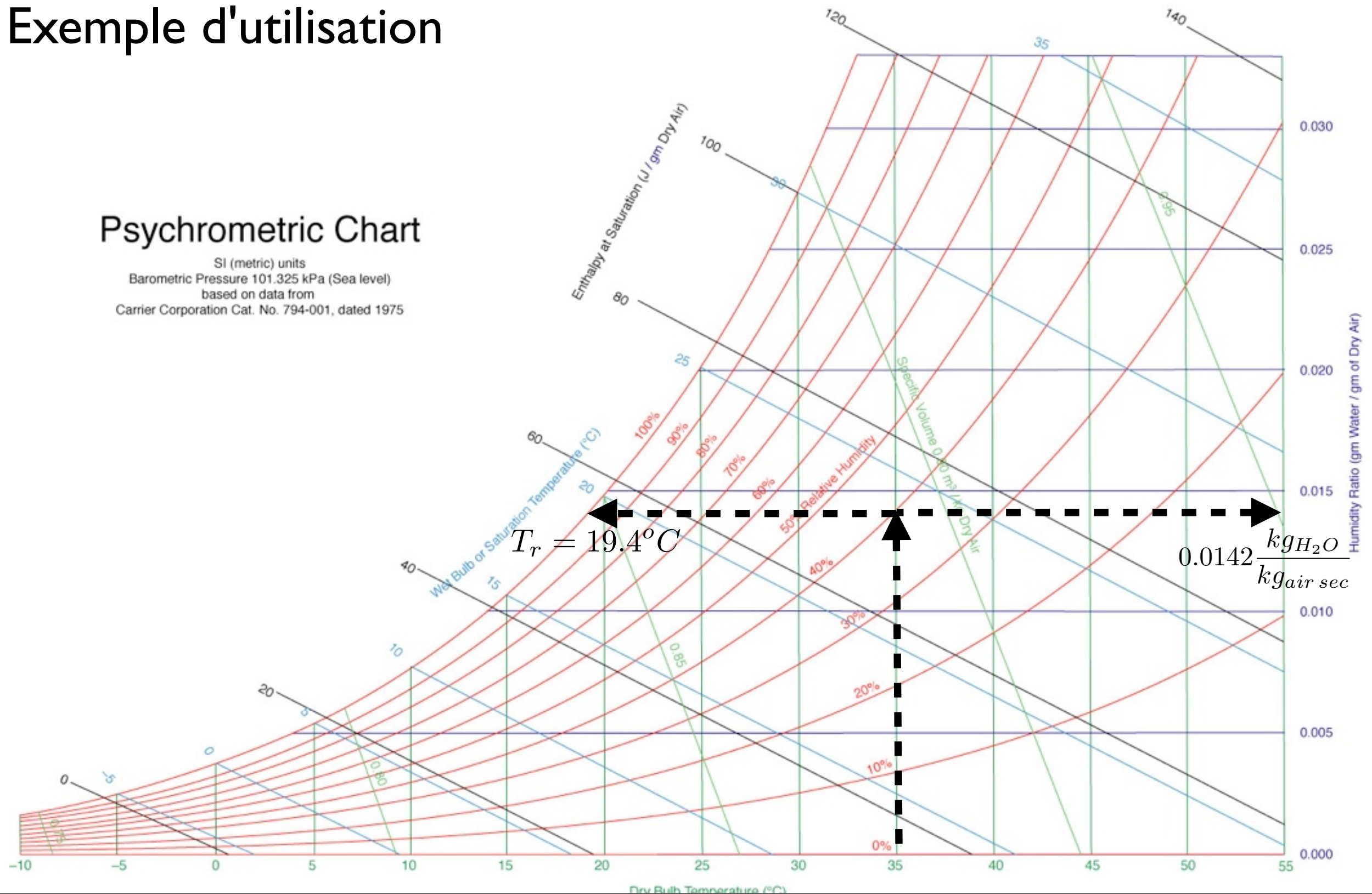




Exemple d'utilisation

Psychrometric Chart

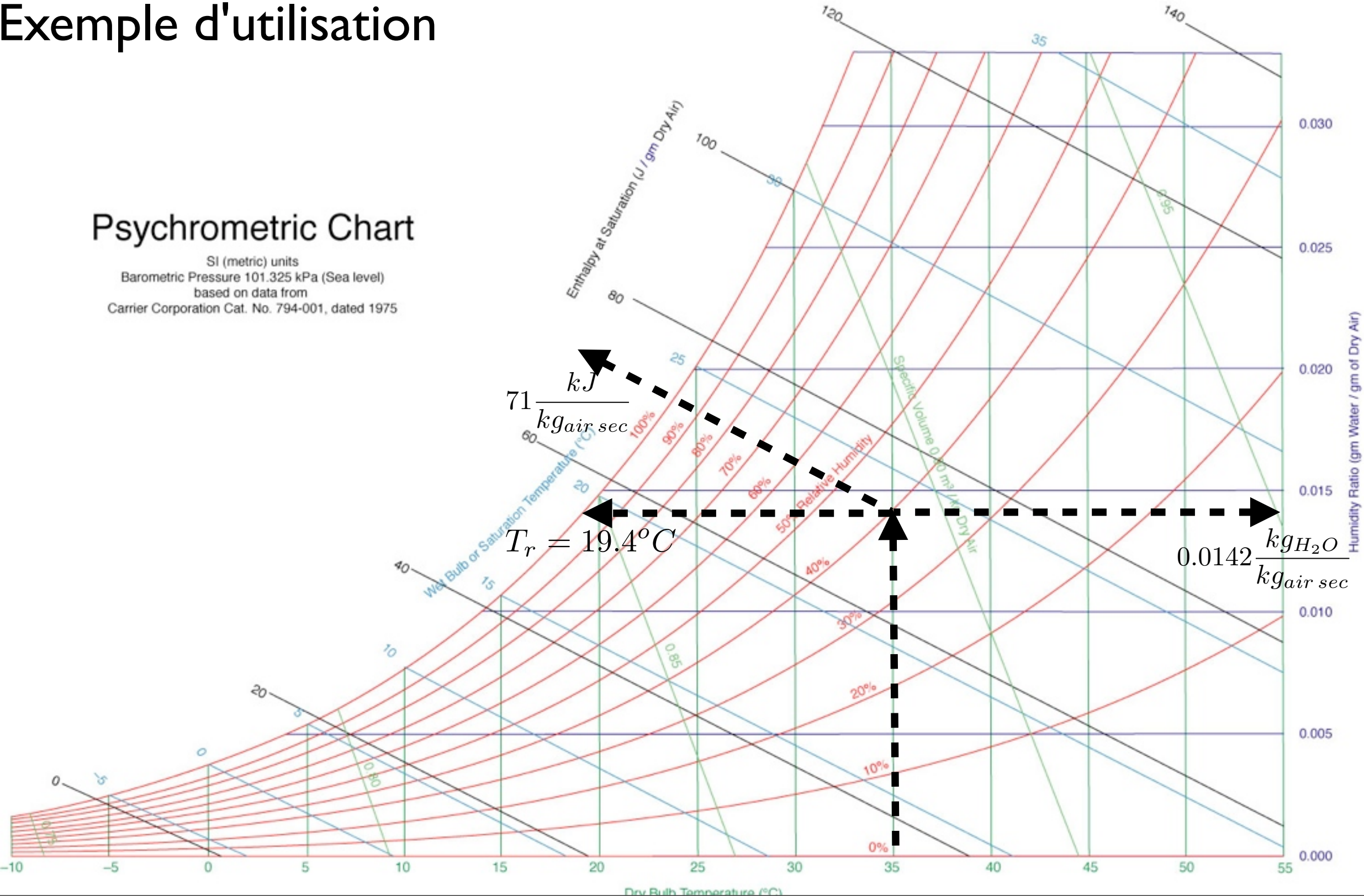
SI (metric) units
Barometric Pressure 101.325 kPa (Sea level)
based on data from
Carrier Corporation Cat. No. 794-001, dated 1975



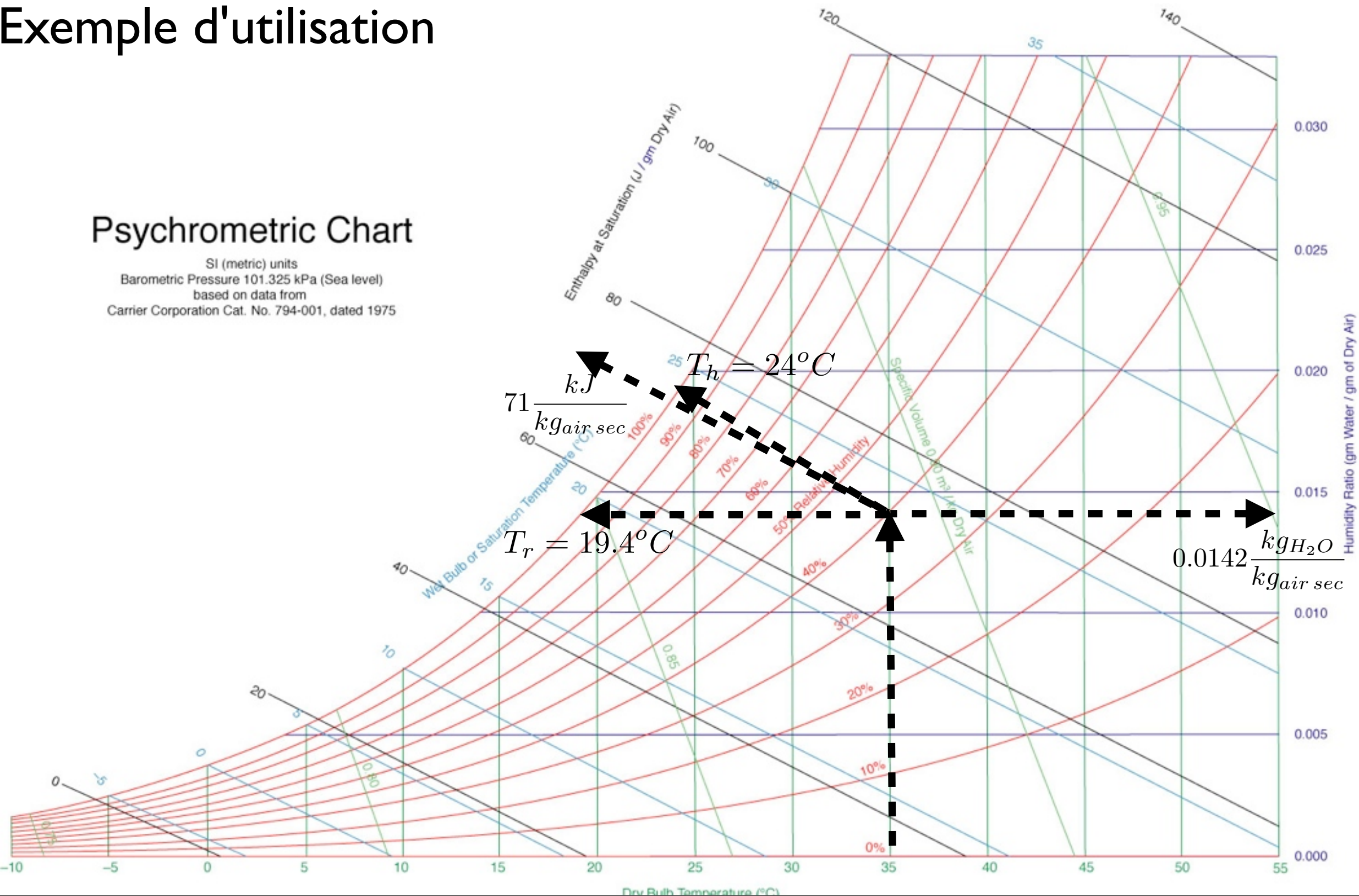
Exemple d'utilisation

Psychrometric Chart

SI (metric) units
Barometric Pressure 101.325 kPa (Sea level)
based on data from
Carrier Corporation Cat. No. 794-001, dated 1975



Exemple d'utilisation





Chauffage isobare

- Chauffage $\rightarrow$ pas de condensation $\rightarrow \omega = \omega_1 = \omega_2$
- Premier principe

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

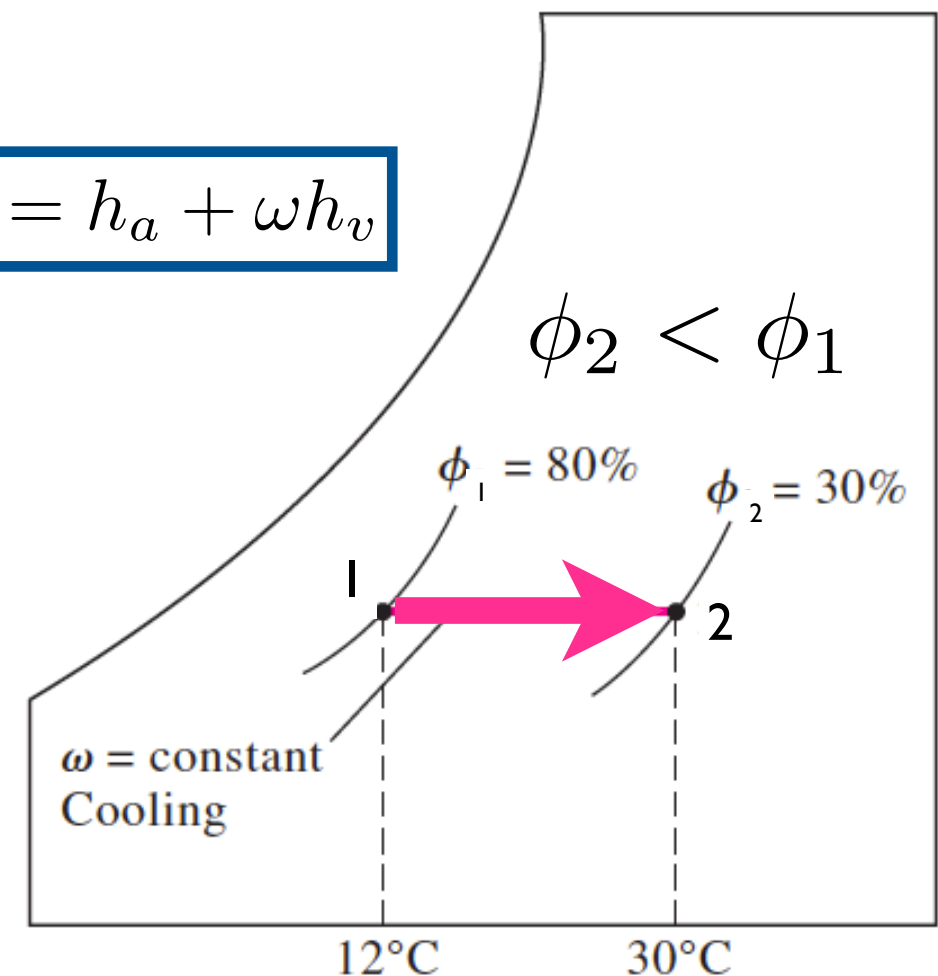
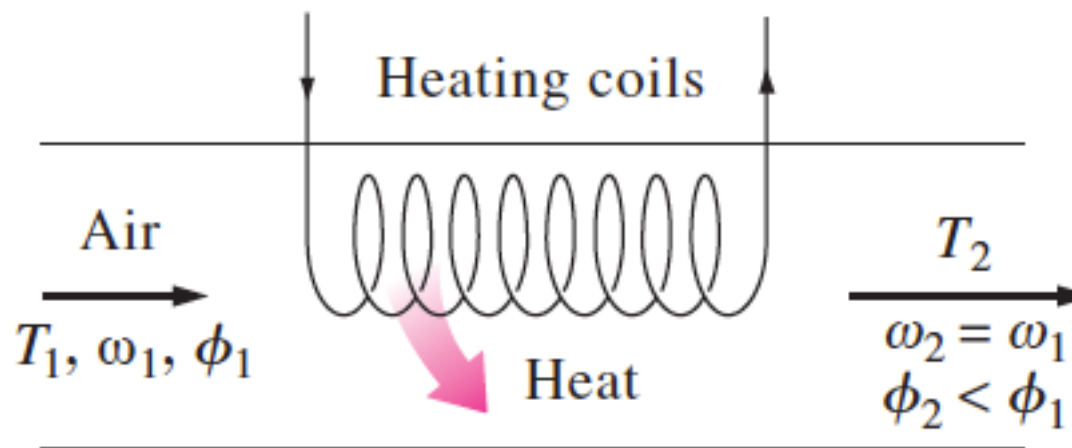
$$(h_{a2} + \omega h_{v2}) - (h_{a1} + \omega h_{v1}) = \dot{Q} / \dot{m}_a$$

▸ h^a, q^a = enthalpie et chaleur par kg air sec

$$h^a = h_a + \omega h_v$$

▸ mélange = gaz parfait

$$h_2^a - h_1^a = q^a = (c_{p,a} + \omega c_{p,v}) (T_2 - T_1)$$





Mélange adiabatique

- Conservation de la masse d'air et de vapeur $\rightarrow \omega_3$

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

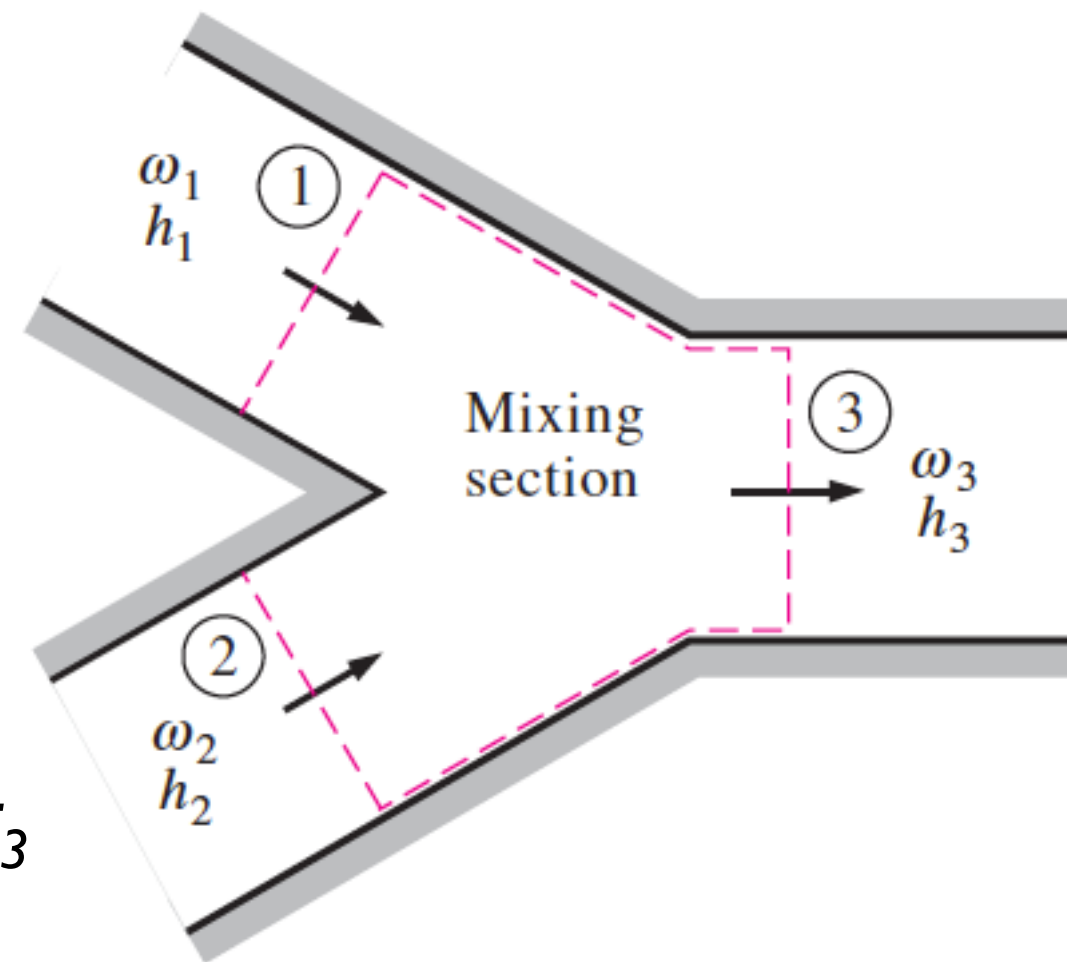
$$\dot{m}_{a1}\omega_1 + \dot{m}_{a2}\omega_2 = \dot{m}_{a3}\omega_3$$

$$\frac{\dot{m}_{a1}}{\dot{m}_{a2}} = \frac{\omega_2 - \omega_3}{\omega_3 - \omega_1}$$

- Mélange adiabatique $\rightarrow$ 1er principe $\rightarrow T_3$

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

$$\frac{\dot{m}_{a1}}{\dot{m}_{a2}} = \frac{h_2 - h_3}{h_3 - h_1}$$





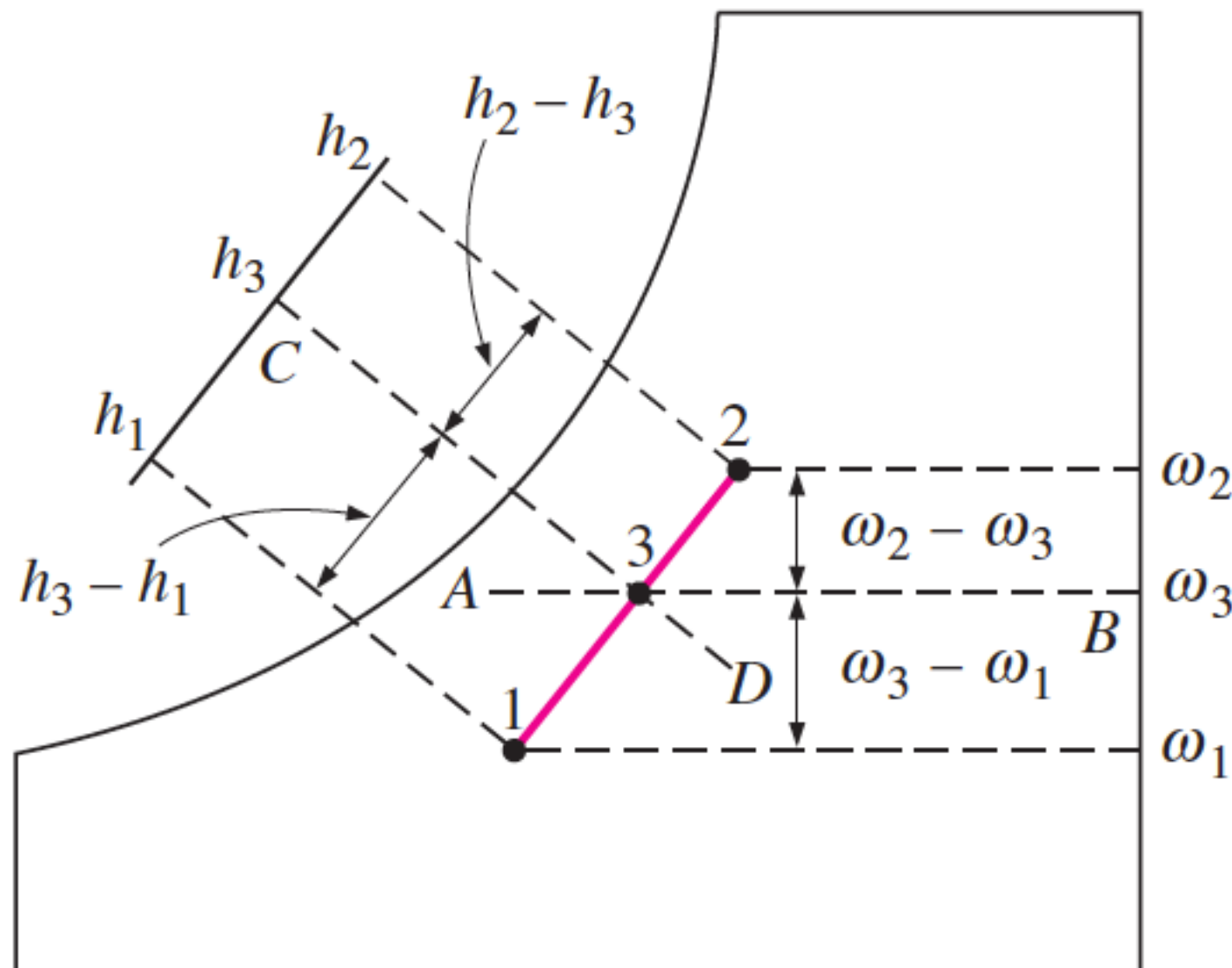
Mélange adiabatique

- Etat 3 sur la courbe 1-2
- Rapport des distances 2-3 and 3-1
 $= \dot{m}_{a1} / \dot{m}_{a2}$

Conservation débit

$$\frac{\dot{m}_{a1}}{\dot{m}_{a2}} = \frac{\omega_2 - \omega_3}{\omega_3 - \omega_1} = \frac{h_2 - h_3}{h_3 - h_1}$$

Premier principe





Assèchement par refroidissement

- Hypothèses:

1. $T_{\text{sortie}} < T_{\text{rosée}} \rightarrow$ condensation partielle de la vapeur

2. Liquide condensé est en équilibre avec la vapeur

- Conservation de la masse

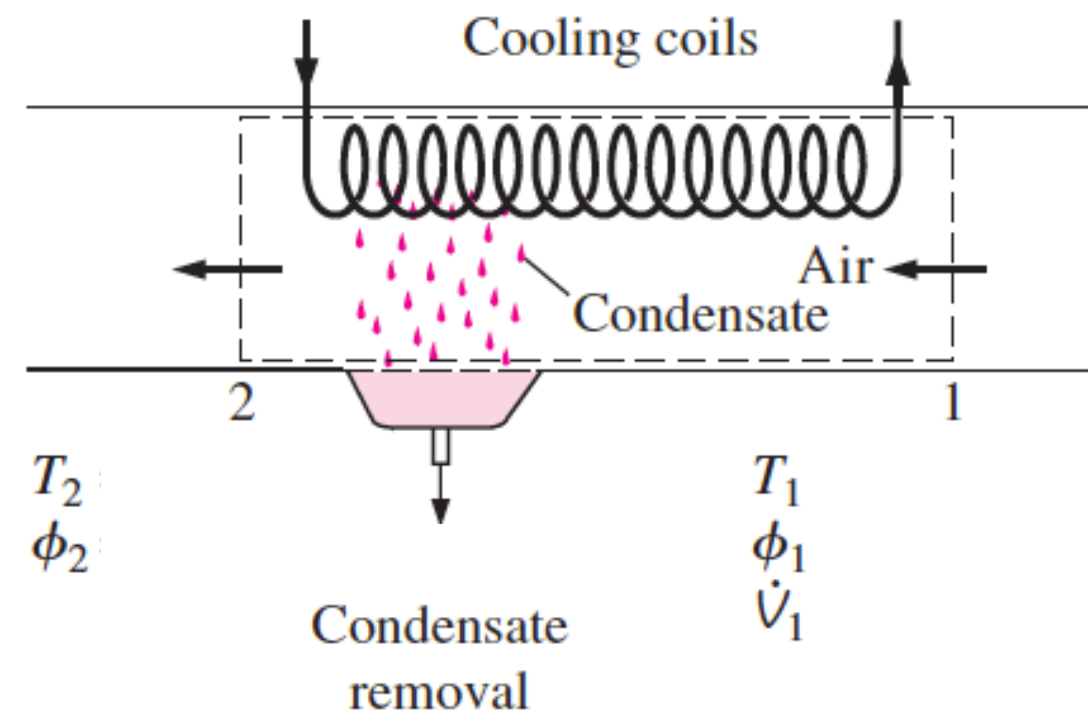
$$\dot{m}_{a1} = \dot{m}_{a2} = \dot{m}_a$$

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

- Premier principe $\rightarrow$ chaleur/kg_{air} sec

$$h^a = h_a + \omega h_v$$

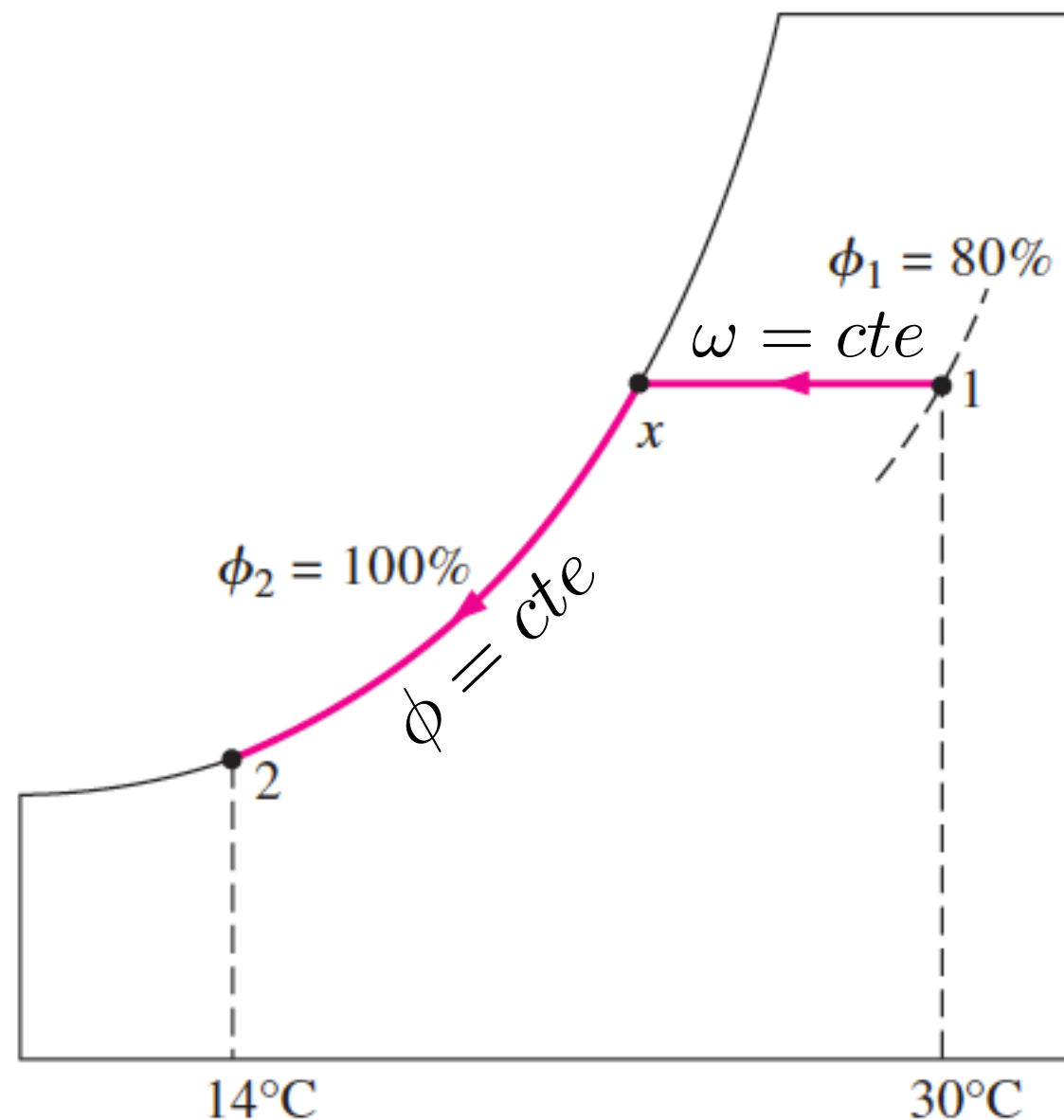
$$\dot{m}_a h_2^a - \dot{m}_a h_1^a + \dot{m}_{l2} h_{l2} = \dot{Q} \quad \rightarrow \quad \dot{q}^a = h_2^a - h_1^a + (\omega_1 - \omega_2) h_{l2}$$





Assèchement par refroidissement

- Ex: $p=1$ atm, $T_1=30^\circ\text{C}$, $T_2=14^\circ\text{C}$, $\phi_1=80\%$





Assèchement par refroidissement

- Premier principe → chaleur par kg d'air sec

$$|\dot{q}^a| = (h_{a1} + \omega_1 h_{v1}) - (h_{a2} + \omega_2 h_{v2}) + (\omega_1 - \omega_2) h_{l2}$$

$$+\omega_2 h_{v1} - \omega_2 h_{v1}$$



$$|\dot{q}^a| = (h_{a1} - h_{a2}) + \omega_2 (h_{v1} - h_{v2}) + (\omega_1 - \omega_2) (h_{v1} - h_{l2})$$

$$+ (\omega_1 - \omega_2) (h_{v2} - h_{v2})$$



$$L = h_{v2} - h_{l2}$$

$$|\dot{q}^a| = (h_{a1} - h_{a2}) + \omega_2 (h_{v1} - h_{v2}) + (\omega_1 - \omega_2) (h_{v1} - h_{v2} + L(T_2))$$

Refroidissement
air sec

Refroidissement
vapeur résiduelle

Refroidissement suivi de la
condensation de la vapeur