Les mélanges gazeux

Introduction

Jusqu'à maintenant, nous avons étudié des systèmes thermodynamiques constitués d'une seule substance pure. Une substance pure étant une substance qui comporte seulement 1 molécule, comme, par exemple, le diamant (carbone), l'eau distillée, le sel ou bien encore le sucre. La molécule d'une substance pure peut être constituée d'un élément (oxygène, carbone, hydrogène) ou d'une composé de plusieurs éléments (ex : H_2O). Il arrive souvent que les systèmes soient composés de plus d'une substance, alors comprendre et prédire le comportement thermodynamique d'un mélange est très important. Un mélange peut être :

Homogène : On ne distingue pas les différents constituants à l'œil nu.
Hétérogène : On distingue facilement les différentes substances (ex. les phases). Voir la Figure 1.

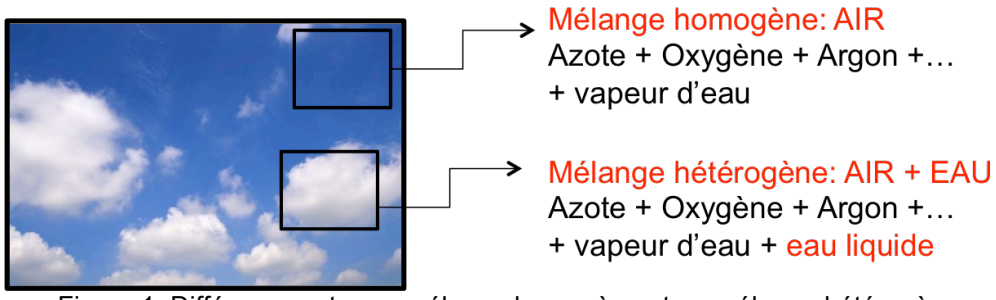

Figure 1: Différence entre un mélange homogène et un mélange hétérogène

Ce cours porte spécifiquement sur l'étude d'un mélange de gaz inertes. Il s'agit d'un mélange de gaz, dans lequel ceux-ci ne réagissent pas les uns avec les autres. Plus précisément on va se concentrer sur un mélange de gaz dont un est condensable : AIR + VAPEUR D'EAU. Le système est un mélange de substances pures et peut être traité comme système homogène tant que la vapeur d'eau ne condense pas. Les propriétés thermodynamiques du mélange dépendent des variables thermodynamiques des constituants dans leurs proportions relatives.

Les objectifs sont :

1- Définir les paramètres qui décrivent la composition d'un mélange gazeux (masse, masse molaire, nombre de mole, fractions).
2- Prédire leur comportement à l'aide des lois de Dalton et d'Amagat (Gaz parfait).
3- L'air sec vs. l'air humide : Estimer l'état de l'humidité dans le mélange (équation d'état, humidité spécifique, rapport de mélange).

1- La composition d'un mélange gazeux

L'analyse molaire décrit la composition du mélange en fonction du nombre de moles et l'analyse gravimétrique décrit la composition du mélange en terme de la masse de chaque constituant. Considérons un mélange de *N* gaz, la masse du mélange (*m*) est égale à la somme de la masse de chacun des gaz (m_i) et le nombre de moles du mélange (*n*) est donné par la somme du nombre de moles de chaque constituants (n_i).

$$m = \sum_{i=1}^{N} m_i \quad \text{et } n = \sum_{i=1}^{N} n_i$$

La fraction massique (f_i) est le rapport de la masse d'un constituant *i* à la masse totale du mélange (*m*). La fraction molaire (χ_i) est la rapport du nombre de moles du constituent *i* au nombre total de moles du mélange (*n*). La somme des fractions donnent 1.

$$f_i = \frac{m_i}{m} \quad \text{et} \quad \chi_i = \frac{n_i}{n} \Rightarrow \sum_{i=1}^{N} f_i = 1 \quad \text{et} \quad \sum_{i=1}^{N} \chi_i = 1$$

Comme la masse d'une substance (m_i) est reliée au nombre de mole (n_i) et à la masse molaire (M_i) par la relation $M_i=m_i/n_i$, alors la masse molaire moyenne du mélange est donnée par :

$$M_m = \frac{m}{n} = \frac{\sum_{i=1}^{N} n_i M_i}{n} = \sum_{i=1}^{N} \chi_i M_i$$

Exemple 1

Déterminez les fractions molaires d'un mélange gazeux dont la fraction massique de méthane (CH_4) est de 75% et celle du gaz carbonique (CO_2) est de 25%. Déterminez également la constante du mélange (R_m).

Solution
Les fractions massiques du mélange des deux gaz sont données. On demande les fractions molaires et la constante du mélange de ces deux gaz.

Propriétés : les masses molaires des constituants du méthane et du dioxyde de carbone sont respectivement 16 et 44 kg/kmol.

Analyse :
Soit *m* la masse totale du mélange. On a donc :

$$m_{CH_4} = 0,75m \longrightarrow n_{\mathrm{CH_4}} = \frac{m_{\mathrm{CH_4}}}{M_{\mathrm{CH_4}}} = \frac{0,75m}{M_{\mathrm{CH_4}}}$$

$$m_{\mathrm{CO_2}} = 0,25m \longrightarrow n_{\mathrm{CO_2}} = \frac{m_{\mathrm{CO_2}}}{M_{\mathrm{CO_2}}} = \frac{0,25m}{M_{\mathrm{CO_2}}}$$

Et le nombre total de moles dans le mélange (conservation de la matière) est :

$$n_m = n_{CH_4} + n_{CO_2} = m\left(\frac{0,75}{M_{CH_4}} + \frac{0,25}{M_{CO_2}}\right)$$

La fraction molaire de chaque composante est :

$$\chi_{\mathrm{CH_4}} = \frac{n_{\mathrm{CH_4}}}{n_m} = \frac{0,75m/M_{CH_4}}{m\left(\frac{0,75}{M_{CH_4}} + \frac{0,75}{M_{CO_2}}\right)} = 0.892 \quad \text{ou} \quad \mathbf{89.2\%}$$

$$\chi_{\mathrm{CO_2}} = \frac{n_{\mathrm{CO_2}}}{n_m} = \frac{0,25m/M_{CO_2}}{m\left(\frac{0,75}{M_{CH_4}} + \frac{0,75}{M_{CO_2}}\right)} = 0.108 \quad \text{ou} \quad \mathbf{10.8\%}$$

Par définition de la masse molaire du mélange on peut déterminer la constante du mélange :

$$R_{CH_4} = \frac{R}{M_{CH_4}} = \frac{8.314\ \mathrm{kJ/kmol \cdot K}}{16\ \mathrm{kg/kmol}} = 0.520\ \ \mathrm{kJ/kg \cdot K}$$

$$R_{CO_2} = \frac{R}{M_{CO_2}} = \frac{8.314\ \mathrm{kJ/kmol \cdot K}}{44\ \mathrm{kg/kmol}} = 0.189\ \ \mathrm{kJ/kg \cdot K}$$

$$R_m = f_{CH_4} R_{CH_4} + f_{CO_2} R_{CO_2} = 0.75 * 0.520 + 0.25 * 0.189 = \mathbf{0.437\ \ kJ/kg \cdot K}$$

Fin de l'exemple 1

2- Le comportement d'un mélange de gaz parfait

Dans un gaz parfait, la distance entre les particules est assez grande pour considérer que le comportement d'une particule n'est pas influencé par la présence des autres particules. Les deux lois qui décrivent le comportement des mélanges de gaz parfait sont déduites de la définition même de gaz parfait.

La loi de Dalton :

Cette loi stipule que la pression d'un mélange gazeux parfait dans un volume donné est égale à la somme des pressions que chaque constituant exercerait s'il occupait à lui seul le volume donné, sa température étant égale à celle du mélange. Ayant donc, un gaz A à volume V et pression p_A auquel on mélange un gaz B de volume V et de pression p_B pour obtenir un mélange de A et B au volume V, à température T et à pression p, la pression totale (p) du mélange s'exprime alors comme :

$$p = \sum_{i=1}^{N} p_i(T,V)$$, p_i est nommé **pression partielle** du constituant *i*.

La loi d'Amagat :

Cette loi stipule que le volume d'un mélange gazeux parfait est égal à la somme des volumes qu'occuperait chaque constituant s'il se trouvait à la même pression et à la même température que celles du mélange. Ayant donc, un gaz A de volume V_A et de pression p auquel on mélange un gaz B de volume V_B et de pression p pour obtenir un mélange de A et B au volume V, à température T et à pression p, le volume du mélange (V) se formule comme :

$$V = \sum_{i=1}^{N} V_i(T,p)$$, V_i est nommé **volume partiel** du constituant *i*.

Il s'en suit que, pour les gaz parfaits, le rapport de pression p_i/p, ainsi que la fraction volumique V_i/V du constituant *i* sont équivalents à la fraction molaire χ_i :

$$\frac{p_i(T,V)}{p(T,V)} = \frac{n_i RT/V}{nRT/V} = \frac{n_i}{n} = \chi_i \text{ et } \frac{V_i(T,p)}{V(T,p)} = \frac{n_i RT/p}{nRT/p} = \frac{n_i}{n} = \chi_i$$

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

Cette expression n'est valide que pour les gaz parfaits, et la pression partielle du constituant *i* est $p_i = \chi_i p$ et le volume partiel est $V_i = \chi_i V$.

Exemple 2

Un réservoir rigide qui contient 1 kg d'azote à 25°C et à 300 kPa est relié par une soupape à un autre réservoir rigide qui contient 3 kg d'oxygène à 25°C et à 500 kPa. La soupape est ouverte, et les deux gaz se mélange. Si la température finale est de 25°C, déterminez le volume de chaque réservoir et la pression finale.

Solution

On donne les masses, les températures et les pressions des deux gaz avant le mélange. La valve qui relie les deux contenants de gaz est ouverte et on mesure la température finale. On doit déterminer le volume de chaque contenant, ainsi que la pression finale du mélange.

Suppositions :
Dans les conditions données, l'azote et l'oxygène peuvent être considérés comme des gaz parfaits, et leur mélange aussi.

Propriétés :
Les masses molaires de l'oxygène et de l'azote sont respectivement 32,0 et 28,0 kg/kmol. Les constantes spécifiques de l'azote et de l'oxygène sont respectivement 0,2968 et 0,2598 kPa m^3 kg^{-1} K^{-1}.

Analyse :
Les volumes des contenants sont :

$$V_{\mathrm{N}_2} = \left(\frac{m_{N_2} R_{N_2} T}{p}\right)_{\mathrm{N}_2} = \frac{(1\ \mathrm{kg})(0.2968\ \mathrm{kPa\cdot m^3/kg\cdot K})(298\ \mathrm{K})}{300\ \mathrm{kPa}} = \mathbf{0.295\ m^3}$$

$$V_{\mathrm{O}_2} = \left(\frac{m_{O_2} R_{O_2} T}{p}\right)_{\mathrm{O}_2} = \frac{(3\ \mathrm{kg})(0.2598\ \mathrm{kPa\cdot m^3/kg\cdot K})(298\ \mathrm{K})}{500\ \mathrm{kPa}} = \mathbf{0.465\ m^3}$$

Et le volume total est :

$$V_{\mathrm{total}} = V_{\mathrm{N}_2} + V_{\mathrm{O}_2} = 0.295\ \mathrm{m^3} + 0.465\ \mathrm{m^3} = 0.76\ \mathrm{m^3}$$

On a aussi :

$$n_{\mathrm{N}_2} = \frac{m_{\mathrm{N}_2}}{M_{\mathrm{N}_2}} = \frac{1\ \mathrm{kg}}{28\ \mathrm{kg/kmol}} = 0.03571\ \mathrm{kmol}$$

$$n_{\mathrm{O}_2} = \frac{m_{\mathrm{O}_2}}{M_{\mathrm{O}_2}} = \frac{3\ \mathrm{kg}}{32\ \mathrm{kg/kmol}} = 0.09375\ \mathrm{kmol}$$

Pour ainsi calculer la pression finale :

$$p_m = \left(\frac{nRT}{V}\right)_m = \frac{(0.1295\ \mathrm{kmol})(8.314\ \mathrm{kPa\cdot m^3/kmol\cdot K})(298\ \mathrm{K})}{0.76\ \mathrm{m^3}} = \mathbf{422.2\ kPa}$$

Fin de l'exemple 2

Les variables thermodynamiques extensives (*H, S, F, U, G, C_p, C_V*) d'un mélange de gaz inertes sont égales à la somme de la variable extensive de chacun des constituants :

$$U = \sum_{i=1}^{N} U_i ; H = \sum_{i=1}^{N} H_i ; F = \sum_{i=1}^{N} F_i ; \cdots$$
$$\Delta U = \sum_{i=1}^{N} \Delta U_i ; \Delta H = \sum_{i=1}^{N} \Delta H_i ; \Delta F = \sum_{i=1}^{N} \Delta F_i ; \cdots$$

Et on en déduit que les **capacités calorifiques molaires du mélange** à volume constant $c_{mol,V,m}$ et à pression constante $c_{mol,p,m}$ sont respectivement :

$$c_{mol,V,m} = \sum_{i=1}^{N} \chi_i c_{mol,V,i}$$
$$c_{mol,p,m} = \sum_{i=1}^{N} \chi_i c_{mol,p,i}$$

Selon l'hypothèse qu'un mélange de gaz dont chaque constituant se trouve à haute température et à basse pression peut être modélisé comme un mélange de gaz parfait, les variables thermodynamiques d'un constituant ne sont pas influencées par les autres gaz du mélange et chaque gaz se comporte comme :

1. S'il était seul
2. S'il se trouvait à la température *T* du mélange et au volume *V* du mélange.

Les calculs des variations de l'énergie interne et de l'enthalpie de chaque constituant dépendent seulement des températures initiale et finale (*U* et *H* sont des variables d'états), alors que la variation de l'entropie dépend également de la pression et du volume (*S* est une variable de passage).

$$\Delta S_i = C_{p,i} \ln \frac{T_{finale,i}}{T_{initiale,i}} - n_i R \ln \frac{p_{finale,i}}{p_{initiale,i}}$$

La pression utilisée dans le calcul de l'entropie d'un constituant (équation ci-dessus) est la pression partielle du constituant et non la pression totale du mélange.

Exemple 3

Soit un mélange d'hydrogène et d'oxygène. La fraction massique de l'oxygène est de 33%. Déterminez la variation d'entropie massique entre l'état 1 décrit par $p_1 = 750$ kPa, $T_1 = 150°C$ et l'état 2 décrit par $p_2 = 150$ kPa et $T_2 = 150°C$.

Solution

On considère le mélange d'oxygène et d'hydrogène. On doit déterminer la variation d'entropie par unité de masse entre deux états donnés.

Suppositions :
Dans les conditions données l'hydrogène et l'oxygène peuvent être considérés comme des gaz parfaits, et le mélange aussi.

Propriétés :
Les constantes spécifiques de l'oxygène et de l'hydrogène sont respectivement 0,2598 et 4,124 kPa m^3 kg^{-1} K^{-1}.

Analyse :
La constante spécifique du mélange est :

$$R_m = f_{\mathrm{H2}} R_{\mathrm{H2}} + f_{\mathrm{O2}} R_{\mathrm{O2}} = (0.33)(4.1240) + (0.67)(0.2598) = 1.5350 \text{ kJ/kg} \cdot \mathrm{K}$$

La variation d'entropie du mélange est donnée par :

$$\Delta S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} - nR \ln \frac{p_2}{p_1} = mc_p \ln \frac{T_2}{T_1} - m \frac{R}{M_m} \ln \frac{p_2}{p_1}$$

Comme $T_1 = T_2$:

$$s_2 - s_1 = \frac{\Delta S}{m} = -R_m \ln \frac{p_2}{p_1}$$

$$s_2 - s_1 = -R \ln \frac{P_2}{P_1} = -(1.5350 \text{ kJ/kg} \cdot \mathrm{K}) \ln \frac{150 \text{ kPa}}{750 \text{ kPa}} = \mathbf{2.470 \, kJ/kg \cdot K}$$

Fin de l'exemple 3

3- L'air sec vs. l'air atmosphérique

L'air est un mélange composé majoritairement d'azote (78%), d'oxygène (21%) et de traces de d'autres gaz. En l'absence de vapeur d'eau, l'air un mélange de gaz parfait et on l'appelle l'air sec. Lorsque l'air atmosphérique contient également de la vapeur d'eau, il s'agit d'air humide. Dans l'étude du système thermodynamique atmosphérique, on traite l'air comme un mélange gazeux constitué d'air sec et de vapeur d'eau. On estime que la composition relative de l'air sec dans le mélange demeure inchangée, alors que la teneur en vapeur d'eau varie selon les transferts de vapeur d'eau avec les différentes composantes de notre système terre (surface, océans, rivières, lacs).

Dans la plage de pression et de températures atmosphériques, **l'air sec** peut être traité comme un gaz parfait avec une marge d'erreur négligeable et sa capacité calorifique massique c_{pd} à pression constante demeure à peu près constante et égale à 1005 J $kg^{-1}K^{-1}$. La **vapeur d'eau** peut également être traitée comme un gaz parfait. Par conséquent, l'air atmosphérique se comporte comme un gaz parfait dont la pression (p) est la somme des pressions partielles de l'air sec (p_d) et de vapeur d'eau (e) :

$$p = p_d + e$$

Pour définir l'état thermodynamique de l'air humide, il faut connaitre sa teneur en vapeur d'eau. Plusieurs grandeurs permettent de mesurer la quantité de vapeur dans une parcelle d'air humide de masse m. Soit m_v la masse de vapeur d'eau dans une parcelle d'air de masse m, de pression p et de température T. La masse d'air sec sera $m_d = m - m_v$. Les propriétés thermodynamiques permettant de décrire l'humidité de l'air atmosphérique sont décrites ci-dessous.

• Rapport de mélange :

Par définition, le rapport de mélange (r) de l'air humide est le rapport entre la masse de vapeur d'eau et la masse d'air sec du mélange :

$$r = \frac{m_v}{m_d}$$

Le rapport de mélange est en kg/kg et sa grandeur est nettement inférieure à 1, car il y a toujours beaucoup plus d'air sec que de vapeur d'eau dans une parcelle d'air. En dehors des basses couches et des régions chaudes de l'atmosphère, r est toujours inférieur à 0.01 kg/kg. Ainsi, on exprime souvent r en grammes de vapeur d'eau par kilogrammes d'air sec (g/kg) en multipliant r par 1000. Sa valeur est donc généralement inférieure à 10 g/kg.

Sachant que pour une masse d'air humide, l'air sec et la vapeur d'eau occupe le même volume V à la même température T, on alors $m_v = eV/(R_vT)$ et que $m_d = p_dV/(R_dT)$ et on obtient :

$$r = \varepsilon \frac{e}{p_d} = \varepsilon \frac{e}{p - e}$$

où p la pression totale de l'air humide, p_d la pression partielle de l'air sec et e la pression partielle de vapeur d'eau. La constante spécifique de l'air sec est $R_d = R/M_d$ = 287 J/(kg K) et la constante spécifique de la vapeur d'eau est $R_v = R/M_v$ = 461.5 J/(kg K), car M_d = 28.9644 g/mol = 0.0289644 kg/mol, M_v = 18.01 g/mol = 0.01801 kg/mol et R = 8.314 J/(mol K). On a donc que $\varepsilon = R_d/R_v$ = 0.622.

• L'humidité spécifique:

L'humidité spécifique est la masse de vapeur d'eau par unité de masse d'air humide (totale) et est donnée par :

$$q = \frac{m_v}{m}$$

Les deux rapports r et q ne sont pas indépendants. Ils sont reliés par les expressions suivantes :

$$r = \frac{q}{1 - q}, \quad q = \frac{r}{r + 1}$$

Puisque r et q sont plus petits que 0.02 kg/kg, les deux rapports sont sensiblement équivalents $r \cong q$.

• L'humidité relative:

La formation des nuages débute en général dès que l'air, initialement humide, devient saturé par rapport à l'eau liquide. On conçoit alors que les chances de formations nuageuses sont d'autant plus grandes que l'air est proche de la saturation. Il est alors intéressant de pouvoir estimer cette proximité de la saturation, l'humidité relative (hr) nous donne cette information.

$$hr = \frac{e}{e_s\left(T\right)}$$

Habituellement on donne l'humidité relative en pourcentage et on la représente par HR :

$$HR = 100 \times hr = 100 \frac{e}{e_s(T)}$$

On compare ainsi e à $e_s(T)$, si l'air est sec, $e=0$ et $hr=0$ et $HR=0\%$. Si l'air est saturé, c'est-à-dire que la pression de vapeur et égale à la **pression partielle d'équilibre de vapeur d'eau (e_s; s pour saturante)**, alors $hr=1$ et $HR=100\%$. Entre ces deux situations, on dit que l'air est humide et $e<e_s$ donc $HR<100\%$. La pression partielle saturante de vapeur d'eau est une fonction de la température. On utilise souvent les formules suivantes pour approximer HR, avec r_s étant le rapport de mélange saturant :

$$HR = 100 \frac{e}{e_s(T)} \cong 100 \frac{r}{r_s} \text{ où } r_s = \varepsilon \frac{e_s}{p - e_s}$$

• La température virtuelle

L'état thermodynamique de toute parcelle d'air peut être défini que par les valeurs que prennent, à cet instant, la pression p, la densité $\rho=m/V$ (kg/m^3), et la température T. L'équation d'état des gaz parfait permet alors de relier ces trois grandeurs en énonçant que la valeur de p est proportionnelle à celle du produit ρT par $p=\rho RT$. Cependant, le rapport $R = p/\rho T$ est une constante que dans la mesure où l'humidité de la parcelle reste elle-même constante, et même dans ce cas, R ne prend pas exactement la valeur universelle de la constante de l'air sec $R = R_d$ (d pour « dry ») = 287 J kg^{-1}K^{-1}, mais adopte une valeur qui est légèrement fonction de l'humidité de la parcelle.

Il est donc nécessaire d'utiliser l'équation d'état de l'air en tenant compte de la valeur du rapport de mélange. Le rapport de mélange peut également être exprimé par la densité de vapeur d'eau sur la densité de l'air sec ($r=\rho_v/\rho_d$), puisque la vapeur d'eau est supposée occuper le même volume que l'air sec. Toutefois, plutôt que de reporter sur l'expression de R cette dépendance par rapport à r, on considère parfois plus commode pour les calculs, et plus évident pour la mise en avant de l'influence de l'humidité, d'utiliser l'équation d'état de l'air en y conservant la valeur fixe de $R = R_d$ et en substituant par contre à T une valeur un peu différente qui va tenir compte de l'humidité. On parle alors de la température virtuelle (T_V) : la température à laquelle devrait se trouver une parcelle d'air sec pour avoir la même pression et la même densité que la parcelle d'air humide. La masse molaire moyenne de l'air humide est donnée par, avec l'indice « d » et « v » référent pour air sec (dry) et vapeur d'eau, respectivement :

$$\overline{M_m} = \frac{m}{n} = \frac{m_d + m_v}{\frac{m_d}{M_d} + \frac{m_v}{M_v}}$$

On peut manipuler cette équation pour l'écrire comme suit :

$$\frac{1}{\overline{M_m}} = \frac{1}{M_d}\frac{m_d}{m_d + m_v}\left(1 + \frac{m_v/m_d}{M_v/M_d}\right)$$

Pour ensuite utiliser les équations de *r* et de *q* et le fait que $\frac{1}{1+r} = \frac{q}{r}$ et $r = \frac{q}{1-q}$ pour obtenir :

$$\frac{1}{\overline{M_m}} = \frac{1}{M_d}\left[1 + \left(\frac{1}{\varepsilon} - 1\right)q\right] = \frac{1}{M_d}\left[1 + 0.61q\right]$$

Et donc, l'équation d'état de l'air humide à une pression *p* et à un volume spécifique v s'exprime par :

$$pv = \frac{R}{\overline{M_m}}T = \frac{R}{M_d}\left[1 + 0.61q\right]T$$

De sorte que la température virtuelle est donnée par la relation suivante :

$$T_V = (1 + 0.61q)\,T$$

Comme *r*~*q*, alors la température virtuelle s'approxime également par :

$$T_V \approx (1 + 0.61r)\,T$$

La température virtuelle est donc toujours plus grande que la température. La différence entre $T_V - T$ a généralement pour ordre de grandeur 1°K ou 1°C et elle est plus grande pour des atmosphères plus chaude et plus humide.

• Les équations d'états

La présence simultanée d'air sec et de vapeur d'eau dans une particule d'air humide est une particularité du système thermodynamique en étude. Dans le cas de l'air sec seul, l'état thermodynamique est complètement décrit par sa pression p_d, sa densité $\rho_d = m_d/V$ (kg/m^3) et sa température *T* ($p_d = \rho_d R_d T$).

Dans le cas de l'air humide, il faut spécifier la quantité d'humidité. **Les équations d'état** de **l'air sec** de masse m_d occupant un volume *V* à la température *T* et de **la vapeur d'eau** de masse m_v occupant un volume *V* à la température *T* sont respectivement :

$$p_d V = m_d R_d T \text{ et } eV = m_v R_v T$$

La constante spécifique de l'air humide est reliée à la constante spécifique de l'air sec par l'humidité spécifique :

$$R_m = \frac{m_d R_d + m_v R_v}{m} = \left(1 + 0,608q\right) R_d \cong R_d$$

En utilisant $\rho = m/V$ et en utilisant l'équation ci-dessus, on obtient **l'équation d'état de l'air humide** :

$$p = \rho T R_m$$

Qui peut être également écrite en fonction de la température virtuelle.

$$p = \rho T R_d \left(1 + 0,608q\right) \cong \rho T R_d \left(1 + 0,608r\right)$$

$$p = \rho T_v R_d$$

• Les capacités calorifiques

Les capacités calorifiques massiques à pression et à volume constants sont dérivées en utilisant le fait qu'une partie de la chaleur est absorbée/donnée par l'air sec et l'autre partie est absorbée/donnée par la vapeur d'eau ($\delta Q = \delta Q_d + \delta Q_v = m_d \delta q_d + m_v \delta q_v$). En utilisant leur définition, elles sont données par, respectivement :

$$c_{pm} = \frac{m_d c_{pd} + m_v c_{pv}}{m} = \left(1 + 0,87q\right) c_{pd} \cong c_{pd}$$
$$c_{vm} = \frac{m_d c_{vd} + m_v c_{vv}}{m} = \left(1 + 0,97q\right) c_{vd} \cong c_{vd}$$

où c_{pd} = 1005 J kg^{-1}K^{-1}; c_{pv} = 1870 J kg^{-1}K^{-1}; c_{vd} = 717 J kg^{-1}K^{-1}; c_{vv} = 1410 J kg^{-1}K^{-1} sont les capacités à pression constante de l'air sec, à pression constante de la vapeur d'eau, à volume constant de l'air sec et à volume constant de la vapeur d'eau, respectivement.

Exemple 4

Considérez un échantillon d'air humide.

a. Si son humidité spécifique est q = 20 g/kg et sa température est T = 30°C, déterminez la température virtuelle en kelvins et en Celsius.

b. Calculez l'humidité relative de cet échantillon.

c. Si la pression est égale à 1020 hPa, déterminez :
1. La densité de l'air
2. la pression partielle de la vapeur d'eau

d. Comparez la densité de l'air humide avec celle de l'air sec à la même pression et à la même température.

Solution

a. Données : q = 20 g kg^{-1}; T = 30°C

Demande : T_v = ? K; T_v = ? °C

Connaissances : La température virtuelle est la température qui devrait avoir un volume donné d'air sec, pour avoir la même densité que l'air humide, caractérisé par une humidité spécifique q, occupant le même volume, à la même pression, p, et température, T.

Solutions symboliques :

T_v [K] = T(1+0,608q)

T_v [°C] = T_v[K] – 273.15 (definition)

Analyse dimensionnelle : [K] = [K][] OK;

Cohérence des unités : T = 303 K; q = 0,020

Application numérique : T_V = 306,7 K = 33,7 °C

b. **Données** : voir a.

Demande : humidité relative. HR = ? %

Connaissances : L'humidité relative est le rapport entre la pression partielle de la vapeur d'eau dans l'air et la pression saturante à la température de l'air. HR (%)= e / e_s(T)×100. La connaissance de la température nous donne la valeur de e_s(T) dans les tables. La connaissance de q nous permet de déterminer e si on connait la pression totale. On peut prendre la pression donnée en c), où 1000 hPa (quand on vous donne pas une valeur vous faites une supposition qui ne soit pas trop farfelue…)

$$q \cong r \cong \varepsilon \frac{e}{p}, \varepsilon = R_d / R_v$$

$$e \cong \frac{pq}{\varepsilon}$$

$$HR(\%) = \frac{pq/\varepsilon}{e_s(T)} \times 100$$

Homogénéité dimensionnelle : [Pa] [ ] [ ] [Pa^{-1}] OK

Cohérence des unités : p = 102000 Pa; e_s(T) = 4242,7 Pa (dans les tables)

Application numérique :

$$HR = \frac{102000 \times 0,02 / 0,622}{4242,7} \times 100 = 77,3\%$$

c. **Données** : p = 1020 hPa = 102000 Pa

Demande : $\rho_m = \rho$ = ? kg m^{-3}

Connaissances : Puisque l'air contient de la vapeur d'eau, si on utilise la température virtuelle au lieu de la température réelle on peut appliquer une équation d'état formellement égale à l'équation des gaz parfaits.

Solution symbolique : $\rho_m = \rho = \frac{p}{R_d T_v}$

Homogénéité dimensionnelle : [kg m^{-3}] = [Pa][J kg^{-1} K^{-1}]$^{-1}$[K]$^{-1}$
= [Nm^{-2}][$N^{-1}m^{-1}$ kg K][K^{-1}]
= [kg m^{-3}] OK

Cohérence des unités : p = 102000 Pa; T_v = 306,7 K; R_d = 287 J kg^{-1} K^{-1}

Application numérique : ρ = 1,150 kg m^{-3}

d. Demande : ρ_m/ρ_d = ?

Connaissances : l'air sec à la même pression et température que l'air humide aura une densité différente donnée par l'équation des gaz parfaits appliquée à l'air sec.

Solution symbolique : $\frac{\rho_m}{\rho_d} = \frac{\rho}{\rho_d} = \frac{p/R_d T_v}{p/R_d T} = \frac{T}{T_v}$

Application numérique : ρ_m/ρ_d = 0,988; 1-ρ_m/ρ_d = - 0,012

Commentaire : La densité de l'air humide avec une humidité spécifique de 20 g kg^{-1} est 1,2 % moins dense que l'air sec à la même pression et température.

Fin de l'exemple 4

Exercices et questions

Exercice 1
Un mélange de gaz est constitué de 0,2 g de H_2; 0,21g de N_2 et 0,51g de NH_3 sous la pression d'une atmosphère et à une température de 27°C.

Calculez :

1. les fractions molaires
2. la pression partielle de chaque gaz
3. le volume total
Données : $M_{H2} = 1g\ mol^{-1}$ et $M_{N2} = 14g\ mol^{-1}$

Soit : m_i = masse du gaz ; M_i = masse molaire et n_i = le nombre de moles avec $n_i = m_i / M_i$

Exercice 2
Soit un réservoir indéformable et isolé qui est divisé en deux parties par une paroi. Le volume de gauche renferme 7 kg d'oxygène à 100 kPa et à 40°C. Le volume de droite contient 4 kg d'azote à 150 kPa et à 20°C. La paroi est soudainement retirée, et les deux gaz se mélangent.

Déterminez :

a) La température du mélange
b) La pression du mélange une fois que l'équilibre thermodynamique est atteint

Exercice 3
Soit un réservoir indéformable et isolé qui est divisé en deux parties par une paroi. Le volume de gauche renferme 3 kmol d'oxygène, alors que le volume de droite contient 5 kmol de gaz carbonique. Les deux gaz se trouvent au départ à 200 kPa et à 25°C. La paroi est soudainement retirée et les deux gaz se mélangent. Déterminez la variation d'entropie. Supposez que la température du milieu extérieur est de 25°C et que les gaz se comportent comme des gaz parfaits.

Exercice 4
Déterminez les fractions volumiques d'un mélange gazeux dont la fraction massique d'oxygène est de 20%, celle de l'azote de 30% et celle du gaz carbonique, de 50%. Déterminez également la constante spécifique du gaz.