HAL
open science

Etude pour le développement d'un générateur d'air humide

Vincent Carpentier

To cite this version:

Vincent Carpentier. Etude pour le développement d'un générateur d'air humide. Chimie théorique et/ou physique. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2005. Français. NNT : 2005CLF21572 . tel-00665746

HAL Id: tel-00665746

https://theses.hal.science/tel-00665746v1

Submitted on 2 Feb 2012

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'Ordre : 1572

UNIVERSITE BLAISE PASCAL

U.F.R Recherche Scientifique et Technique

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES

N° 450

THESE

présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR D'UNIVERSITE

spécialité :

Chimie Physique

Métrologie - Hygrométrie

par Vincent CARPENTIER

Diplômé d'Etudes Approfondies

Etude pour le développement d'un générateur d'air humide

Soutenue publiquement en mai 2005, devant la commission d'examen.

Rapporteur	Jean Marie Caussignac	Laboratoire Central des Ponts et Chaussées
	Vladimir Mayer	Université Blaise Pascal
	Mohammed Megharfi	Laboratoire national de métrologie et d'essais
	Joëlle Ovarlez	Laboratoire de Météorologie Dynamique
Directeur de thèse	Jacques Quint	Université Blaise Pascal
Rapporteur	Dominique Richon	Ecole des Mines de Paris

LNE Le progrès, une passion à partager

ANRT Association Nationale de la Recherche Technique

Université Blaise Pascal

« Il n'existe que deux choses infinies,
l'univers et la bêtise humaine…
mais pour l'univers, je n'ai pas de certitude absolue »

Albert Einstein.

Remerciements

Je remercie M. Jean-Marie Caussignac, directeur de recherches au Laboratoire Central des Ponts et Chaussées ; ainsi que M. Dominique Richon, directeur de recherches à l'Ecole des Mines de Paris pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail et pour avoir accepté d'en être les rapporteurs.

Je remercie Mme Joëlle Ovarlez, du Laboratoire de Météorologie Dynamique de l'Ecole Polytechnique d'avoir accepté d'être membre du jury et pour son intérêt porté au sujet.

Je remercie M. Vladimir Mayer, directeur du laboratoire de thermodynamique des solutions et des polymères à l'université de Blaise Pascal, d'avoir accepté au départ du projet d'être directeur de thèse pour ce travail. Je remercie M. Jacques Quint, professeur dans ce même laboratoire, d'avoir accepté de succéder à M. Mayer dans la direction de la thèse et pour son aide.

Je remercie Florence Coullon du service documentation du LNE ainsi que Claude Reinhardt du service travaux du LNE pour ses réalisations et ses conseils concernant les parties techniques du projet.

Je remercie Mohammed Megharfi qui m'a permis de découvrir le domaine de la métrologie et de l'hygrométrie mais aussi pour son aide et pour son soutien au projet contre vents et marées.

Je remercie sincèrement toute l'unité technique température hygrométrie de m'avoir accueilli si chaleureusement, dont les personnes du groupe de travail hygrométrie qui ont participé à ce projet : Muriel Fernandes, Dominique Jouin, Ronan Morice pour leur aide et enfin Jean-Michel Toucas pour son aide, sa bonne humeur et sa disponibilité. Je remercie tout spécialement Matthieu, qui m'a supporté durant ces trois années dans le même bureau, pour sa sympathie et son aide ainsi que Gaëlle, Ismahane et Thierry.

J'exprime toute mon amitié à Cyrille et Yves qui m'ont beaucoup aidé à mon arrivée au LNE et même bien après. A Gaëlle et Emilia, à Laurent pour son aide depuis notre rencontre en DEUG, à Sor et enfin à Souad.

Je remercie Marc et Mickaël pour ces soirées passées ensemble ; mes parents, Mathéo, Mélanie, Pascal et bien sûr Sabrina pour leur soutien dans les moments difficiles.

Table des matières

TABLE DES MATIERES 7

LISTE DES FIGURES 10

LISTE DES TABLEAUX 11

INTRODUCTION 13

MESURE DE L'HUMIDITE 17

1. HYGROMETRIE 19
1.1. Définitions 19
1.1.1. Air sec 19
1.1.2. Air humide 19
1.1.3. Air saturé 19
1.1.4. Rapports 19
1.1.5. Pression de vapeur 20
1.1.6. Facteur d'augmentation 22
1.1.7. Humidité 22
1.1.8. Température 24
1.1.9. Enthalpie 25
1.2. Pression de vapeur saturante 27
1.2.1. Pression de vapeur saturante en phase pure 27
1.2.2. Facteur d'augmentation 31
2. MESURE DE L'HUMIDITE 34
2.1. Hygromètres mécaniques 34
2.2. Hygromètres à variation d'impédance 35
2.3. Hygromètres à condensation 36
2.4. Psychromètres 37
3. LA CHAINE D'ETALONNAGE [VIM94] 39
3.1. Banc gravimétrique 40
3.2. Générateur d'air humide à mélange 41
3.3. Générateur d'air humide à deux pressions 42
3.4. Générateur d'air humide à deux températures 43
3.5. Autres générateurs d'air humide 44
4. L'HYGROMETRIE AU LNE 45

II. MODELISATION D'UN SATURATEUR EN DEUX DIMENSIONS 47

1. GENERALITES 49
1.1. Evaporation et pression de vapeur saturante 49
1.2. Loi de Kelvin et condensation capillaire 51
1.3. Chaleur latente 53
2. MODELISATION D'UN SATURATEUR 54
2.1. Modèle 2D de transferts de masse et de chaleur 54
2.2. Equations bilan 56
2.2.1. Conservation de la masse 56
2.2.2. Conservation de la quantité de mouvement 58
2.2.3. Conservation de l'énergie 59
2.3. Conditions limites 62
2.3.1. Eau 62
2.3.2. Air humide 62
2.3.3. Interface 63
2.4. Propriétés physiques 64
2.5. Résultats 69
2.5.1. Vitesse d'écoulement 71
2.5.2. Température de rosée en entrée 72
2.5.3. Hauteur d'air humide 73
2.5.4. Epaisseur d'eau 74
3. CONCLUSION 75

III. ESTIMATION DES INCERTITUDES 77

1. NOTIONS DE PROBABILITE 79
1.1. Variable aléatoire 79
1.2. Fonction de répartition 80
1.3. Densité de probabilité 80
1.4. Espérance mathématique et variance 80
1.5. Indépendance 81
1.6. Exemples de lois de probabilité 82
1.6.1. Loi uniforme 82
1.6.2. Loi normale 82
1.7. Théorème central limite (T.C.L.) 83
1.7.1. Convergence en loi 83
1.7.2. TCL 84
1.7.3. Condition de Lindeberg 84
1.8. Loi de propagation des incertitudes [Gum99] 84
2. NOTIONS DE STATISTIQUES 85
2.1. Estimation 85
2.1.1. Estimateur 85
2.1.2. Intervalle de confiance 85
2.1.3. Exemples d'estimateurs 85
2.2. Vocabulaire 86
2.2.1. Incertitude-type 86
2.2.2. Evaluation de Type A 86
2.2.3. Evaluation de Type B 86
2.2.4. Incertitude-type composée 86
2.2.5. Incertitude élargie 86
2.2.6. Facteur d'élargissement 87
3. ESTIMATION DE L'INCERTITUDE-TYPE COMPOSEE 87
3.1. Modèle 87
3.2. Estimation des incertitudes-types 88
3.2.1. Incertitude-type sur la température dans le saturateur 88
3.2.2. Incertitude-type sur la pression dans le saturateur 90
3.2.3. Incertitude-type sur les pertes de charge 91
3.2.4. Incertitude-type sur le facteur d'augmentation 92
3.2.5. Incertitude-type sur la pression de vapeur saturante en phase pure 92
3.3. Incertitude-type composée sur la température de rosée 93
3.3.1. Loi de propagation des variances 93
3.3.2. Propagation des distributions 94
3.3.3. Résultats 99
4. CONCLUSION 103

IV. RESULTATS 105

1. PROTOTYPE DE GENERATEUR D'AIR HUMIDE 107
1.1. Bain thermostaté 107
1.2. Présaturateur 107
1.3. Saturateur 109
1.4. Transport de l'air humide 110
2. ETALONNAGE D'UN HYGROMETRE 111
2.1. Incertitude d'étalonnage 111
2.2. Comparaison 112
3. CONCLUSION 114

CONCLUSION 115

BIBLIOGRAPHIE 119

ANNEXES 125

A. EIT-90 127
B. DIAGRAMME PSYCHROMETRIQUE 128
C. EQUATION DU PSYCHROMETRE IDEAL 129
D. PRESSION DE VAPEUR SATURANTE EN PHASE PURE 131
E. FACTEUR D'AUGMENTATION SOUS FORME DU VIRIEL 133

F. FACTEUR D'AUGMENTATION 142
G. RELATIONS POUR LES GENERATEURS D'AIR HUMIDE 144
H. LOI DE LAPLACE ET LOI DE KELVIN 146
I. SPECIFICATIONS SUR LE DEBIT POUR LES CAPTEURS GENERAL EASTERN. 149
J. MASSE VOLUMIQUE DE L'AZOTE HUMIDE 150
K. COEFFICIENT DE DIFFUSION DE LA VAPEUR D'EAU DANS L'AZOTE 151
L. LOI DE PROPAGATION DES INCERTITUDES 153

INDEX BIOGRAPHIQUE 155

INDEX 159

Liste des figures

Figure 1. Diagramme des phases de l'eau. 21
Figure 2. Utilisation du diagramme psychrométrique. 26
Figure 3. Pression de vapeur saturante en phase pure au-dessus de l'eau selon D. Sonntag. 29
Figure 4. Ecart relatif des différentes expressions par rapport à celle de D. Sonntag. 31
Figure 5. Incertitude relative sur les valeurs calculées par R.W. Hyland. 32
Figure 6. Facteur d'augmentation selon W. Bögel. 33
Figure 7. Ecart relatif entre le facteur d'augmentation de Bögel et celui de Greenspan. 34
Figure 8. Thermo-hygromètre mécanique. 35
Figure 9. Exemple d'hygromètre à variation d'impédance. 36
Figure 10. Schéma de principe d'un hygromètre à condensation. 36
Figure 11. Exemple d'hygromètre à condensation. 37
Figure 12. Schéma de principe du psychromètre. 38
Figure 13. Exemple de psychromètre. 39
Figure 14. Schéma de la chaîne d'étalonnage en hygrométrie. 40
Figure 15. Schéma de principe du générateur à mélange. 42
Figure 16. Schéma de principe du générateur à deux pressions. 43
Figure 17. Schéma de principe du générateur à deux températures. 44
Figure 18. Exemple d'étalonnage avec une solution saline saturée. 45
Figure 19. Exemple d'enceinte climatique. 45
Figure 20. Schéma de principe du générateur d'air humide actuel du LNE. 46
Figure 21. Interactions dans la phase liquide et à l'interface. 49
Figure 22. Distribution de Maxwell-Boltzmann. 50
Figure 23. Ebullition. 51
Figure 24. Interactions à l'interface. 51
Figure 25. Pression de vapeur saturante au-dessus d'un pore et d'une goutte. 53
Figure 26. Température de rosée mesurée pour un condensat sous forme de goutte. 53
Figure 27. Ebullition de l'eau. 54
Figure 28. Schéma du saturateur en deux dimensions. 55
Figure 29. Domaine d'intégration. 56
Figure 30. Chaleur latente de vaporisation. 65
Figure 31. Capacité calorifique spécifique de l'azote. 65
Figure 32. Capacité calorifique spécifique de la vapeur. 66
Figure 33. conductivité thermique de l'eau. 67
Figure 34. conductivité thermique de la vapeur d'eau. 67
Figure 35. conductivité thermique de l'azote. 68
Figure 36. coefficient de diffusion de la vapeur d'eau dans l'azote. 69
Figure 37. Degré de saturation dans le saturateur à 80 °C. 70
Figure 38. Champ de température dans le saturateur à 80 °C. 70
Figure 39. Profil du degré de saturation dans le saturateur à 90 °C. 71
Figure 40. L_w en fonction de la vitesse d'écoulement. 72
Figure 41. Sensibilité de la longueur de saturateur nécessaire par rapport au débit. 72
Figure 42. L_w en fonction de la température de rosée en entrée. 73
Figure 43. L_w en fonction de la hauteur d'air humide. 74
Figure 44. L_w en fonction de l'épaisseur d'eau. 75
Figure 45. Loi normale centrée et réduite. 83
Figure 46. Schéma du générateur d'air humide 1-température ouvert. 87
Figure 47. Schéma de la sortie du saturateur. 89
Figure 48. Schéma de principe de la propagation des distributions. 95
Figure 49. Algorithme de Hill-Wichmann. 96
Figure 50. Algorithme de Box-Muller. 96
Figure 51. Calcul de $T_d^{réf}$ 97
Figure 52. Estimation de l'intervalle de confiance à 95 %. 99
Figure 53. Histogramme des contributions. 101
Figure 54. Distribution empirique de $T_d^{réf}$ 101

Figure 55. Sensibilité de $T_d^{réf}$ par rapport à p_s 102
Figure 56. Sensibilité de $T_d^{réf}$ par rapport à Δp 102
Figure 57. Bain à thermostaté. 107
Figure 58. Bulleur. 108
Figure 59. Enregistrement de la température de rosée en sortie du bulleur. 108
Figure 60. Prototype de saturateur. 109
Figure 61. Enregistrement de la température de rosée en sortie du générateur d'air humide. 110
Figure 62. Tube chauffé. 111
Figure 63. Comparaison des corrections d'étalonnage. 113
Figure 64. Calotte sphérique. 146
Figure 65. Interfaces convexe et concave. 147

Liste des tableaux

Tableau 1. Coefficients pour la pression de vapeur saturante en phase pure selon D. Sonntag. 28
Tableau 2. Incertitude-type sur la température T_s 90
Tableau 3. Incertitude-type sur la pression p_s 91
Tableau 4. Incertitude-type sur les pertes de charge Δp 92
Tableau 5. Incertitude-type sur la pression de vapeur saturante en phase pure. 93
Tableau 6. Calcul des contributions. 98
Tableau 7. Résultats pour une température de 10 °C. 99
Tableau 8. Résultats pour une température de 50 °C. 100
Tableau 9. Résultats pour une température de 95 °C. 100
Tableau 10. Incertitude-type composée sur la correction d'étalonnage. 112
Tableau 11. Résultats des étalonnages du MBW DP30. 113
Tableau 12. Incertitudes de différents laboratoires. 114
Tableau 13. Coefficients pour la pression de vapeur saturante en phase pure selon D. Sonntag. 131
Tableau 14. Coefficients pour la pression de vapeur saturante en phase pure selon W. Wagner et A. Pruss. 132
Tableau 15. Coefficients pour la pression de vapeur saturante en phase pure selon IAPWS-IF97. 132
Tableau 16. Coefficients pour le facteur d'augmentation selon L. Greenspan. 142
Tableau 17. Coefficients pour le facteur d'augmentation selon B. Hardy. 143
Tableau 18. Volumes de diffusion. 152

Introduction

La métrologie est la science de la mesure. Cela consiste à réaliser et à maintenir des références communes reconnues. Ces références sont définies dans le cadre du SI (Système International) d'unités [Usi94]. A partir de ces références primaires sont établies des références de niveaux inférieurs. Cet ensemble de références constitue une chaîne d'étalonnage permettant à l'industrie et aux laboratoires d'étalonner leurs instruments et de garantir la traçabilité de leurs mesures. Ce principe permet ainsi d'estimer l'incertitude qui doit être associée à tout résultat de mesure.

La Convention du Mètre, traité diplomatique signé par 51 pays aujourd'hui, confère à la Conférence Générale des Poids et Mesures (CGPM), au Comité International des Poids et Mesures (CIPM) et au Bureau International des Poids et Mesures (BIPM) l'autorité pour agir dans le domaine de la métrologie mondiale. Ce traité a été signé à l'origine à Paris en 1875 par 17 pays. Le CIPM a établi un certain nombre de Comités consultatifs, constitués d'experts internationaux dans des domaines spécifiques, afin de le conseiller sur le plan scientifique et technique. Il existe actuellement dix comités consultatifs. Le dernier a été créé en 1993, c'est le Comité Consultatif pour la Quantité de Matière (CCQM). Le Comité Consultatif de Thermométrie (CCT) a été créé en 1937.

Le Système International (SI) d'unités tel que nous le connaissons aujourd'hui est issu de la 11e CGPM tenue en 1960. Celle ci définit sept unités de base indépendantes du point de vue dimensionnel : le mètre, le kilogramme, la seconde, l'ampère, le kelvin, la mole et la candela. Les unités dérivées sont définies par des relations algébriques liant les unités de base. Le SI évolue en fonction des besoins des utilisateurs [bipm].

La mission du BIPM est assurée dans chaque pays à travers un laboratoire national de métrologie. Avant le 1er janvier 2005, c'est le Bureau National de Métrologie (BNM) qui assurait pour la France cette fonction. Celui-ci était constitué de quatre laboratoires associés détenant les étalons des grandeurs fondamentales. Aujourd'hui, le BNM ayant totalement intégré le Laboratoire national de métrologie et d'essais (LNE), c'est ce dernier qui assure le rôle laboratoire national de métrologie. Il est associé à trois autres laboratoires nationaux : LNE-INM au CNAM à Paris, LNE-LNHB au CEA à Saclay et le LNE-SYRTE à l'Observatoire de Paris.

La métrologie dite légale, qui réglemente et contrôle certaines catégories d'instruments de mesure (balances, compteurs hydrocarbures, compteurs de gaz, compteurs d'eau, éthylomètres,…) est en France organisée par la Sous-Direction de la Métrologie (SDM) et les Directions Régionales de l'Industrie, de la Recherche et de l'Environnement (DRIRE) [minefi]. Au niveau international, c'est l'Organisation Internationale de Métrologie Légale (OIML) qui assure cette mission [oiml].

La normalisation consiste à produire des documents de référence. Ces documents apportent des solutions à des problèmes techniques ou commerciaux. En France, l'Association Française de Normalisation (AFNOR) créée en 1926 est chargée de cette mission [afnor]. L'AFNOR est le membre français de l'organisation internationale de normalisation (ISO) qui assure la normalisation au niveau international.

Afin de s'assurer que des produits ou des services sont délivrés conformément à certaines normes, des organismes sont chargés de certifier les compétences des laboratoires ou des industriels. En France, l'organisme d'accréditation est le Comité Français d'Accréditation (COFRAC) qui est une association de loi 1901 [cofrac]. Au niveau international, il existe deux organismes d'accréditation : l'International Accreditation Forum (IAF) et l'International Laboratory Accreditation Cooperation (ILAC).

L'hygrométrie est le domaine de la métrologie se rapportant aux grandeurs caractérisant l'humidité de l'air. Ces grandeurs jouent un rôle important dans les domaines les plus divers de l'industrie. La mesure de l'humidité relative dans l'industrie du séchage (bois, produits pharmaceutiques, produits agroalimentaires), le contrôle de la teneur en eau des atmosphères pour la climatisation (dans le cadre de procédés industriels ou de confort), la météorologie (prévision des précipitations), autant d'exemples où la mesure de l'humidité est l'enjeu d'intérêts économiques et sanitaires.

En France, le laboratoire chargé, par le BNM en son temps, du maintient des références en hygrométrie est le Centre Technique des Industries Aérauliques et Thermiques (CETIAT) situé à Villeurbanne. Le laboratoire d'Air Liquide a développé un banc spécifique pour l'étalonnage des hygromètres à condensation pour les températures de rosée très faibles et propose donc des prestations complémentaires au CETIAT. Le LNE se positionne, pour l'hygrométrie, parmi les différents industriels qui proposent des étalonnages sur des gammes plus restreintes et principalement par l'intermédiaire de références secondaires.

C'est dans ce contexte que le LNE a initié cette étude pour la génération d'air humide pour des températures de rosée positives. L'étude a été menée dans le cadre d'une Convention Industrielle de Formation par la Recherche (CIFRE) gérée par l'Association Nationale de la Recherche Technique (ANRT), liant le doctorant et l'université Blaise Pascal de Clermont-Ferrand au LNE.

Ce document expose le travail effectué durant trois ans. Le premier chapitre rappelle la définition des différents paramètres caractérisant l'humidité de l'air. Les principaux instruments de mesure utilisés en hygrométrie sont présentés ainsi que les différents types de générateurs d'air humide servant à l'étalonnage. Le laboratoire d'hygrométrie du LNE est brièvement présenté.

Il a été choisi de dimensionner le saturateur constituant le générateur d'air humide par la modélisation des transferts de chaleur et de masse. Le deuxième chapitre décrit le modèle et expose les résultats obtenus.

Le troisième chapitre est consacré à l'estimation de l'incertitude-type composée sur la température de rosée de référence. L'estimation est effectuée par le biais de deux méthodes : propagation des incertitudes et propagation des distributions. Les résultats obtenus avec chacune des méthodes sont comparés.

Le quatrième chapitre décrit la réalisation d'un prototype de générateur d'air humide et les résultats obtenus sur l'étalonnage d'un hygromètre.

Chapitre I

Mesure de l'humidité

1. Hygrométrie

1.1. Définitions

1.1.1. Air sec

Mélange de gaz contenant principalement de l'azote (78,09 %), de l'oxygène (20,95 %), de l'argon (0,93 %), du gaz carbonique (inférieur à 1 %) et en faible quantité un certain nombre d'autres gaz (néon, hélium, krypton, hydrogène…). Les proportions de ces gaz varient assez peu pour être considérées comme constantes dans le cadre de cette étude [Hyg94,1].

1.1.2. Air humide

Mélange en proportion variable d'air sec et de vapeur d'eau [Hyg94,1]. La présence d'eau sous forme liquide n'intervient pas dans le cadre de cette étude.

1.1.3. Air saturé

Air humide à une température et à une pression données dont la quantité de vapeur d'eau est maximale [Hyg94,1]. Toute quantité d'eau ajoutée à de l'air saturé apparaît sous forme condensée (liquide ou glace).

1.1.4. Rapports

Rapport de mélange

Weight mixing ratio

Rapport de la masse de vapeur d'eau à la masse d'air sec [Hyg94,1] :

$$r = \frac{m_v}{m_a}, \tag{1}$$

m_v est la masse de vapeur d'eau ;

m_a est la masse d'air sec.

Fraction volumique

Volume mixing ratio

Rapport du volume de vapeur d'eau au volume d'air humide [Hyg94,1] :

$$x = \frac{v}{V}, \tag{2}$$

v est le volume de vapeur d'eau ;

V est le volume d'air humide.

Fraction molaire

Molar fraction

Rapport du nombre de moles de vapeur d'eau au nombre de moles d'air humide [Hyg94,1] :

$$x_v = \frac{n_v}{n_v + n_a} = \frac{\frac{m_v}{M_w}}{\frac{m_v}{M_w} + \frac{m_a}{M_a}} = \frac{r}{r+\delta}, \qquad (3)$$

n_v est le nombre de moles de vapeur d'eau ;

n_a est le nombre de moles d'air sec ;

M_w est la masse molaire de l'eau (18,015 28.10^{-3} kg.mol^{-1}) ;

M_a est la masse molaire de l'air sec (28,964 55.10^{-3} kg.mol^{-1}) ;

δ est la masse molaire de l'eau rapportée à celle de l'air sec (0,62).

1.1.5. Pression de vapeur

Pression partielle de vapeur d'eau

Vapour pressure

La pression partielle de vapeur d'eau e' est la pression qu'exerce la vapeur d'eau à la même température que celle de l'air humide, lorsqu'elle occupe seule la totalité du volume considéré [Hyg94,1]. On considérant un mélange de gaz parfaits on peut démontrer que :

$$e' = x_v \cdot p = \frac{r}{r+\delta} \cdot p, \qquad (4)$$

p est la pression totale de l'air humide.

En hygrométrie, on note les pressions partielles e et la pression totale p. En thermodynamique, on trouvera plutôt pour les pressions partielles la notation p indicée du composant auquel on fait référence.

Pression de vapeur saturante en phase pure

Saturation vapour pressure in the pure phase

La pression de vapeur saturante en phase pure e_w par rapport à l'eau liquide est la pression de la vapeur dans un état d'équilibre indifférent (stable ou instable) avec une surface plane d'eau pure à la même température et à la même pression [Hyg94,1].

e_w est une fonction de la température uniquement.

De même, La pression de vapeur saturante en phase pure e_i par rapport à la glace est la pression de la vapeur dans un état d'équilibre indifférent avec une surface plane de glace pure à la même température et à la même pression.

e_i est une fonction de la température uniquement.

La norme française NF X 15-110 donne comme formules de référence les expressions établies dans l'EIT-90 par D. Sonntag en 1990 [Son90] valables entre -100 °C et 100 °C. Cette norme n'associe pas d'incertitude à ces expressions. Les incertitudes estimées par D. Sonntag sont données au §1.2.1 page 27.

Remarquons que la pression de vapeur saturante en phase pure n'est autre que la courbe d'équilibre liquide-vapeur et glace-vapeur du diagramme des phases de l'eau pure (cf. Figure 1).

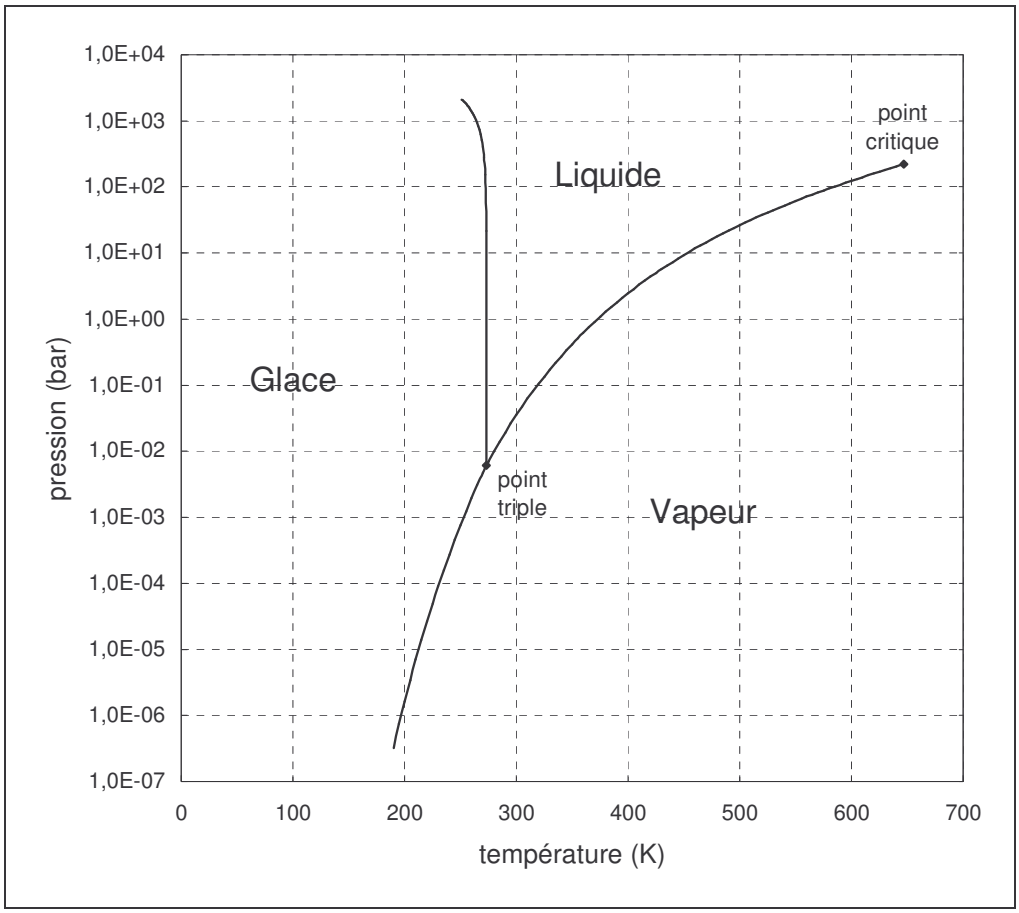


Figure 1. Diagramme des phases de l'eau.

Pression de vapeur saturante

Saturation vapour pressure

La pression de vapeur saturante e'_w de l'air humide par rapport à l'eau, à une pression p et à une température T données est définie par [Hyg94,1] :

$$e'_w = x_{vw} \cdot p \,, \tag{5}$$

x_{vw} est la fraction molaire de vapeur d'eau pour un air humide saturé en présence d'eau.

La pression de vapeur saturante e_i' de l'air humide par rapport à la glace, à une pression p et à une température T données est définie par :

$$e'_i = x_{vi} \cdot p \,, \tag{6}$$

x_{vi} est la fraction molaire de vapeur d'eau pour un air humide saturé en présence de glace.

e'_w et e'_i sont des fonctions de la température T et de la pression p .

1.1.6. Facteur d'augmentation

Enhancement factor

Le facteur d'augmentation f_w pour de l'air humide en présence d'eau est défini par le rapport [Hyg94,1] :

$$f_w = \frac{e'_w}{e_w}. \tag{7}$$

De même, on définit le facteur d'augmentation f_i pour de l'air humide en présence de glace par :

$$f_i = \frac{e'_i}{e_i}. \tag{8}$$

f_w et f_i sont des fonctions de la température T et de la pression p. Dans les conditions normales de pression et de température (1 atm et 0 °C), f_i et f_w valent 1,004. La norme française NF X 15-110 donne comme formules de référence les expressions établies dans l'EIPT-68 par W. Bögel en 1977. Cette norme n'associe pas d'incertitude à ces expressions. Les incertitudes estimées par Bögel sont données au §1.2.2 page 31.

1.1.7. Humidité

Humidité spécifique

Specific humidity

L'humidité spécifique q est le rapport de la masse de vapeur d'eau à la masse d'air humide [Hyg94,1] :

$$q = \frac{m_v}{m_v + m_a} = \frac{r}{1+r}. \tag{9}$$

Humidité absolue

Absolute humidity

L'humidité absolue ρ_v est le rapport de la masse de vapeur d'eau au volume d'air humide [Hyg94,1] :

$$\rho_v = \frac{m_v}{V}. \tag{10}$$

Humidité relative

Relative humidity

Rapport entre la pression partielle de vapeur d'eau et la pression de vapeur saturante à une température et une pression données [Hyg94,1]. On définit l'humidité relative U_w pour de l'air humide par rapport à l'eau et U_i pour de l'air humide par rapport à la glace.

$$U_w = 100 \cdot \left.\frac{e'}{e'_w}\right|_{T,p} = 100 \cdot \frac{e'_w(T_d, p)}{e'_w(T, p)}, \tag{11}$$

$$U_i = 100 \cdot \left.\frac{e'}{e'_i}\right|_{T,p} = 100 \cdot \frac{e'_i(T_f, p)}{e'_i(T, p)}, \tag{12}$$

T_d est la température de rosée de l'air humide ;

T_f est la température de gelée de l'air humide.

Il convient de faire attention à l'interprétation dans l'utilisation de ces relations. Par exemple, supposons de l'air humide à 20 °C dont la température de rosée mesurée avec un hygromètre à condensation est de -30 °C avec un condensat en glace. A priori, la norme suggère d'effectuer le calcul suivant :

$$U_w = 100 \cdot \frac{e'_w(-30\ °C, 1\ atm)}{e'_w(20\ °C, 1\ atm)} = 2{,}2\ \%.$$

Tandis que si l'on remonte à l'expression en fonction de la pression partielle de vapeur d'eau, le calcul serait plutôt le suivant :

$$U_w = 100 \cdot \frac{e'}{e'_w(20\ °C, 1\ atm)} = 100 \cdot \frac{e'_i(-30\ °C, 1\ atm)}{e'_w(20\ °C, 1\ atm)} = 1{,}6\ \%.$$

Pour un appareil calculant l'humidité relative à partir de la mesure de la température de rosée (hygromètre à condensation), il est fort probable que dans le cas de l'exemple précédent, ne pouvant distinguer la nature du condensat, la valeur mesurée soit 2,2 % au lieu de 1,6 %.

Humidité relative OMM

Relative humidity WMO

L'humidité relative de l'air humide peut être déterminée à partir de mesures de pression, de température et de température de rosée en utilisant les relations (11) et (12). L'existence d'un état métastable de l'eau appelé "eau surfondue", c'est à dire la présence d'eau en phase liquide à des températures inférieures à 0 °C jusque -40 °C, rend possible l'obtention d'une humidité relative supérieure à 100 %.

L'Organisation Météorologique Mondiale [omm] a donc fixé la convention du calcul de l'humidité relative par rapport à l'eau quelle que soit la température de l'air humide. L'humidité relative ainsi calculée reste toujours inférieure à 100 %.

Par exemple, prenons un air humide à une température de -10 °C, à une pression de 1013 hPa, à une température de rosée de -11 °C et avec un condensat en eau. La définition standard de l'humidité relative donne :

$$U_i = 100 \cdot \frac{e'_w(-11°C, 1\ atm)}{e'_i(-10°C, 1\ atm)} = 100 \times \frac{265{,}876}{261{,}066} = 101{,}8\ \%,$$

la définition de l'OMM donne :

$$U_{WMO} = 100 \cdot \frac{e'_w(-11°C, 1\ atm)}{e'_w(-10°C, 1\ atm)} = 100 \times \frac{265{,}876}{287{,}821} = 92{,}4\ \%.$$

1.1.8. Température

Température thermodynamique

Thermodynamic temperature

Donner une définition concise et complète de la température thermodynamique n'est pas une tâche aisée. Nous nous contenterons ici de dire que c'est une variable d'état thermodynamique intensive qui rend compte de l'agitation interne de la matière (énergie cinétique).

Cependant, une fois que la notion de température est abordée, il se pose le problème de la mesure. Il est nécessaire de définir une échelle pour cette variable afin de pouvoir comparer les mesures entre elles. Observant que les états de la matière et que certaines propriétés des matériaux sont fonction de la température, cette entreprise devient possible. Les échelles les plus connues sont celles de A. Celsius et de D.G. Fahrenheit encore très utilisée dans les pays anglo-saxons.

A. Celsius, choisit en 1741 d'attribuer la valeur 100 au point de congélation de l'eau et la valeur 0 au point d'ébullition de l'eau. Utilisant par exemple la dilatation d'un fluide dans une colonne il est alors possible d'attribuer une valeur à la température. Cette échelle fut inversée en 1745 et adoptée en 1794 par la Commission des Poids et Mesures sous le nom d'Echelle Celsius. Le chimiste italien A. Avogadro réalise une extension de l'Echelle Celsius en utilisant un thermomètre à gaz (puisque la pression d'un gaz dans une enceinte close est proportionnelle à sa température). Il s'aperçoit alors que si la pression du gaz à 0 °C est assez faible, celui-ci se comporte comme un gaz parfait et son coefficient thermométrique est une constante indépendante de la nature du gaz. La température définie par l'Echelle Celsius est alors minorée par la valeur qu'il a déterminé égale à -273,15 °C. On définit ainsi l'Echelle absolue du thermomètre à gaz où la température T est donnée par :

$$T = 273{,}15 + t\,,$$

où t est exprimée en °C.

Suite aux travaux réalisés par sir William Thomson (Lord Kelvin), il a été décidé que la température absolue serait exprimée K. Plus précisément, l'unité de température fut donnée par la 10e CGPM (Conférence Générale des Poids et Mesures) en 1954 fixant la valeur du point triple de l'eau à 273,16 K. La 13e CGPM en 1967-1968 adopta le nom *kelvin* (symbole K) au lieu de "degré Kelvin" (symbole °K) et définit l'unité de température thermodynamique comme suit : "le kelvin, unité de température thermodynamique, est la fraction 1/273,16 de la température thermodynamique du point triple de l'eau".

Afin de rendre la mesure de la température accessible aux industriels, la CGPM a définie des échelles dont la première importante est l'EIT-27 en 1927. Celles-ci matérialisent au mieux la température thermodynamique tout en se souciant de la facilité de la mise en œuvre de l'échelle et de la reproductibilité des mesures. C'est à dire que l'on spécifie des points fixes, des thermomètres d'interpolation entre ces points et des lois de référence traduisant le comportement des thermomètres. L'échelle en vigueur depuis le 1er janvier 1990 est l'EIT-90 (cf. annexe A). Cette échelle améliore nettement l'ancienne échelle IPTS-68. Elle utilise le point triple de l'eau (au lieu du point de congélation) et est en meilleur accord avec la température thermodynamique [Bnm90].

En hygrométrie, la température thermodynamique est parfois appelée température sèche afin d'éviter l'ambiguïté avec la température de rosée.

Température thermodynamique du point de rosée (gelée)

Dew (frost) point temperature

La température thermodynamique du point de rosée T_d (de gelée T_f) de l'air humide à une pression p et avec un rapport de mélange r constant est la température à laquelle l'air humide est saturé par rapport à l'eau (à la glace) [Hyg94,1].

Température thermodynamique du thermomètre mouillé (recouvert de glace)

Wet bulb temperature

La température thermodynamique du thermomètre mouillé T_w (recouvert de glace T_i) de l'air humide à la pression p, à la température T et ayant le rapport de mélange r, est la température de l'air humide après qu'il ait été porté adiabatiquement à saturation par rapport à l'eau, à pression constante, la chaleur nécessaire à la vaporisation de l'eau (à la sublimation de la glace) étant prélevée sur l'air humide [Hyg94,1].

1.1.9. Enthalpie

Enthalpy

L'enthalpie est la fonction d'état extensive suivante :

$$H = U + p \cdot V \,, \tag{13}$$

U est l'énergie interne du système ;

p est la pression du système ;

V est le volume du système.

Dire que H est une fonction d'état signifie qu'elle ne dépend que des variables d'état. Elle est indépendante du chemin pris pour aller d'un état initial à un état final.

Dans le cas de l'air humide, la pression est généralement imposée par l'atmosphère terrestre. Les transformations sont donc isobares. L'enthalpie prend alors une signification particulière :

$$(dH)_p = dU + p \cdot dV \,. \tag{14}$$

Or pour un système fermé :

$$dU = \delta Q + \delta W = \delta Q - p \cdot dV \,, \tag{15}$$

où δQ est la quantité de chaleur et δW la quantité de travail.

On en déduit :

$$dH = \delta Q \,. \tag{16}$$

Pour une transformation isobare réversible, la variation d'enthalpie du système est donc égale à la chaleur échangée entre le système et le milieu extérieur.

On utilise en pratique l'enthalpie spécifique h de l'air humide qui est l'enthalpie par unité de masse d'air sec.

On écrit alors l'enthalpie spécifique sous la forme :

$$h = h_r + \Delta h \,, \tag{17}$$

h_r est l'enthalpie spécifique de référence ;

Δh est la variation d'enthalpie spécifique.

Par convention, les enthalpies spécifiques de référence de l'air sec et de l'eau sont choisies nulles à 0 °C.

En admettant que les capacités calorifiques sont indépendantes de la température on peut exprimer l'enthalpie spécifique de l'air humide ainsi :

$$h = c_{p,a} \cdot t + r \cdot \left(c_{p,v} \cdot t + l_v\left(0°C\right)\right) \tag{18}$$

$c_{p,a}$ est la capacité calorifique spécifique à pression constante de l'air sec (J.kg^{-1}.K^{-1}) ;

$c_{p,v}$ est la capacité calorifique spécifique à pression constante de la vapeur d'eau (J.kg^{-1}.K^{-1}) ;

$l_v\left(0°C\right)$ est la chaleur latente de vaporisation de l'eau à 0 °C (J.kg^{-1}) ;

t est la température de l'air humide (°C).

Avec :

$c_{p,a} \cong 1006 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$

$c_{p,v} \cong 1835 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$

$l_v\left(0°C\right) \cong 2500 \cdot 10^3 \text{ J.kg}^{-1}$

Diagramme psychrométrique

Le diagramme psychrométrique, encore appelé diagramme de l'air humide, donne à pression standard (1013 hPa) le rapport de mélange et la pression de vapeur d'eau de l'air humide en fonction de la température et de l'humidité relative. Il est possible d'y faire figurer d'autres grandeurs telles que l'enthalpie spécifique, la masse volumique, etc (cf. annexe B et Figure 2).

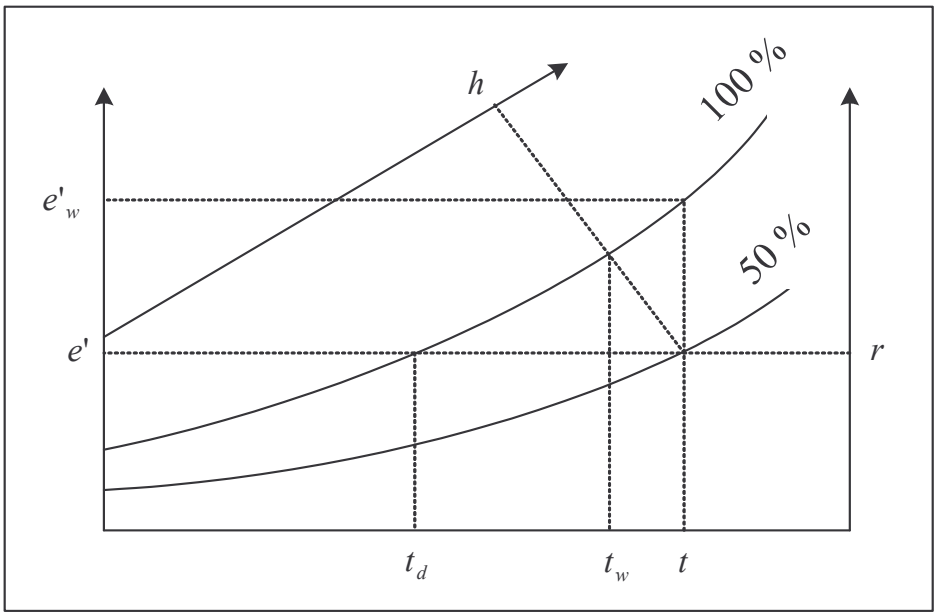


Figure 2. Utilisation du diagramme psychrométrique.

Exemple

Considérons de l'air humide à pression atmosphérique, dont la température est de 20 °C et l'humidité relative de 50 %. Le diagramme psychrométrique permet d'obtenir rapidement les informations suivantes :

$h \cong 38{,}5\ \text{kJ.kg}^{-1}$

$t_d \cong 9\ °\text{C}$

$t_w \cong 13{,}8\ °\text{C}$

$e' \cong 1{,}15\ \text{kPa}$

$e'_w \cong 2{,}35\ \text{kPa}$

$r \cong 7{,}1\ \text{g.kg}^{-1}$

1.2. Pression de vapeur saturante

La pression de vapeur saturante est le produit de la pression de vapeur saturante en phase pure et du facteur d'augmentation. Ces deux paramètres sont déterminés expérimentalement. Différents travaux ont été menés dans le but de déterminer une expression pour ces paramètres.

1.2.1. Pression de vapeur saturante en phase pure

Les expressions données par A. Wexler dans l'EIPT-68

A. Wexler détermine durant les années 70 [Wex71][Wex76][Wex77] des expressions donnant la pression de vapeur saturante en phase pure en fonction de la température mesurée selon l'IPTS-68.

Pour obtenir ces expressions, Wexler utilise l'équation de Clapeyron qui donne la pente de la courbe de saturation :

$$\frac{de}{dT} = \frac{l}{T \cdot \Delta v}, \tag{19}$$

e pression de vapeur saturante en phase pure au-dessus de l'eau (de la glace) ;

l la chaleur latente de vaporisation (sublimation) ;

Δv la variation de volume spécifique.

Dans le cas de la pression de vapeur saturante au-dessus de l'eau, le développement du viriel de l'équation d'état des gaz permet d'introduire le second et le troisième coefficient du viriel. Les valeurs de la chaleur latente et des coefficients du viriel sont issues de diverses expériences remontant pour certaines à 1933. La pression de vapeur saturante en phase pure est ensuite évaluée numériquement. Les mesures de pression (effectuées par H.F. Stimson [Sti69] entre 25 °C et 100 °C, Guildner, Johnson et Jones au point triple [Gui76]) permettent de calculer un écart relatif avec l'expression de Wexler inférieur à 0,0043 %.

La diversité des données expérimentales exploitées rend l'estimation de l'incertitude sur la pression de vapeur saturante difficile. Wexler estime cette incertitude inférieure à 0,18 % [Wex71]. Indépendamment de l'incertitude sur les paramètres d'entrée, on peut prévoir que cette estimation est probablement pessimiste. En effet, Wexler n'a pas utilisé la loi de propagation des incertitudes [Gum99]. La composition quadratique de ses composantes d'incertitude donnerait une incertitude relative inférieure à 0,12 %.

La composition quadratique des résidus et de l'incertitude expérimentale estimée par Stimson donne un écart-type relatif sur la pression de vapeur saturante en phase pure inférieure à 0,0046 %.

Les expressions données par D. Sonntag dans l'EIT-90

Les expressions donnant la pression de vapeur saturante en phase pure au-dessus de l'eau et de la glace communément admises comme références aujourd'hui sont celles données par D. Sonntag [Son90] pour tenir compte du passage à l'EIT-90. Il a utilisé la différence entre T_{90} et T_{68}, Les données de Sonntag datant de 1979 et 1982, les données de Wexler datant de 1976 et 1977 pour recalculer les coefficients :

$$\ln\left(e_{s,90}\left(T_{90}\right)\right) = \sum_{i=0}^{3} a_i \cdot T_{90}^{i-1} + a_4 \cdot \ln\left(T_{90}\right), \tag{20}$$

a_i	coefficients par rapport à l'eau	coefficients par rapport à la glace
a_0	-6096,9385	-6024,5282
a_1	21,2409642	29,32707
a_2	$-2{,}711193.10^{-2}$	$1{,}0613868.10^{-2}$
a_3	$1{,}673952.10^{-5}$	$-1{,}3198825.10^{-5}$
a_4	2,433502	-0,49382577

Tableau 1. Coefficients pour la pression de vapeur saturante en phase pure selon D. Sonntag.

T_{90} est la température qui doit être mesurée selon l'EIT-90 (K) ;

$e_{s,90}$ est la pression de vapeur saturante en phase pure au-dessus de l'eau (ou de la glace) dont les coefficients ont été déterminés pour une température mesurée selon l'EIT-90 (Pa).

Pour la pression de vapeur saturante en phase pure au-dessus de l'eau, le domaine de validité est $-100\ °C \le t \le 100\ °C$ et l'écart type relatif estimé est :

- inférieur à 0,5 % pour $-100\ °C \le t \le -50\ °C$;
- inférieur à 0,3 % pour $-50\ °C \le t \le 0\ °C$;
- inférieur à 0,005 % pour $0\ °C \le t \le 100\ °C$.

Pour la pression de vapeur saturante en phase pure au-dessus de la glace, le domaine de validité est $-100\ °C \le t \le 0{,}01\ °C$ et l'écart type relatif est inférieur à 0,5 %.

La Figure 3 montre l'allure de la pression de vapeur saturante en phase pure au-dessus de l'eau en fonction de la température.

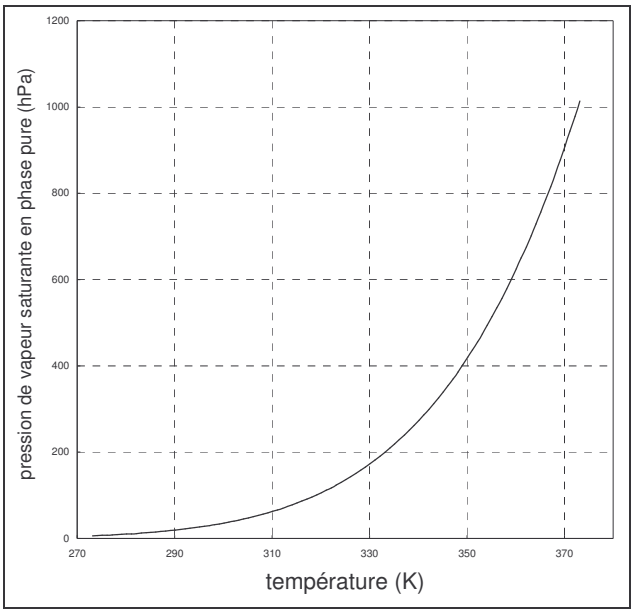


Figure 3. Pression de vapeur saturante en phase pure au-dessus de l'eau selon D. Sonntag.

Les expressions données par B. Hardy dans l'EIT-90

B. Hardy génère 301 valeurs en utilisant la formulation de Wexler et l'écart $T_{90} - T_{68}$ [Bnm98]. Il ajuste ensuite un polynôme sur ces données pour obtenir la nouvelle expression de la pression de vapeur saturante en phase pure dans l'EIT-90 [Har98] (cf. annexe D). L'écart maximum entre la formule de Wexler (EIPT-68) et la nouvelle expression obtenue (EIT-90) est inférieur à 5.10^{-6} % et donc négligeable devant l'incertitude annoncée par Wexler sur la détermination de la pression de vapeur saturante en phase pure. L'incertitude donnée par Wexler resterait donc applicable à la nouvelle relation.

Les expressions de W. Wagner et A. Pruss

A. Saul et W. Wagner établissent en 1987 des relations permettant de calculer les propriétés thermodynamique de l'eau sur la courbe de saturation pour des températures mesurées selon l'EIPT-68 [Sau87]. Ces expressions sont corrigées en 1993 par W. Wagner et A. Pruss pour prendre en compte le changement d'échelle de température [Wag02] (cf. annexe D). Pour déterminer ces équations, les auteurs ont pris en compte des ensembles de données obtenues par différents expérimentateurs. Le domaine de validité de la relation donnant la pression de vapeur saturante en phase pure au-dessus de l'eau s'étend du point triple au point critique. L'écart relatif entre la pression de vapeur saturante en phase pure ainsi obtenue et les données expérimentales est inférieur à 0,1 %.

Les expressions de l'IAPWS

L'International Association for the Properties of Water and Steam (IAPWS) est une association internationale à but non lucratif. Sa missioon est d'établir des relations reconnues au niveau international concernant l'eau et la vapeur pour des applications scientifiques et industrielles.

Il existe deux formulations des propriétés thermodynamiques de l'eau et de la vapeur établies par l'IAPWS. La formulation IAPWS-95 est recommandée pour des applications générales et scientifiques. L'IAPWS-IF97 a été établie pour les besoins spécifiques de l'industrie, cette formulation est donc simple et permet un calcul rapide.

L'IAPWS-95 est fondée sur l'expression de l'énergie libre de Helmholtz [Coo82] à partir de laquelle on peut déduire une multitude de grandeurs dont la pression de vapeur saturante. L'expression de l'énergie libre est relativement complexe. Le calcul de la pression de vapeur saturante nécessite la résolution numérique par itérations d'un système d'équations couplées [Wag02]. Le domaine de

validité de la pression de vapeur saturante au-dessus de l'eau s'étend du point triple au point critique. L'écart relatif maximal par rapport aux données expérimentales est inférieur à 0,03 % sur ce domaine.

L'IAPWS-IF97 donne la pression de vapeur saturante en phase pure au-dessus de l'eau [Wag98] pour les température comprises entre 0 °C et le point critique (cf. annexe D). L'écart relatif maximal par rapport aux données expérimentales est inférieur à 0,03 % pour une température inférieure à 100 °C.

Comparaison des formulations

La relation de Sonntag étant considérée comme la référence, on effectue la comparaison entre 0 °C et 100 °C des différentes expressions par rapport à celle-ci (cf. Figure 4). La formulation notée Wexler & Rusby représente les données obtenues en utilisant la formule de Wexler dans l'EIPT-68 puis la formule de Rusby donnant l'écart $T_{90} - T_{68}$ [Bnm98]. Il est évident que les valeurs ainsi calculées sont quasiment identiques à celles calculées avec l'expression de Hardy.

L'écart entre Sonntag et Hardy est inférieur à 0,002 %. Il en est de même pour l'écart entre Sonntag et Wexler & Rusby.

L'écart entre Sonntag et Wagner est inférieur à 0,0025 %.

L'écart entre Sonntag et l'IAPWS-IF97 est inférieur à 0,013 %.

L'écart entre Sonntag et IAPWS-95 est inférieur à 0,007 %.

Cette comparaison permet de confirmer l'accord entre ces différentes formulations. Il est à noter que les seules mesures de pression de vapeur saturante en phase pure entre 0,01 °C et 100 °C qui sont intégrées dans ces formulations sont celles de Guildner et al. au point triple [Gui76] puis Stimson [Sti69] entre 25 °C et 100 °C. La similitude des résultats obtenus est donc normale et on peut se demander s'il ne serait pas nécessaire d'intégrer un nouvel ensemble de données pour cette gamme de température.

Les formulations de l'IAPWS semblent plus consistantes du fait qu'elles intègrent des données plus diverses (mesures de densité liquide, de densité vapeur, de pression de vapeur saturante au delà de 100 °C) et qu'elles couvrent un domaine plus large dans les températures positives (jusqu'au point critique). L'IAPWS ne donnant pas la pression de vapeur saturante en phase pure au-dessus de la glace, ses formulations ne permettent pas de couvrir tous les besoins en hygrométrie (-100 °C à 100 °C).

La composante d'incertitude qui correspond au passage de l'EIPT-68 à l'EIT-90 est toujours considérée comme négligeable en supposant que l'incertitude sur l'écart $T_{90} - T_{68}$ est très petite.

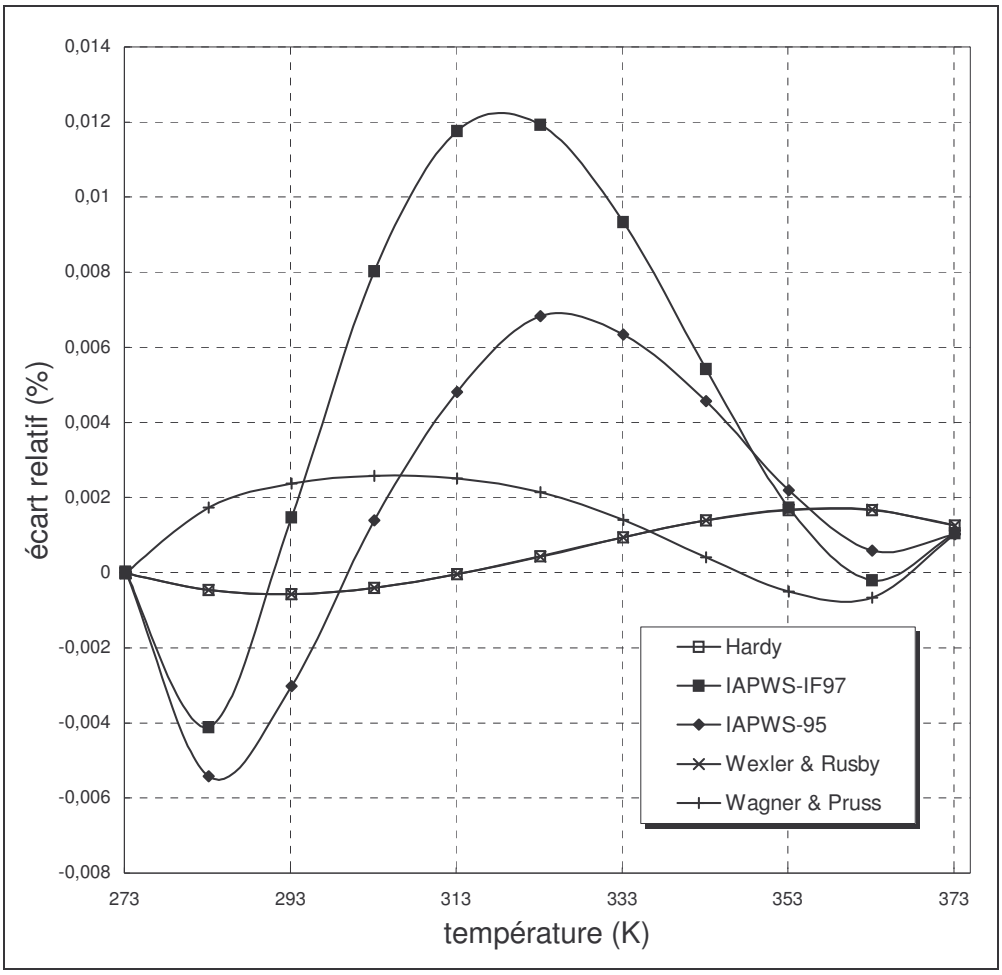


Figure 4. Ecart relatif des différentes expressions par rapport à celle de D. Sonntag.

1.2.2. Facteur d'augmentation

Les expressions de L. Greenspan

R.W. Hyland a calculé des valeurs du facteur d'augmentation pour des températures comprises entre -80 °C et 90 °C, et des pressions comprises entre 0,25 bar et 100 bar. La détermination du facteur d'augmentation se fait en mesurant la fraction molaire de vapeur d'eau à l'aide par exemple d'un banc gravimétrique pour différentes valeurs de pression et de température. Le calcul du facteur d'augmentation se fait alors avec l'équation :

$$f_w = \frac{x_v \cdot p}{e_w}. \tag{21}$$

Le nombre de mesures à effectuer pour déterminer le facteur d'augmentation par cette méthode est très élevé. C'est pourquoi, Hyland a choisi d'utiliser une relation basée sur l'équation d'état du viriel qui donne le facteur d'augmentation en fonction des coefficients du viriel [Hyl73] (cf. annexe E). Le coefficient B_{aw} n'étant pas connu, un nombre réduit de mesures de fractions molaires permet d'en calculer quelques valeurs par l'intermédiaire de la relation en question. Une fonction de type potentiel de Lennard-Jones est ajustée sur ces valeurs afin d'obtenir une expression exploitable de B_{aw}. Il est ensuite possible de calculer le facteur d'augmentation pour les pressions et les températures voulues. Ces calculs sont menés en supposant l'air très peu soluble dans l'eau, et en supposant l'eau

incompressible. C'est pourquoi les mesures sont effectuées sur de l'air sans dioxyde de carbone (soluble dans l'eau et qui réagit pour donner de l'acide carbonique).

Hyland effectue au-dessus de -50 °C une estimation des incertitudes sur ses valeurs du facteur d'augmentation [Hyl75] (cf. Figure 5). A pression atmosphérique et pour des températures comprises entre -10 °C et 90 °C, cette incertitude est estimée inférieure à 0,04 %.

L. Greenspan utilise les valeurs de Hyland et ajuste dessus des équations dont la forme est donnée par J.A. Goff en 1949 [Gof49][Gre76] (cf. annexe E). Ces fonctions sont établies pour des températures mesurées dans l'EIPT-68. Le domaine de validité de ces relations va de -50 °C à 100 °C et de 1 atm à 20 atm, pour l'équilibre au-dessus de l'eau. Le maximum de l'écart entre les fonctions de Greenspan et les valeurs calculées par Hyland reste en général un ordre de grandeur en dessous des incertitudes estimées par Hyland sur ses valeurs. L'incertitude sur la valeur du facteur d'augmentation calculée avec les fonctions de Greenspan est donc à peu près égale à celle estimée par Hyland.

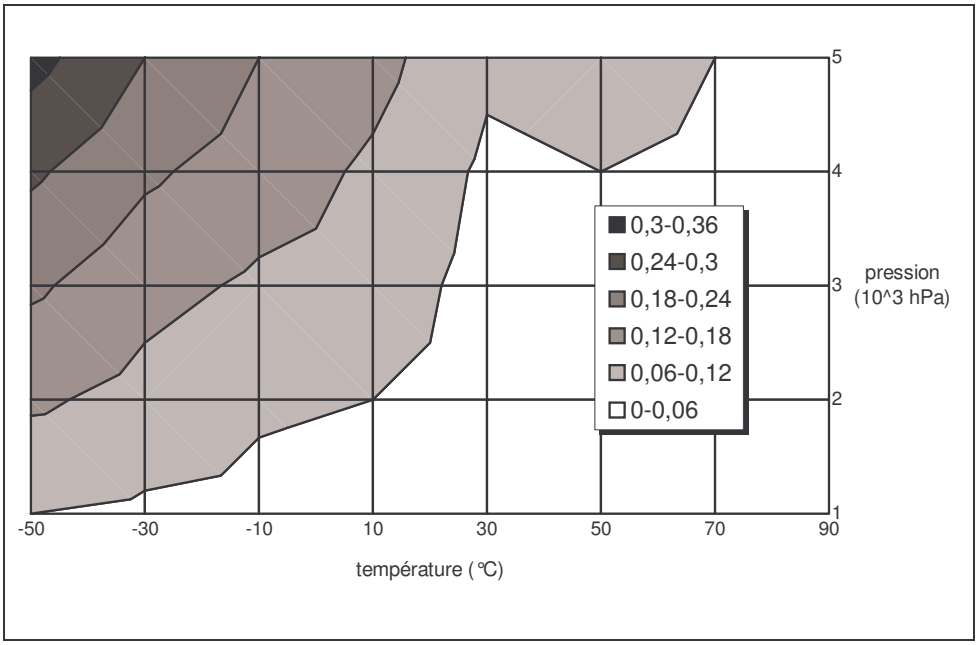


Figure 5. Incertitude relative sur les valeurs calculées par R.W. Hyland.

Les expressions de W. Bögel

Les expressions les plus utilisées pour le facteur d'augmentation sont celle données par W. Bögel en 1977 [Son90] :

$$f_w(t,p) = 1 + \frac{e_w \cdot 10^{-6}}{273+t} \cdot \left(\left(38 + 173 \cdot e^{-\frac{t}{43}} \right) \cdot \left(1 - \frac{e_w}{p} \right) + \left(6{,}39 + 4{,}28 \cdot e^{-\frac{t}{107}} \right) \cdot \left(\frac{p}{e_w} - 1 \right) \right), \quad (22)$$

$$f_i(t,p) = 1 + \frac{e_i \cdot 10^{-7}}{273+t} \cdot \left((2100 - 65 \cdot t) \cdot \left(1 - \frac{e_i}{p} \right) + \left(109 - 0{,}35 \cdot t + \frac{t^2}{338} \right) \cdot \left(\frac{p}{e_i} - 1 \right) \right), \quad (23)$$

où t est en °C, e_w et p sont en Pa.

Ces relations empiriques sont établies pour des températures mesurées dans l'EIPT-68. La Figure 6 montre les valeurs du facteur d'augmentation par rapport à l'eau calculées avec l'équation (22). L'écart type sur la valeur calculée du facteur d'augmentation est estimé à ±0,00005 sur le

domaine suivant [Son90] : "Dans le domaine de la pression atmosphérique avec la limite inférieure de 5 hPa pour les températures négatives, 10 hPa à 10 °C, 100 hPa à 50 °C et 300 hPa à 70 °C et avec la limite supérieure de 1100 hPa pour les températures allant de -50 °C à 100 °C".

Le domaine de validité n'est donc pas défini très clairement mais il est certain qu'à pression atmosphérique à ±100 hPa près l'écart type estimé vaut 0,00005.

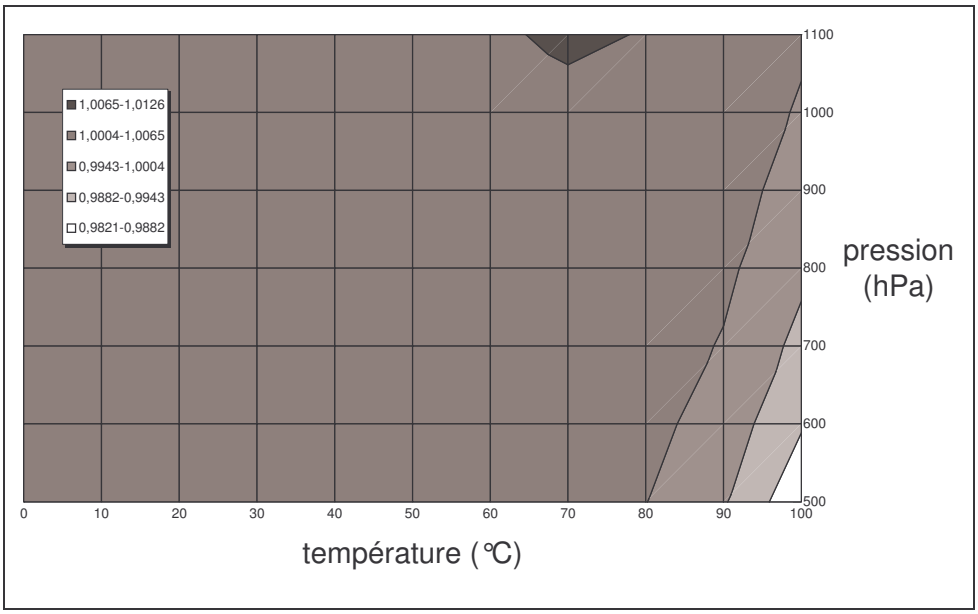


Figure 6. Facteur d'augmentation selon W. Bögel.

Les expressions de B. Hardy

B. Hardy utilise les relations de Greenspan et recalcule les coefficients pour tenir compte du passage dans l'échelle EIT-90 à l'aide de la différence $T_{90} - T_{68}$ [Bnm98]. Le domaine de validité et l'incertitude sont identiques aux relations de L. Greenspan.

Comparaison des expressions

L'écart relatif de l'expression donnée par Greenspan par rapport à celle donnée par Bögel est inférieur à 0,057 % pour des températures comprises entre 0 °C et 100 °C et des pressions comprises entre 500 hPa et 1100 hPa (cf. Figure 7). L'écart relatif entre l'expression de B. Hardy par rapport à celle de W. Bögel est identique à celui de L. Greenspan. En effet, la sensibilité du facteur d'augmentation par rapport à la température est inférieure à 6.10^{-4} °C^{-1} à 1 atm et l'influence de la température est donc très faible. C'est pourquoi, les expressions de Bögel ou de Greenspan sont utilisées sans effectuer de corrections d'échelle de température.

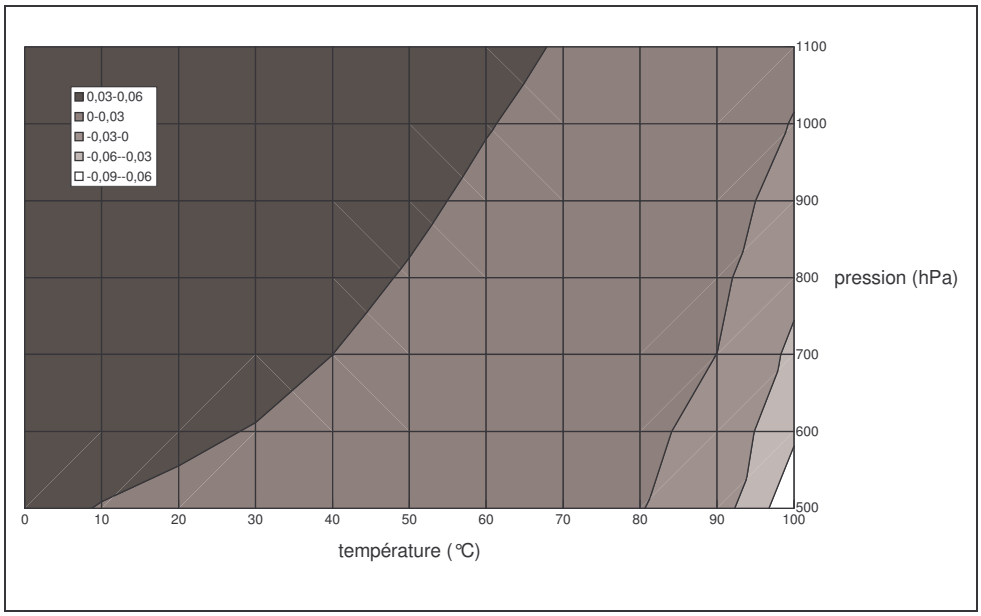


Figure 7. Ecart relatif entre le facteur d'augmentation de Bögel et celui de Greenspan.

2. Mesure de l'humidité

Dès le XVe siècle on peut trouver la description de dispositifs destinés à mesurer l'humidité de l'air. Mais c'est en 1783 qu'Horace-Bénédict de Saussure (1746 - 1799) décrit, dans la publication des "Essais sur l'hygrométrie", le fonctionnement d'un hygromètre utilisant un cheveu. Il existe aujourd'hui divers instruments permettant de mesurer l'humidité de l'air. Nous en décrivons dans cette partie les plus couramment utilisés.

2.1. Hygromètres mécaniques

Principe de fonctionnement

Le capteur d'un tel hygromètre est constitué d'un faisceau de fibres (cheveux, fibre de bambou, soie, Nylon, etc.) dont les dimensions sont fonctions de la quantité d'eau absorbée. Les fibres sont reliées à un système de levier permettant de positionner un indicateur sur une échelle graduée en humidité relative. La réponse des fibres en fonction de l'humidité relative étant non linéaire, il est nécessaire de graduer l'échelle ou de concevoir le système de levier en conséquence.

Caractéristiques

Sa simplicité, sa robustesse et son coût peu élevé en font l'hygromètre le plus utilisé notamment pour le contrôle de l'humidité relative des salles climatisées.

Les fibres employées limitent l'utilisation de ces hygromètres en deçà des 80 °C. Les mesures peuvent s'effectuer pour des humidités relatives comprises entre 20 % et 100 % à des températures comprises entre -10 °C et 70 °C. Il est recommandé d'utiliser ces appareils dans un domaine restreint.

L'exactitude[1] annoncée par les constructeurs est de l'ordre de ±10 % sur toute la gamme d'humidité relative, à 23 °C ±5 °C.

[1] Aptitude d'un instrument de mesure à donner des réponses proches d'une valeur vraie. Ce concept est qualitatif [Vim94].

Ces hygromètres sont sensibles à la pollution de l'air (poussière, corps gras, solvants), leur temps de réponse est de l'ordre de quelques minutes et l'effet d'hystérésis est important après le passage de l'hygromètre dans les valeurs extrêmes d'humidité relative [Cre00][Hyg99,1].

Figure 8. Thermo-hygromètre mécanique.

2.2. Hygromètres à variation d'impédance

Principe de fonctionnement

Les caractéristiques électriques des matériaux hygroscopiques permettent d'obtenir un signal représentatif de l'humidité relative. Il faut différencier deux types d'hygromètres à variation d'impédance :

- Les hygromètres à capteur capacitif, l'élément sensible est un condensateur dont le diélectrique est un matériau hygroscopique.
- Les hygromètres à capteur résistif dont l'élément sensible est une résistance.

Caractéristiques

L'humidité relative donnée par les hygromètres à variation d'impédance est déterminée par rapport à l'eau. Pour un air humide saturé par rapport à la glace, l'hygromètre indiquera donc une humidité relative inférieure à 100 %. L'utilisation à des températures positives est limitée à 100 °C du fait de la définition de la pression de vapeur saturante en phase pure. Les hygromètres d'usage courant fonctionnent en deçà des 80 °C.

Ces hygromètres effectuent la mesure de l'humidité relative. Les hygromètres à variation d'impédance indiquant la température de rosée ou le rapport de mélange obtiennent ces paramètres par un calcul utilisant la température de l'air humide, sa pression et son humidité relative.

L'exactitude annoncée par les constructeurs est comprise entre ±2 % et ±5 %. Ceci inclus habituellement de l'erreur de linéarité, l'effet d'hystérésis, la répétabilité[2] et la résolution[3].

L'étendue de mesure dépend des caractéristiques du capteur mais est généralement comprise entre 2 % et 98 %.

Le temps de réponse de ces hygromètres dépend du filtre qui protège l'élément sensible. Sans filtre le temps de réponse est de quelques secondes. Il peut atteindre plusieurs minutes lorsque le

[2] Etroitesse de l'accord entre les résultats des mesurages successifs du même mesurande, mesurages effectués dans la totalité des mêmes conditions de mesure [Vim94].
[3] La plus petite différence d'indication d'un dispositif afficheur qui peut être perçue de manière significative [Vim94].

capteur est équipé du filtre. Suivant les modèles, l'effet d'hystérésis est plus ou moins important [Cre00][Hyg97].

Figure 9. Exemple d'hygromètre à variation d'impédance.

2.3. Hygromètres à condensation

Principe de fonctionnement

L'air humide circule dans la tête de mesure (cf. Figure 10). Celle ci est composée d'un miroir dont la température est régulée par un élément à effet Peltier. Le miroir est donc refroidi jusqu'à l'apparition d'un condensat détecté par un système de diodes optiques. La température du miroir est régulée de sorte à maintenir l'équilibre entre le condensat et l'air humide. La température du miroir est mesurée avec une sonde de température qui permet d'obtenir la température de rosée ou de gelée.

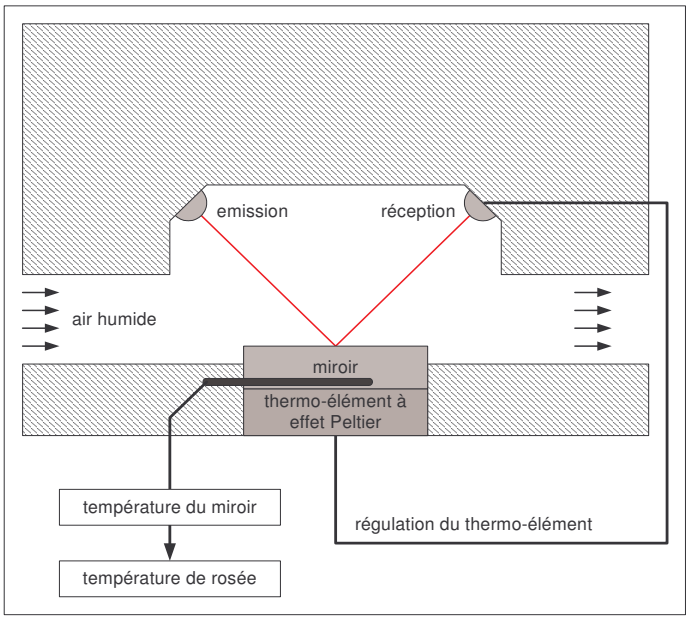


Figure 10. Schéma de principe d'un hygromètre à condensation.

Caractéristiques

Les hygromètres à condensation, selon les modèles, permettent de mesurer des températures de rosée (gelée) comprises entre -100 °C et 100 °C.

L'exactitude annoncée par les constructeurs est comprise entre ±0,1 °C et ±0,5 °C.

Ces hygromètres sont sensibles à la pollution. Les impuretés qui se déposent sur le miroir peuvent perturber la détection du condensat. Les impuretés solubles dans l'eau peuvent modifier la pression de vapeur saturante et donc la valeur de la température de rosée mesurée.

Comme déjà expliqué, il est possible d'observer un dépôt d'eau sous sa phase liquide bien en dessous de 0 °C. Dans le cas où l'on souhaite par exemple calculer l'humidité relative il est nécessaire de s'assurer de la nature du condensat. Si la nature du condensat n'est pas bien déterminée (mélange d'eau et de glace), une composante d'incertitude sur la détermination de la pression de vapeur saturante devra être ajoutée au budget.

Le temps de réponse est très court pour des températures positives. Pour les températures négatives, la faible quantité d'eau rend la formation du condensat plus difficile. A -80 °C le temps de réponse peut atteindre quelques heures.

Ce type d'hygromètre est sensible au débit d'air qui lui est imposé, il est donc important de respecter le débit optimal recommandé par le constructeur en assurant sa stabilité.

La différence de pression entre l'endroit où est prélevé l'air humide et la tête de mesure peut introduire une erreur significative sur la mesure de la température de rosée (de gelée). Cette différence de pression doit être quantifiée et une correction[4] sur la température de rosée mesurée doit être appliquée s'il est besoin.

Plusieurs phénomènes peuvent induire une dérive[5] significative. A court terme, la coalescence (regroupement de gouttelettes en gouttes de tailles supérieures), l'accumulation d'impuretés sur le miroir peut introduire une dérive ; le chauffage du miroir permet de retrouver un état normal. A long terme, les rayures et le ternissement du miroir induisent une dérive qui est quantifiée par les étalonnages successifs de l'instrument.

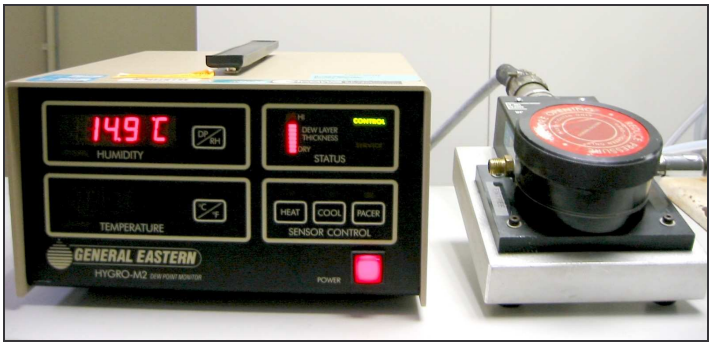


Figure 11. Exemple d'hygromètre à condensation.

2.4. Psychromètres

Principe de fonctionnement

Un psychromètre est constitué de deux thermomètres ventilés par l'air humide dont on veut déterminer la pression partielle de vapeur d'eau et l'humidité relative. Un des deux thermomètres est recouvert d'un manchon humidifié avec de l'eau distillée (à défaut déminéralisée). L'évaporation de l'eau provoque un refroidissement du thermomètre jusqu'à une température d'équilibre dite "température humide". L'autre thermomètre mesure la température de l'air humide, dite par opposition "température sèche" (cf. Figure 12).

[4] Valeur ajoutée algébriquement au résultat brut d'un mesurage pour compenser une erreur systématique [Vim94].
[5] Variation lente d'une caractéristique métrologique d'un instrument [Vim94].

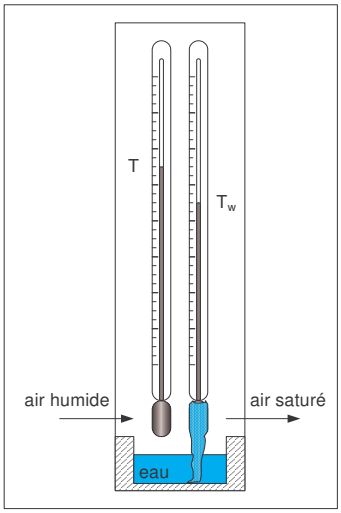


Figure 12. Schéma de principe du psychromètre.

La température humide mesurée par le psychromètre est une approximation de la température thermodynamique du thermomètre mouillé définie précédemment.

En considérant que l'air sec et la vapeur d'eau sont des gaz parfaits à capacité calorique spécifique constante, que le système est adiabatique et que l'enthalpie de l'air humide est égale à la somme des enthalpies de l'air sec et de la vapeur d'eau, on peut démontrer que (cf. annexe B) :

$$e' = e'_w\left(T_d, p\right) = e'_w\left(T_w, p\right) - A_w \cdot p \cdot \left(T - T_w\right), \tag{24}$$

avec :

$$A_w = \frac{c_{p,a}}{\delta \cdot l_v} \cdot \frac{p - e'_w\left(T_w, p\right)}{p}, \tag{25}$$

A_w est le coefficient psychrométrique pour un thermomètre mouillé recouvert d'eau ;

$c_{p,a}$ est la capacité calorifique spécifique à pression constante de l'air sec ;

l_v est la chaleur latente de vaporisation de l'eau.

δ est la masse molaire de l'eau rapportée à celle de l'air sec.

Les mêmes formules peuvent s'appliquer dans le cas d'un thermomètre recouvert de glace. Il suffit alors d'utiliser e'_i et T_i en lieu et place de e'_w et T_w. La chaleur latente de vaporisation de l'eau l_v est remplacée par la chaleur latente de sublimation de la glace et le coefficient psychrométrique se note alors A_i.

Caractéristiques

Le psychromètre ne permet de mesurer que la température sèche et la température humide de l'air. La température de rosée peut se calculer en inversant l'équation (24) et l'humidité relative se déduit des relations (11, 24).

La ventilation des thermomètres est indispensable afin d'effectuer un mesurage[6] fiable. La ventilation naturelle ne permettant pas d'assurer des échanges thermiques constants, les psychromètres

[6] Ensemble d'opérations ayant pour but de déterminer une valeur d'une grandeur [Vim94].

sont généralement équipés de systèmes assurant la circulation de l'air (psychromètre à fronde ou à ventilateur intégré). L'influence la vitesse d'écoulement de l'air est notable sur la valeur de la température humide mesurée. C'est pourquoi cette vitesse doit être stable pendant la mesure et à long terme afin d'obtenir une reproductibilité[7] satisfaisante.

Le mouillage du manchon s'effectue manuellement (pulvérisation, trempage) ou automatiquement (par capillarité, par injection) selon les modèles.

La pression intervient directement dans l'équation (24), c'est pourquoi il sera nécessaire d'effectuer une correction dans le cas où elle varierait significativement.

Il est important d'utiliser un manchon de même conception que ceux d'origine et de le maintenir propre. La pollution de l'air ou de l'eau peut entraîner une dérive en salissant le manchon.

Le domaine d'utilisation des psychromètres va de 0 °C à 100 °C à pression atmosphérique. L'exactitude annoncée va de ±0,2 °C à ±1 °C selon les modèles. Le temps de réponse est de quelques minutes [Cre00][Hyg96].

Figure 13. Exemple de psychromètre.

3. La chaîne d'étalonnage [Vim94]

Que ce soit à des fins scientifiques, commerciales ou d'expertise, il est nécessaire d'une part de quantifier la méconnaissance que l'on a d'une mesure et d'autre part de pouvoir comparer les mesures obtenues par différents partis ou communautés. Ceci n'est possible qu'à travers l'établissement d'une chaîne d'étalonnage continue assurant la traçabilité[8] de la mesure à partir des références primaires jusqu'aux utilisateurs.

En hygrométrie, le rapport de mélange est considéré comme le paramètre primaire permettant de caractériser l'humidité de l'air. Tous les hygromètres et installations secondaires devraient donc être raccordés aux étalons de masse par l'intermédiaire d'un banc gravimétrique qui est la référence primaire pour le rapport de mélange. Le fonctionnement d'un tel banc n'est possible que sur une gamme de température restreinte, son coût est élevé et sa mise en œuvre complexe. C'est pourquoi il s'est constitué depuis quelques années une chaîne d'étalonnage assurant la traçabilité des mesures en hygrométrie à partir des étalons de température (cf. Figure 14).

En France, c'est le CETIAT (Centre Technique des Industries Aérauliques et Thermiques) qui a été chargé depuis mai 1973 par le BNM (Bureau National de Métrologie) d'assurer la pérennité et le

[7] Etroitesse de l'accord entre les résultats des mesurages du même mesurande, mesurages effectués en faisant varier les conditions de mesure [Vim94].
[8] Propriété du résultat d'un mesurage ou d'un étalon tel qu'il puisse être relié à des références déterminées par l'intermédiaire d'une chaîne ininterrompue de comparaisons ayant toutes des incertitudes déterminées [Vim94].

développement de la chaîne d'étalonnage en hygrométrie. L'orientation choisie par le BNM a été de développer une chaîne d'étalonnage raccordant les appareils de mesure aux étalons de température. Le banc d'étalonnage du CETIAT associé à un hygromètre de référence étalonné sur le banc gravimétrique du NIST (National Institute for Standards and Technology) a donc été accrédité comme référence nationale en 1980. Depuis 1994, le banc est validé comme référence primaire et permet de s'affranchir du raccordement à un banc gravimétrique.

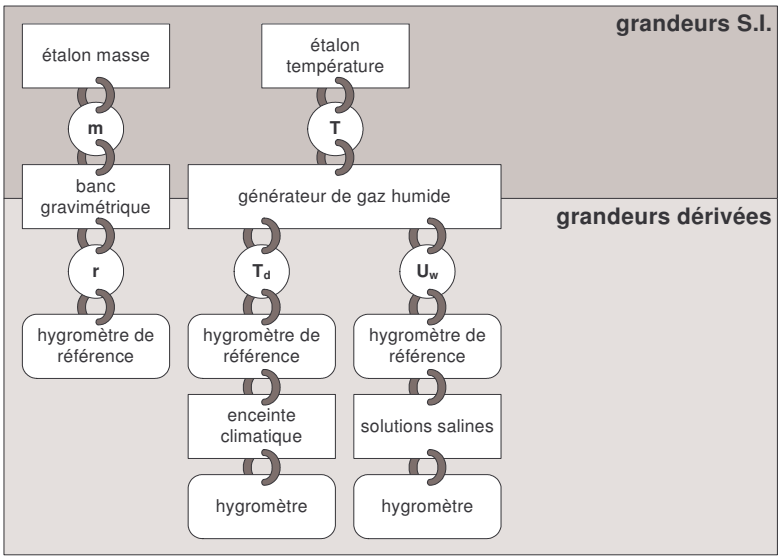


Figure 14. Schéma de la chaîne d'étalonnage en hygrométrie.

3.1. Banc gravimétrique

Il existait dans le monde cinq grandes installations de ce type (Allemagne, Etats-Unis, Japon, Pologne et Royaume-Unis). Les publications concernant ces installations sont peu nombreuses, cependant la plupart des bancs gravimétriques ne sont aujourd'hui plus utilisés ou ont été démantelés. Le seul banc gravimétrique encore en activité, celui du NPL (National Physical Laboratory), est utilisé par ce même laboratoire afin de contrôler ses propres générateurs d'air humide et semble-t-il pour conserver une traçabilité au plus au niveau pour le rapport de mélange.

Principe de fonctionnement

La séparation de la vapeur d'eau et de l'air sec est réalisée par circulation dans un système dessicant qui retient la vapeur d'eau. La pesée du système dessicant permet de déterminer la masse de vapeur d'eau contenue dans l'échantillon d'ai humide. La masse d'air sec est déterminée par pesée directe ou par mesure de la pression, de la température et du volume [Bel98].

En pratique, on utilise un générateur d'air humide couplé à un banc gravimétrique qui effectue la mesure du rapport de mélange de l'air humide. Ceci dans le but d'étalonner un hygromètre par comparaison au banc gravimétrique ou alors de caractériser le générateur.

Caractéristiques

Le banc gravimétrique du NPL permet de mesurer des rapports de mélange compris entre 0,007 $g.kg^{-1}$ et 155 $g.kg^{-1}$. Ce qui équivaut à des températures de rosée comprises entre -60 °C et 60 °C à pression atmosphérique [Ste02]. Le domaine couvert est donc relativement réduit comparé aux besoins des industriels qui vont environ de -100 °C à 100 °C en température de rosée.

La mesure ne peut pas se faire en continu. Le banc détermine le rapport de mélange d'un échantillon de gaz donné.

La mesure pour des faibles températures de rosée peut atteindre plusieurs jours.

L'incertitude annoncée sur le rapport de mélange est comprise entre ±0,015 % et ±1,27 %. Ce qui équivaut à une incertitude sur la température de rosée comprise entre ±0,003 °C et ±0,84 °C.

Les sources d'incertitudes sont nombreuses (adsorption de la vapeur d'eau ailleurs que dans le système dessicant, efficacité du système dessicant, etc).

Le coût d'une telle installation est élevé et la mise en œuvre est complexe [Bla01][Cre00].

Générateurs d'air humide

A l'origine destinés à être raccordés aux étalons de masse par l'intermédiaire du banc gravimétrique, les générateurs d'air humide devraient être considérés comme des références secondaires. Cependant, les inconvénients du banc gravimétrique ont poussé la plupart des laboratoires à les utiliser comme référence primaire.

Par définition, pour de l'air saturé, la température sèche est égale à la température de rosée. Le principe du générateur d'air humide consiste à saturer de l'air, la mesure de la température sèche de l'air saturé constitue alors une référence pour la température de rosée. La traçabilité de l'humidité jusqu'aux étalons de température est assurée.

3.2. Générateur d'air humide à mélange

Principe de fonctionnement

Le principe consiste à mélanger de l'air saturé à de l'air sec (cf. Figure 1). La pression de vapeur saturante en sortie de saturateur est notamment fonction des débits d'air sec[9] et d'air humide :

$$e'_w(T_d, p) = \frac{\gamma \cdot e'_w(T_s, p_s) \cdot (p_a - e'_w(T_{d,a}, p_a)) + (1-\gamma) \cdot e'_w(T_{d,a}, p_a) \cdot e'_w(T_s, p_s)}{e'_w(T_s, p_s) \cdot p_a \cdot (\gamma - 1) + p_a \cdot p_s - \gamma \cdot e'_w(T_{d,a}, p_a) \cdot p_s} \cdot p, \qquad (26)$$

avec $\gamma = \dfrac{d_s}{d_s + d_a}$.

En inversant cette expression on obtient la température de rosée de l'air au niveau de l'hygromètre.

On détermine l'humidité relative U_w dans la chambre d'essai ainsi :

$$U_w = \frac{e'_w(T_d, p_{ce})}{e'_w(T_{ce}, p_{ce})}, \qquad (27)$$

où $e'_w(T_d, p_{ce})$ est calculé à l'aide de l'expression (26) prise en p_{ce} ;

d_a est le débit d'air sec ne passant pas par le saturateur ;

d_s est le débit d'air sec passant par le saturateur ;

p_s est la pression dans le saturateur ;

p_a est la pression de l'air sec en entrée ;

p_{ce} est la pression dans la chambre d'essai ;

[9] En réalité l'air en entrée n'est jamais complètement sec, c'est pourquoi il est tenu compte de la température de rosée $T_{d,a}$ de l'air sec.

p est la pression à l'entrée de l'hygromètre ;

T_d est la température de rosée du mélange ;

$T_{d,a}$ est la température de rosée de l'air sec en entrée de saturateur ;

T_s est la température dans le saturateur.

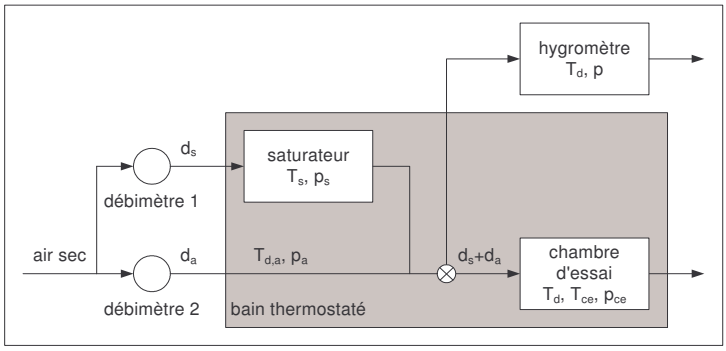


Figure 15. Schéma de principe du générateur à mélange.

Notons que les débits peuvent être massiques ou volumiques, cela ne change pas le facteur γ. En effet, les débits sont mesurés sur le gaz sec à une température donnée (température ambiante) et la masse volumique du gaz est donc la même au niveau du débitmètre 1 et du débitmètre 2.

Caractéristiques

Ce type de générateur d'air humide est essentiellement utilisé pour des températures de rosée négatives [Rau98][Tak98]. Le générateur d'air humide développé par Air Liquide fonctionne sur ce principe en procédant par dilutions successives de l'air humide. Il permet d'atteindre les -100 °C en température de rosée [Sco94].

L'incertitude sur la température de rosée est influencée principalement par l'incertitude sur la mesure des débits et la température de rosée de l'air sec en entrée.

Peu de laboratoires ont retenu cette solution qui n'est pas apte à assurer la qualité de la chaîne d'étalonnage au plus au niveau [Lov00].

Le temps de réponse de ce type de générateur est rapide. En effet, la température de rosée de l'air humide en sortie peut être modifiée simplement en agissant sur les débits.

3.3. Générateur d'air humide à deux pressions

Principe de fonctionnement

L'air sec est saturé à une pression élevée puis subit une détente isotherme (cf. Figure 16). L'humidité relative dans la chambre d'essai s'écrit alors [Cre94] :

$$U_w = 100 \cdot \frac{e'_w(T_s, p_s)}{e'_w(T_{ce}, p_{ce})} \cdot \frac{p_{ce}}{p_s}, \tag{28}$$

U_i se calcule en remplaçant e'_w par e'_i.

Puisque la détente est isotherme, on a $T_s \approx T_{ce}$. Par conséquent, $e_w(T_s) \approx e_w(T_{ce})$ et donc :

$$U_w \approx 100 \cdot \frac{f_w(T_s, p_s)}{f_w(T_{ce}, p_{ce})} \cdot \frac{p_{ce}}{p_s} . \tag{29}$$

La température de rosée au niveau de l'hygromètre s'obtient en inversant la relation suivante :

$$e'_w(T_d, p) = e'_w(T_s, p_s) \cdot \frac{p}{p_s} . \tag{30}$$

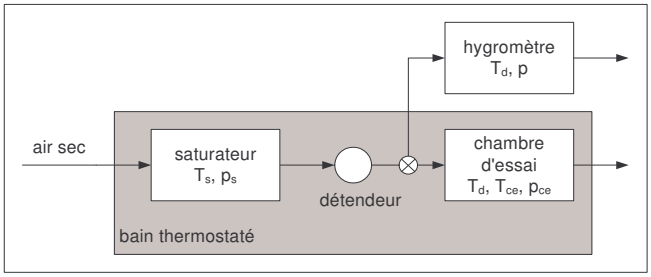


Figure 16. Schéma de principe du générateur à deux pressions.

Caractéristique

Les générateurs à deux pressions actuels permettent de générer des températures de rosée comprises entre -75 °C et 75 °C. Il existe plusieurs installations de ce type dans le monde (Chine, Espagne, Etats-Unis, Turquie) [Ben98][Cha02][Has77][Ugu02].

L'incertitude élargie sur la température de rosée est comprise entre ±0,02 °C et ±0,18 °C [Act98,2].

Le temps de réponse d'un tel générateur est très court, il est donc adapté à l'usage industriel. La société Thunder Scientific commercialise des générateurs d'air humide de ce type destinés à l'industrie.

3.4. Générateur d'air humide à deux températures

Principe de fonctionnement

L'air saturé à une température donnée est réchauffé afin d'obtenir l'humidité relative souhaitée. C'est en cela que l'on utilise la dénomination "2-températures". Cependant, dans le cas de l'étalonnage d'un hygromètre en température de rosée, le terme "2-températures" n'est pas adapté. On parle alors parfois de générateur "1-température" [Lov00].

L'humidité relative dans la chambre d'essai est donnée par l'équation (28). Le rapport des pressions intervient alors comme un terme correctif. En effet, la transformation du gaz n'est pas réellement isobare en raison des pertes de charge. La température de rosée au niveau de l'hygromètre est déterminée à l'aide de la relation (30).

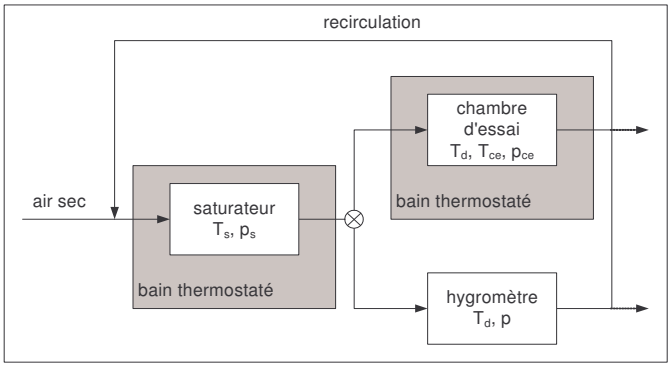


Figure 17. Schéma de principe du générateur à deux températures.

Caractéristiques

Les températures de rosée obtenues avec ce type de générateur sont comprises entre -90 °C et 90 °C. Ce type de générateur de gaz humide est dans la plupart des cas utilisé sous sa forme à recirculation partielle ou même totale [Act98,1][Bla02][Hei96][Ste02].

L'incertitude sur la température de rosée générée est comprise entre ±0,03 °C et ±0,15 °C [Act98,2]. Cette incertitude est principalement influencée par la mesure de la température du saturateur [Lov00].

Le temps de réponse est plutôt élevé. En effet, pour effectuer un changement de consigne il est nécessaire de changer la température du saturateur.

3.5. Autres générateurs d'air humide

Solutions salines saturées

Une solution saline saturée est une solution saturée d'un sel spécifié en équilibre thermodynamique (ni transfert d'énergie, ni transfert de masse) entre trois phases (solide, liquide, gazeuse), obtenu pour une température T et une pression p [Hyg99,2].

L. Greenspan a établi un ensemble de 11 points fixes en humidité relative à l'aide de solutions salines saturées. Les humidités relatives sont comprises entre 4 % et 98 % pour des températures comprises entre 5 °C et 80 °C. L'humidité relative étant dépendante de la température, il est important de thermostater la solution.

Les solutions salines saturées sont très utilisées dans l'industrie pour le contrôle des hygromètres en raison de la facilité et du faible coût de leur mise en œuvre. Cela reste un générateur d'air humide médiocre pour la réalisation des étalonnages. Dans ce cadre, la solution saline est associée à un hygromètre de référence (hygromètre à condensation ou à variation d'impédance) et l'étalonnage est fait par comparaison (cf. Figure 18). L'incertitude résultante d'un tel étalonnage est plus élevée que pour un étalonnage par rapport à une installation primaire. En effet, l'incertitude d'étalonnage doit intégrer l'incertitude de l'hygromètre de référence.

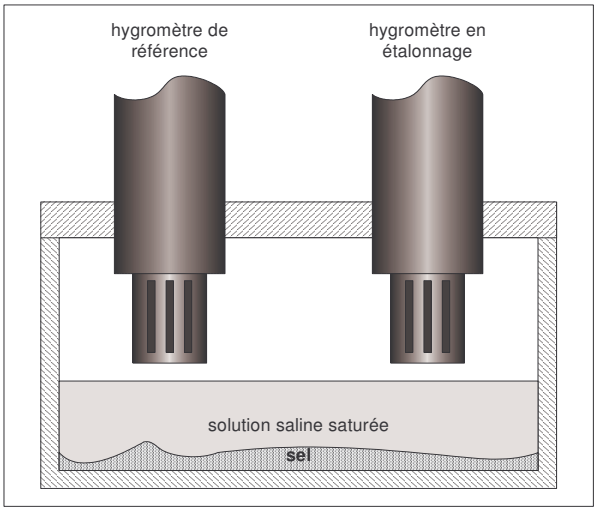


Figure 18. Exemple d'étalonnage avec une solution saline saturée.

Enceintes climatiques

L'enceinte climatique est une enceinte dont les valeurs de la température et de l'humidité relative de l'air sont contrôlées [Hyg02].

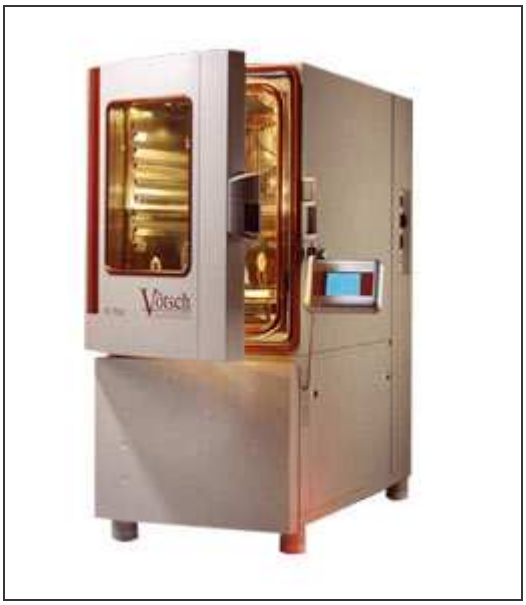


Figure 19. Exemple d'enceinte climatique.

Associée à un hygromètre de référence, une enceinte climatique peut être utilisée pour effectuer des étalonnages par comparaison.

4. L'hygrométrie au LNE

Le LNE dispose d'un générateur d'air humide permettant l'étalonnage en température de rosée entre -40 °C et 20 °C [Mar98]. C'est un générateur de type 1-température fonctionnant en circuit ouvert. Il dispose d'un présaturateur dont la température peut être régulée indépendamment de celle du saturateur (cf. Figure 20). La saturation peut donc être effectuée selon deux modes :

- La température T_{ps} du présaturateur est inférieure à celle du saturateur.

- La température T_{ps} du présaturateur est supérieure à celle du saturateur.

Le fonctionnement du générateur dans les deux configurations permet l'estimation de son efficacité.

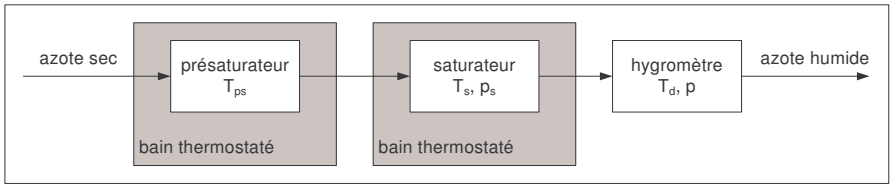


Figure 20. Schéma de principe du générateur d'air humide actuel du LNE.

L'incertitude élargie sur la température de rosée de référence obtenue avec ce banc est de ±0,2 °C.

Les étalonnages pour les températures de rosée comprises entre -8 °C et 40 °C sont effectué par comparaison à un hygromètre de référence par l'intermédiaire d'une enceinte climatique avec une incertitude de ±0,2 °C.

Les étalonnages en humidité relative se font par comparaison à un hygromètre de référence par l'intermédiaire d'enceintes climatiques. Le domaine couvert en humidité relative va de 15 % à 86 % pour des températures allant de 19 °C à 43 °C. Les incertitudes sur l'humidité relative sont comprises entre ±0,2 % et ±0,9 %.

Ces équipements ne permettent pas d'effectuer des étalonnages au plus haut niveau métrologique. Différents aspects doivent être améliorés :

- L'incertitude sur les températures de rosée négatives ;
- L'incertitude sur les températures de rosée positives ;
- Le domaine d'étalonnage des humidités relatives ;
- L'incertitude sur les humidités relatives.

Le développement d'un générateur d'air humide pour les températures de rosée positives s'inscrit dans ce cadre. Ce générateur, associé à une chambre d'essai, permettrait l'amélioration des trois derniers points. En effet, ce type d'installation permet d'atteindre des incertitudes inférieures à 0,1 °C sur la température de rosée. Le domaine en humidité relative serait compris entre 5 % et 95 % pour des températures allant de -30 °C à 90 °C.

Il a été choisi de réaliser un générateur de type "1-température" en circuit ouvert. C'est le générateur qui permet théoriquement d'atteindre les meilleurs niveaux d'incertitude. Le fonctionnement en circuit ouvert permet :

- D'éviter la pollution du circuit. Le débit est imposé par une bouteille de gaz sous pression dont la composition chimique est garantie ;
- Eviter l'utilisation d'une pompe de circulation. Pour les températures de rosée positive, l'utilisation d'une pompe nécessite qu'elle soit chauffée afin de limiter la condensation ;
- Laisser la possibilité de fermer le circuit pour la validation du banc d'étalonnage. Ce qui n'est pas forcément possible avec un générateur conçu pour fonctionner en circuit fermé ;
- Avoir un générateur fonctionnant sur un principe différent des autres laboratoires. Obtenir le même résultat d'une manière différente est aussi un moyen de validation (redondance métrologique).

Chapitre II

Modélisation d'un saturateur en deux dimensions

1. Généralités

Avant de modéliser le saturateur, il est utile de comprendre certains mécanismes qui entrent en jeux dans l'humidification de l'air. Pourquoi l'eau s'évapore-t-elle en dessous de sa température d'ébullition ? Pourquoi la quantité de vapeur d'eau contenue dans une quantité d'air donnée est limitée ? Pourquoi cette quantité de vapeur d'eau augmente avec la température ? Qu'est-ce que la chaleur latente ?

1.1. Evaporation et pression de vapeur saturante

Les molécules d'eau constituant la phase liquide sont principalement soumises à des interactions de type Van der Waals. A l'interface liquide-vapeur le nombre de voisins d'une molécule donnée diminue (cf. Figure 21), le potentiel attractif ressenti par ces molécules s'en trouve réduit.

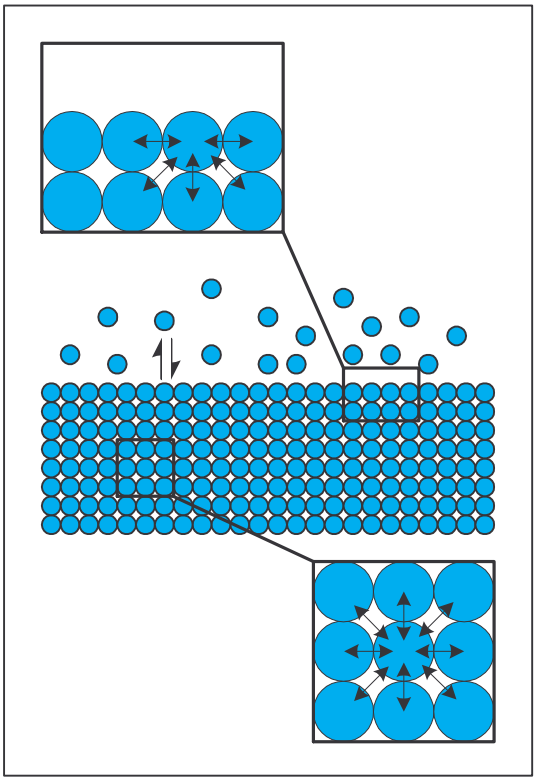


Figure 21. Interactions dans la phase liquide et à l'interface.

La physique statistique permet d'obtenir la probabilité qu'une molécule d'un gaz parfait ait une énergie cinétique donnée. C'est la distribution de Maxwell-Boltzmann, qui dépend de la température (cf. Figure 22). On peut donc voir qu'à une température donnée, la probabilité qu'une molécule de vapeur d'eau ait assez peu d'énergie cinétique pour être captée par l'interface est non nulle. Si l'on augmente la température cette probabilité diminue.

La distribution de Maxwell-Boltzmann ne s'applique pas aux liquides, cependant il est possible d'effectuer un raisonnement similaire. En deçà d'une certaine température, les molécules d'eau située au sein de la phase liquide n'ont aucune chance de passer en phase vapeur. En revanche, les molécules situées à l'interface, ont une probabilité non nulle d'avoir assez d'énergie pour vaincre la barrière de potentiel imposée par leurs voisines. Cette probabilité augmente avec la température.

Continuellement, des molécules d'eau passent ainsi de la phase liquide à la phase vapeur et réciproquement. A l'équilibre thermodynamique, donc à température fixée, il doit y avoir une quantité bien précise de molécules d'eau en phase vapeur afin que l'évaporation et la condensation se

compensent de manière à observer un taux d'évaporation moyen nul. La pression de la vapeur d'eau au-dessus de l'eau est à ce moment par définition la pression de vapeur saturante en phase pure au-dessus de l'eau.

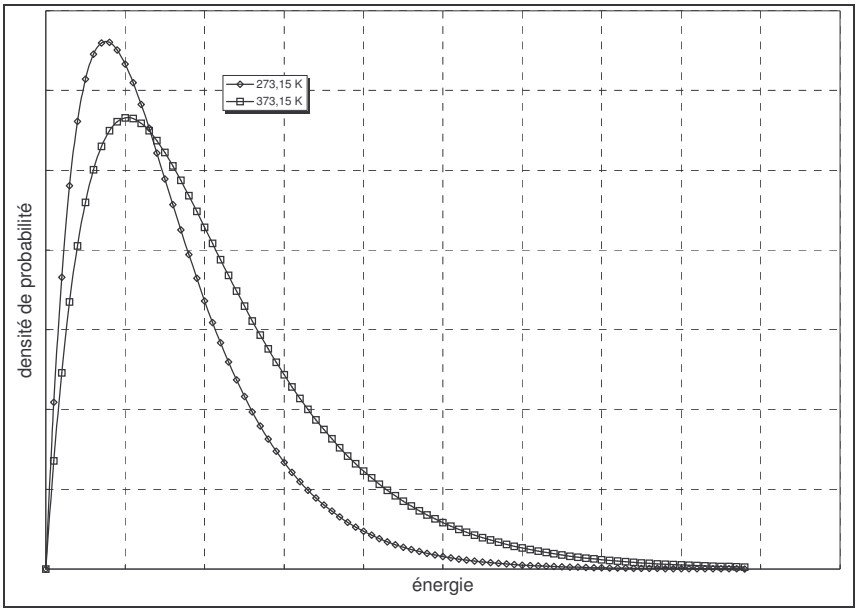


Figure 22. Distribution de Maxwell-Boltzmann.

Si la température augmente, la probabilité pour une molécule d'eau de quitter la phase liquide augmente et celle d'une molécule d'eau appartenant à la phase vapeur susceptible d'être captée par l'interface diminue. Ceci se traduit par l'augmentation du nombre de molécules d'eau dans la phase vapeur. C'est pourquoi la pression de vapeur saturante en phase pure au-dessus de l'eau est une fonction strictement croissante de la température.

Le fait de travailler avec de l'air à pression donnée va modifier cet équilibre par divers phénomènes [Bel01] :

- Les interactions dans la phase vapeur sont modifiées du fait de la présence de molécules de gaz ;
- La pression totale (imposée par l'atmosphère par exemple) est différente de celle qu'aurait le système en phase pure (effet Poynting) ;
- Le gaz est soluble dans l'eau et modifie les interactions dans la phase liquide (effet Raoult).

Le facteur d'augmentation est le facteur correctif à appliquer à la pression de vapeur saturante en phase pure pour tenir compte de ces effets.

Dans ce cas où la pression est fixée, l'augmentation de la température qui doit se traduire par une augmentation de la pression de vapeur saturante ne peut plus se faire indéfiniment. Dès que la température implique une pression de vapeur égale à la pression imposée au système, le système doit trouver un équilibre lui permettant de contenir cette quantité d'eau à une telle température sous une pression moindre comparée à ce qu'elle serait si elle n'était pas imposée. La seule façon d'y parvenir est de vaporiser toute l'eau, c'est l'ébullition. On a suivi le chemin AB indiqué sur le diagramme des phase Figure 23.

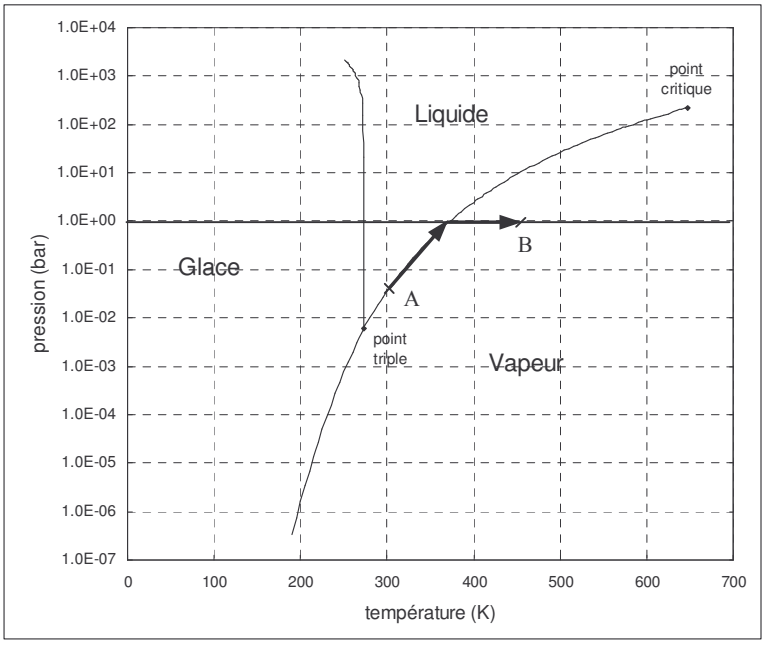


Figure 23. Ebullition.

1.2. Loi de Kelvin et condensation capillaire

La pression de vapeur saturante dépend de la courbure de l'interface au-dessus de laquelle elle est établie. La Figure 24 montre la différence entre les interactions qui s'établissent dans le cas a) d'une interface plane et b) d'une interface courbée. C'est pour cela que par convention il a été décidé que la pression de vapeur saturante serait donnée au-dessus d'une surface plane. Il est cependant possible de déduire la pression de vapeur au-dessus d'une surface courbée à partir de la pression de vapeur au-dessus d'une surface plane.

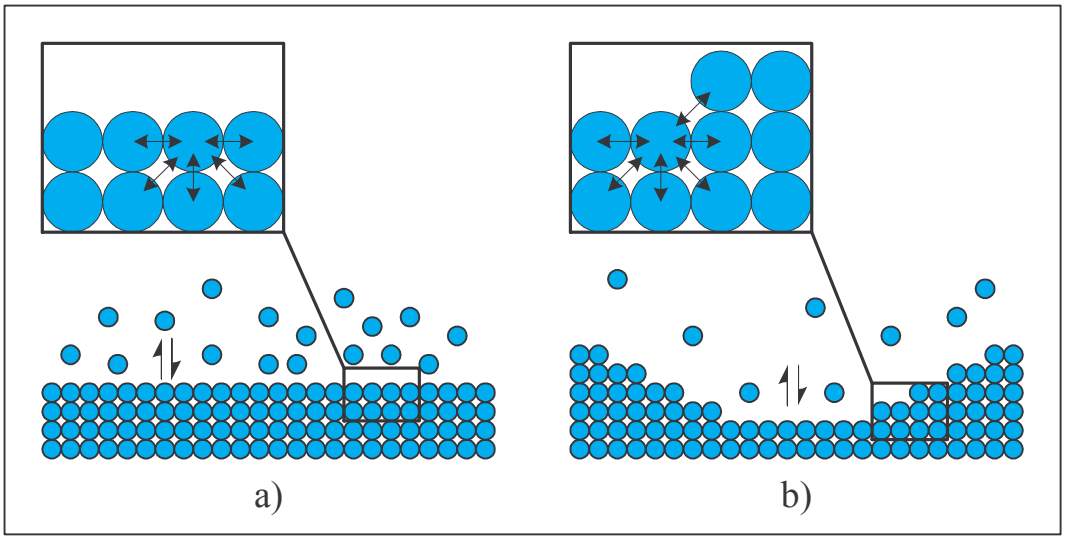


Figure 24. Interactions à l'interface.

la relation donnant la pression e_r au-dessus d'une interface courbée en fonction de la pression de vapeur saturante en phase pure e_w au-dessus d'une interface plane est la loi de Kelvin :

$$e_r = e_w \cdot e^{\pm\frac{2\cdot\gamma\cdot v}{r\cdot R\cdot T}\cdot\cos\alpha}, \tag{31}$$

où r est le rayon de courbure de la goutte (m) ;

R est la constante universelle des gaz parfaits (8,314 J.mol^{-1}.K^{-1}) ;

T est la température du système (K) ;

v est le volume molaire de l'eau (m^3.mol^{-1}) ;

α est l'angle de contact de la goutte avec le support ;

γ est la tension de surface de l'eau (N.m^{-1}).

La loi de Kelvin explique le phénomène de condensation capillaire. Supposons des pores cylindriques et un angle α nul. La loi de Kelvin nous indique qu'il existe un équilibre au-dessus d'une surface courbée (cf. Figure 25.a) pour laquelle la pression de vapeur saturante est inférieure à celle au-dessus d'une surface plane. Il est alors possible de déterminer le rayon en dessous duquel tous les pores sont remplis pour une pression de vapeur donnée. Il y a condensation lorsque la pression de vapeur est supérieure à e_r, on détermine à partir de cette inégalité le rayon de Kelvin :

$$e' > e_r, \tag{32}$$

le rayon de Kelvin est donc donnée par :

$$r < -\frac{2\cdot\gamma\cdot v}{R\cdot T}\cdot\left[\ln\left(\frac{e'}{e_w}\right)\right]^{-1}, \tag{33}$$

A 25 °C et 90 % d'humidité relative les pores de rayon inférieurs à 0,5 µm sont remplis d'eau !

On imagine bien que ce phénomène va agir sur la mesure de la température de rosée par un hygromètre à condensation (cf. Figure 25.b). La correction induite par ce phénomène est à priori prise en compte dans la correction déterminée lors de l'étalonnage mais la coalescence des gouttelettes sur le miroir engendre une dérive à court terme et des instabilités. La taille des gouttelettes qui constituent le condensat sur le miroir n'est pas connue. Il est estimé que l'influence de ces phénomènes sur la température de rosée mesurée peut atteindre quelques centièmes de Kelvin [Cre00].

Par exemple, à 20 °C, le facteur correctif à appliquer à la pression de vapeur saturante en phase pure vaut 1,001 pour des gouttelettes dont le rayon de courbure vaut 1 µm. Ceci implique une température de rosée mesurée à 19,98 °C en ayant supposé α nul (cf. Figure 26).

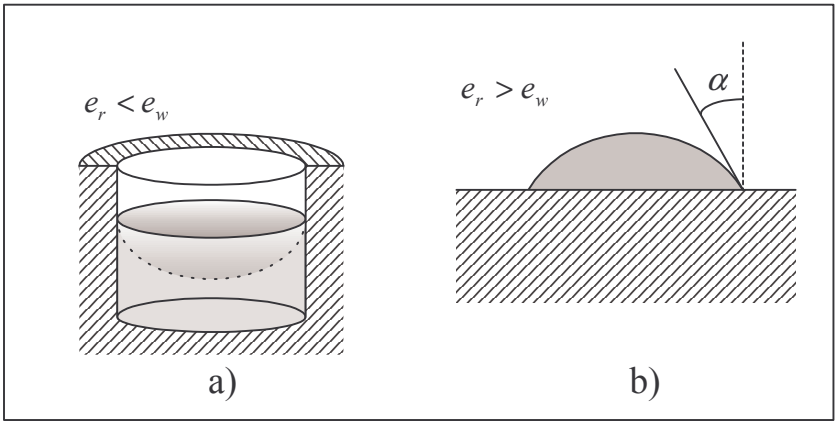


Figure 25. Pression de vapeur saturante au-dessus d'un pore et d'une goutte.

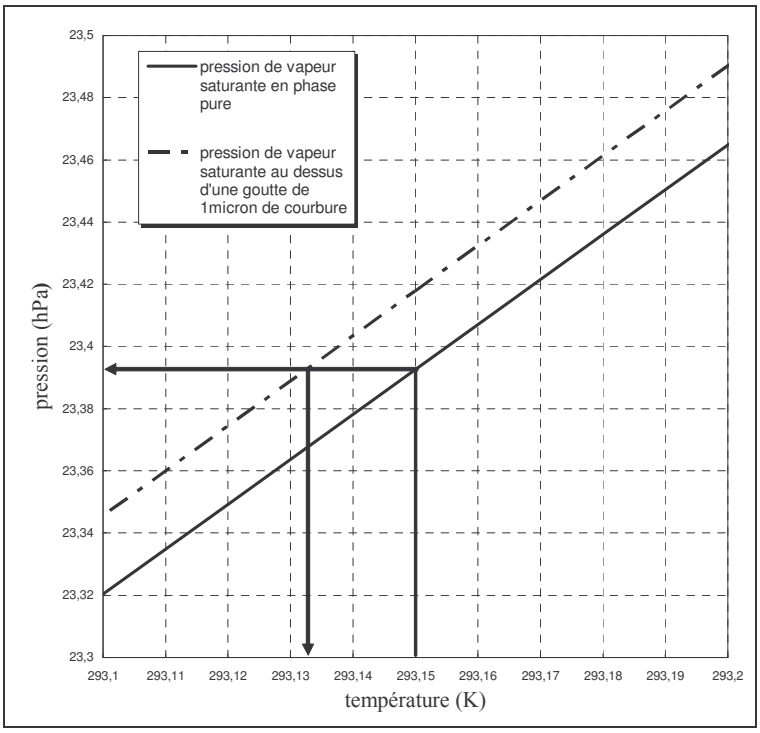


Figure 26. Température de rosée mesurée pour un condensat sous forme de goutte.

1.3. Chaleur latente

Au sein de la phase liquide, les molécules d'eau sont soumises à un certain potentiel attractif (négatif) induit par leurs voisines. Au sein de la phase gazeuse, les interactions sont moindres et le potentiel d'interaction qui en résulte est donc plus élevé. Pour passer de la phase liquide à la phase gazeuse, les molécules d'eau ont besoin d'une certaine quantité d'énergie que l'on appelle chaleur latente. Cette transformation est réversible et la chaleur latente nécessaire pour faire évaporer une certaine quantité d'eau est égale à la chaleur latente cédée pour que cette même quantité de vapeur d'eau se condense. On appelle cette quantité de chaleur "latente" par opposition à la chaleur "sensible" qui est transmise aux molécules sous forme d'énergie cinétique, c'est à dire qui se traduit par une élévation de température. Lorsqu'on chauffe une quantité d'eau donnée à pression atmosphérique, la chaleur est d'abord transmise sous forme de chaleur sensible et se traduit par une élévation de température du système. Lors de l'ébullition, la chaleur est transmise sous forme de chaleur latente, servant aux molécules à franchir la barrière de potentiel dû au changement de phase, la température

reste constante. Lorsque toute la quantité d'eau est vaporisée, on observe à nouveau une élévation de la température, la chaleur est à nouveau transmise sous forme de chaleur sensible (cf. Figure 27).

Dans le cas de l'eau, la chaleur latente de vaporisation est très élevée. En effet, la vaporisation d'1kg d'eau nécessite 5 fois plus d'énergie que pour l'élévation de la température de 0 °C à 100 °C. C'est la chaleur latente de vaporisation de l'eau qui explique dans le fonctionnement du psychromètre l'écart entre la sonde de température sèche et la sonde de température humide.

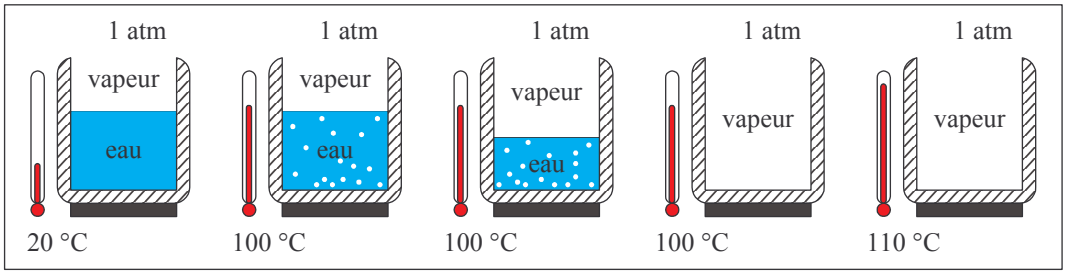


Figure 27. Ebullition de l'eau.

2. Modélisation d'un saturateur

Comme expliqué au chapitre précédent, pour réussir à constituer une référence en température de rosée par l'intermédiaire des étalons primaires de température il est nécessaire de saturer de l'air en vapeur d'eau. Le choix d'un générateur de type "1-température" en circuit ouvert a été fait. La saturation se fait donc à une pression proche de la pression atmosphérique et en un seul passage de l'air dans le saturateur. L'objectif de cette étude a été de prévoir les moyens à mettre en œuvre pour que dans les conditions citées précédemment l'air soit saturé en sortie de saturateur avec une température de rosée pouvant aller jusqu'à 90 °C.

2.1. Modèle 2D de transferts de masse et de chaleur

Le problème consiste à modéliser l'écoulement de l'air humide dans le saturateur prenant en compte les transferts de masse et d'énergie. Par soucis de simplification, un modèle en deux dimensions dont la géométrie est montrée en Figure 28 a été choisi. Ceci correspond à un écoulement de gaz entre deux plans infinis. L'un étant la surface d'eau et l'autre la limite haute de l'intérieur du saturateur.

Ce problème de l'évaporation d'un liquide dans un courant d'air a déjà largement été étudié. Dans sa thèse, A. Agunaoun traite l'écoulement forcé d'un gaz au-dessus d'un film liquide mince s'évaporant sur une paroi cylindrique isotherme en vue de déterminer les coefficients relatifs aux échanges massiques et thermiques [Agu94]. Les transferts de masse et de chaleur entre deux plans verticaux sont par exemple traités par [Mcb99] et [Yan90]. Les transferts de masse et de chaleur pour un écoulement de gaz au-dessus d'un film liquide horizontal et incliné sont traités dans [Mez00] et [Sch83].

Dans notre cas, nous souhaitons prendre en compte les transferts thermiques dans l'eau dont l'épaisseur est significative. En revanche, l'eau est considérée comme stagnante. Notre objectif est similaire à D.P. Johnson [Joh74] qui a résolu l'équation de diffusion de la vapeur d'eau dans l'air pour le dimensionnement du saturateur du NBS (aujourd'hui le NIST). Dans son modèle, D.P. Johnson ne prend pas en compte les échanges thermiques, ce qui est impossible pour la gamme de températures que nous souhaitons étudier.

La gamme de fonctionnement en débit des hygromètres à condensation va environ de 0,1 $l.min^{-1}$ à 2 $l.min^{-1}$. Les fabricants d'hygromètres ne sont pas toujours très précis sur le débit nécessaire au fonctionnement de l'hygromètre et à l'influence de celui-ci sur la mesure. Cependant, le débit de vapeur d'eau doit être tel pour que l'hygromètre puisse assurer un équilibre stable avec le condensat.

Le débit optimal d'air humide est d'autant moins grand que la température de rosée à mesurer est élevée (cf. annexe I).

Afin de se trouver dans les conditions d'un écoulement laminaire, on considère une section de passage dans le saturateur de 1 cm^2. La vitesse de l'écoulement du gaz humide est donc comprise entre $1{,}7.10^{-2}$ $m.s^{-1}$ et $3{,}3.10^{-1}$ $m.s^{-1}$. Le nombre de Reynolds caractéristique d'un tel écoulement est inférieur à 680 et donc au nombre de Reynolds critique qui vaut environ 2800.

Les équations bilan sont établies pour un écoulement d'air humide stationnaire, incompressible, laminaire et en régime établi. L'écoulement se fait dans le plan (xOy) dans la direction $\overrightarrow{u_x}$:

$$\vec{V} = u \cdot \overrightarrow{u_x} .$$

L'air sec est ici en réalité de l'azote[10] (N_2). L'air humide est un mélange d'azote et de vapeur d'eau ; il s'écoule au-dessus d'une surface d'eau pure. L'interface entre l'eau et le gaz est considérée semi-imperméable : le gaz ne diffuse pas dans l'eau mais la vapeur d'eau diffuse dans le gaz humide.

La couche d'eau est stagnante et on fait l'hypothèse de non-glissement des phases liquide et gazeuse. La vitesse d'écoulement à l'interface est donc nulle.

Les variations de température, de pression et d'humidité spécifique sont supposés assez faibles pour considérer les propriétés physiques du gaz humide et de l'eau comme constantes.

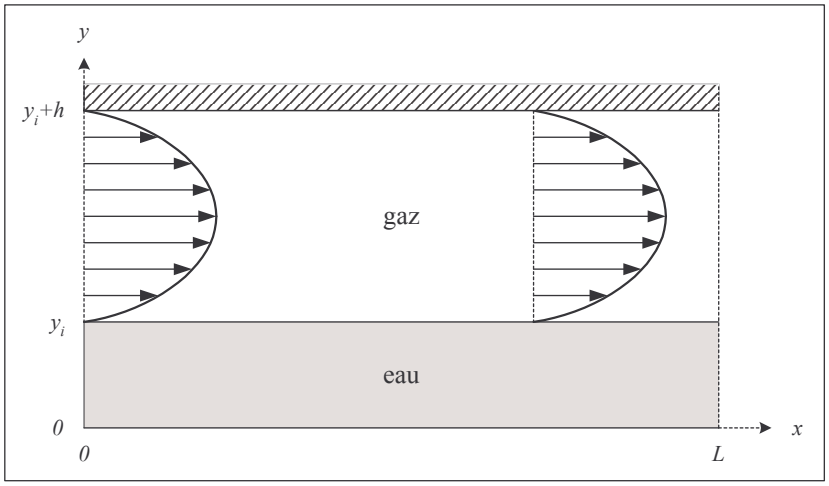


Figure 28. Schéma du saturateur en deux dimensions.

[10] Dans le générateur d'air humide prototype, le gaz est effectivement de l'azote. L'air étant constitué à environ 80 % d'azote, il est supposé que l'utilisation de l'azote au lieu de l'air n'entraîne pas de différence sensible.

2.2. Equations bilan

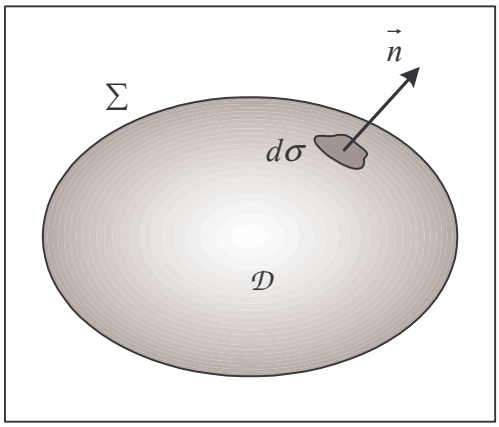


Figure 29. Domaine d'intégration.

Soit un domaine $\mathcal{D}$ contenu à l'intérieur d'une surface fermée Σ (cf. Figure 29) et soit $\vec{n}$ le vecteur unitaire normal à l'élément de surface $d\sigma$ orienté vers l'extérieur de Σ. L'élément de volume est noté dv.

Soit une quantité scalaire Q. La variation de Q par rapport au temps dans le domaine $\mathcal{D}$ s'écrit en utilisant le théorème de Gauss [For75] :

$$\frac{D}{Dt}\iiint_{\mathcal{D}} Q dv \equiv \iiint_{\mathcal{D}} \frac{\partial Q}{\partial t} dv + \oiint_{\Sigma} Q\left(\vec{V}\cdot\vec{n}\right) d\sigma = \iiint_{\mathcal{D}} \left(\frac{\partial Q}{\partial t} + \vec{\nabla}\cdot\left(Q\vec{V}\right)\right) dv , \tag{34}$$

2.2.1. Conservation de la masse

Equation de continuité

Dans le domaine $\mathcal{D}$, il n'y a ni création ni annihilation de matière. La variation par rapport au temps de la masse de matière contenue dans $\mathcal{D}$ est donc égale à la masse de matière passant à travers Σ par unité de temps :

$$\frac{D}{Dt}\iiint_{\mathcal{D}} \rho \cdot dv = -0 , \tag{35}$$

ρ est la masse volumique d'air humide (kg.m^{-3})

Cette équation étant valable quel que soit le domaine $\mathcal{D}$, on obtient l'équation de conservation de la masse autrement appelée équation de continuité :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla}\cdot\left(\rho\vec{V}\right) = 0 . \tag{36}$$

En régime stationnaire et avec ρ constante :

$$\vec{\nabla}\cdot\vec{V} = 0 . \tag{37}$$

Conservation de la masse de vapeur d'eau

Considérons de l'air humide. En plus de l'écoulement, il faut tenir compte de la diffusion de la vapeur d'eau dans l'air sec. La variation dans $\mathcal{D}$ par rapport au temps de la concentration c en vapeur d'eau est égale à la somme des flux de vapeur d'eau traversant Σ par convection et par diffusion :

$$\iiint_{\mathcal{D}} \frac{\partial c}{\partial t} dv = -\oiint_{\Sigma} c\vec{V} \cdot \vec{n}\, d\sigma - \oiint_{\Sigma} \overrightarrow{J_d} \cdot \vec{n}\, d\sigma \,, \tag{38}$$

où c est la concentration en vapeur d'eau (kg.m^{-3}) ;

$\overrightarrow{J_d}$ est la densité de flux de matière induit par la diffusion (kg.m^{-2}.s^{-1}).

Selon la loi de Fick, $\overrightarrow{J_d}$ est proportionnelle au gradient de la concentration :

$$\overrightarrow{J_d} = -D\vec{\nabla}c \,, \tag{39}$$

où D est le coefficient de diffusion de la vapeur d'eau dans l'air sec (m^2.s^{-1}).

En utilisant le théorème de Gauss et la loi de Fick, l'équation (38) s'écrit :

$$\iiint_{\mathcal{D}} \frac{\partial c}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \left(c\vec{V} - D\vec{\nabla}c\right) dv = 0 \,. \tag{40}$$

Cette équation est valable quel que soit le domaine $\mathcal{D}$ et on a la relation (37), donc :

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \overrightarrow{V} \cdot \vec{\nabla}c - \vec{\nabla} \cdot \left(D\vec{\nabla}c\right) = 0 \,. \tag{41}$$

En multipliant par ρ qui est considéré constante on obtient :

$$\frac{\partial q}{\partial t} + \overrightarrow{V} \cdot \vec{\nabla}q - \vec{\nabla} \cdot \left(D\vec{\nabla}q\right) = 0 \,, \tag{42}$$

où q est l'humidité spécifique de l'air humide (sans unité).

En régime stationnaire on écrit [Bir60] :

$$D\Delta q - \vec{V} \cdot \vec{\nabla}q = 0 \,. \tag{43}$$

2.2.2. Conservation de la quantité de mouvement

La variation par rapport au temps de la quantité de mouvement dans le domaine $\mathcal{D}$ est la somme des forces s'exerçant sur ce volume. On obtient alors les trois équations suivantes [For75] :

$$\begin{aligned} &\frac{D}{Dt}\iiint_{\mathcal{D}} \rho u_i dv = \iiint_{\mathcal{D}} f_i dv + \oiint_{\Sigma} \sigma_{ij} n_j d\sigma \\ &i = 1,2,3 \\ &j = 1,2,3 \end{aligned} \tag{44}$$

où la convention d'Einstein (sommation implicite) est utilisée ;

u_i est la composante i de la vitesse de l'écoulement (m.s^{-1}) ;

f_i est la force volumique agissant sur le fluide (N.m^{-3}) ;

σ_{ij} est la composante ij du tenseur des contraintes (N.m^{-2}) ;

n_i est la composante i du vecteur $\vec{n}$ (sans unité).

Le dernier terme du membre de droite des équations (44) est le flux de la composante i du tenseur des contraintes à travers Σ et peut donc être réécrit en appliquant le théorème de Gauss. On obtient alors :

$$\iiint_{\mathcal{D}} \left(\frac{\partial \rho u_i}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \left(\rho u_i \vec{V} \right) - f_i - \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_j} \right) dv = 0 . \tag{45}$$

Ces équations étant valables quel que soit $\mathcal{D}$, on peut écrire :

$$\frac{\partial \rho u_i}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \left(\rho u_i \vec{V} \right) - f_i - \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_j} = 0 . \tag{46}$$

En utilisant l'équation (36) on a :

$$\rho \left(\frac{\partial u_i}{\partial t} + u_j \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \right) = f_i + \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_j} . \tag{47}$$

Dans le cas d'un fluide newtonien, le tenseur des contraintes s'écrit sous la forme suivante :

$$\sigma_{ij} = \mu \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) + \left(\lambda \frac{\partial u_i}{\partial x_i} - p \right) \delta_{ij} , \tag{48}$$

où p est la pression totale du fluide (Pa) ;

δ_{ij} est le symbole de Kronecker (sans unité) ;

λ est le second coefficient de viscosité (Pa.s) ;

μ est la viscosité dynamique (Pa.s).

En considérant μ et λ constantes on a :

$$\frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_j} = \mu\left(\Delta u_i + \frac{\partial}{\partial x_i}\left(\vec{\nabla}\cdot\vec{V}\right)\right) + \lambda\frac{\partial}{\partial x_i}\left(\vec{\nabla}\cdot\vec{V}\right) - \frac{\partial p}{\partial x_i}. \tag{49}$$

Les équations (47) peuvent donc s'écrire :

$$\rho\left(\frac{\partial u_i}{\partial t} + u_j\frac{\partial u_i}{\partial x_j}\right) = f_i - \frac{\partial p}{\partial x_i} + \mu\,\Delta u_i + (\lambda+\mu)\frac{\partial}{\partial x_i}\left(\vec{\nabla}\cdot\vec{V}\right) \tag{50}$$
$$i = 1,2,3$$

ou encore sous une forme plus synthétique :

$$\rho\frac{D\vec{V}}{Dt} = \vec{f} - \vec{\nabla}p + \mu\,\Delta\vec{V} + (\lambda+\mu)\vec{\nabla}\left(\vec{\nabla}\cdot\vec{V}\right). \tag{51}$$

Pour un écoulement stationnaire et incompressible on écrit :

$$\rho\left(\vec{V}\cdot\vec{\nabla}\right)\vec{V} = \vec{f} - \vec{\nabla}p + \mu\Delta\vec{V}. \tag{52}$$

La résolution de l'équation (52) permet d'obtenir le profil de vitesse de l'écoulement d'air humide [For75] :

$$\vec{V} = -\frac{\alpha}{2\mu}\cdot(y-y_i)\cdot(y-h)\overrightarrow{u_x}, \tag{53}$$

avec $y_i \le y \le h$;

y_i est l'épaisseur d'eau (m) ;

h est l'épaisseur d'air humide (m) ;

α est la perte de charge linéique (Pa.m^{-1}).

La perte de charge linéique est considérée constante et il peut alors être montré que :

$$\alpha = -\frac{\rho\mathcal{U}^2}{2}\cdot\frac{1}{2h}\cdot\frac{96}{\mathrm{Re}}, \tag{54}$$

où $\mathcal{U}$ est la vitesse moyenne de l'écoulement (m.s^{-1}) ;

Re est le nombre de Reynolds, ici on a $\mathrm{Re} = \dfrac{\rho\cdot\mathcal{U}\cdot 2\cdot h}{\mu}$ [For75].

Les pertes de charges calculées avec la relation (54) sont de l'ordre de quelques dixièmes de Pa.m^{-1}. Ce qui même pour un saturateur de plusieurs mètres de long aura une influence négligeable sur les propriétés physiques du gaz humide et de l'eau.

2.2.3. Conservation de l'énergie

La variation d'énergie dans $\mathcal{D}$ par rapport au temps est égale au flux d'énergie passant à travers Σ :

$$\iiint_{\mathcal{D}} \frac{\partial e}{\partial t} dv = -\oiint_{\Sigma} \overrightarrow{J_e} \cdot \vec{n}\, d\sigma , \tag{55}$$

où e est l'énergie volumique (J.m^3) ;

$\overrightarrow{J_e}$ est la densité de flux d'énergie (J.m^{-2}.s^{-1}).

En écrivant le terme de droite à l'aide du théorème de Gauss et en se plaçant dans le cas stationnaire on obtient :

$$\iiint_{\mathcal{D}} \vec{\nabla} \cdot \overrightarrow{J_e}\, dv = 0 . \tag{56}$$

Cette équation étant valable quel que soit le domaine $\mathcal{D}$, on a [Mcb99] :

$$\vec{\nabla} \cdot \overrightarrow{J_e} = 0 . \tag{57}$$

$\overrightarrow{J_e}$ est la somme de la densité de flux de chaleur induite par conduction, de la densité de flux de chaleur induite par convection forcée et de la densité de flux de chaleur induite par la diffusion de la vapeur d'eau. Les densités de flux induites par l'énergie cinétique de convection, le rayonnement, les contraintes visqueuses, les effets Soret et Dufour sont négligées.

La densité de flux de chaleur par conduction est donnée par la loi de Fourier :

$$\vec{J}_{conduction} = -k\vec{\nabla}T , \tag{58}$$

la densité de flux de chaleur par convection s'écrit :

$$\vec{J}_{convection} = \rho h \vec{V} , \tag{59}$$

la densité de flux de chaleur par diffusion de la vapeur s'écrit :

$$\vec{J}_{diffusion} = -\rho D \left(h_v - h_a\right) \vec{\nabla} q , \tag{60}$$

où k est la conductivité thermique de l'air humide (W.m^{-1}.K^{-1}) ;

h_v est l'enthalpie spécifique de la vapeur d'eau (J.kg^{-1}) ;

h_a est l'enthalpie spécifique de l'air sec (J.kg^{-1}) ;

h est l'enthalpie spécifique de l'air humide (J.kg^{-1}) ;

q est l'humidité spécifique de l'air humide (sans unité).

On peut écrire l'enthalpie des constituants en fonction de la température :

$$h_i = h_i^{\,r} + c_{p,i}\left(T - T_r\right) \quad i = v, g , \tag{61}$$

et l'enthalpie du gaz humide en fonction des enthalpies partielles :

$$h = h_a + q\left(h_v - h_a\right), \tag{62}$$

où $c_{p,i}$ est la capacité calorifique spécifique à pression constante du constituant i (J.kg^{-1}.K^{-1}) ;

$h_i^{\,r}$ est l'enthalpie spécifique de référence à la température T_r du constituant i (J.kg^{-1}) ;

T_r est la température de référence (K).

En développant les équations (58), (59) et (60) à l'aide des relations (61) et (62), on obtient :

$$\begin{aligned}\overrightarrow{J_e} &= -k\vec{\nabla}T \\ &+ \rho(T-T_r)\left[c_{p,a}+q\left(c_{p,v}-c_{p,a}\right)\right]\vec{V} \\ &- \rho(T-T_r)\left(c_{p,v}-c_{p,a}\right)D\vec{\nabla}q \\ &+ \rho\left(h_v^{\,r}-h_a^{\,r}\right)\left(q\vec{V}-D\vec{\nabla}q\right) \\ &+ \rho h_a^{\,r}\vec{V}\end{aligned} \tag{63}$$

En utilisant la relation (63) dans l'équation (57) on obtient :

$$\begin{aligned}\vec{\nabla}\cdot\overrightarrow{J_e} &= -\vec{\nabla}\cdot\left(k\vec{\nabla}T\right) \\ &+ \rho(T-T_r)\left(c_{p,v}-c_{p,a}\right)\vec{V}\cdot\vec{\nabla}q + \rho\left[c_{p,a}+q\left(c_{p,v}-c_{p,a}\right)\right]\vec{V}\cdot\vec{\nabla}T \\ &- \rho\left(c_{p,v}-c_{p,a}\right)D\vec{\nabla}q\cdot\vec{\nabla}T - \rho\left(c_{p,v}-c_{p,a}\right)(T-T_r)\vec{\nabla}\left(D\vec{\nabla}q\right)\end{aligned} \tag{64}$$

A partir de l'équation (43) on obtient l'équation bilan pour l'énergie :

$$\vec{\nabla}\cdot\left(k\vec{\nabla}T\right) - \rho c_p\vec{V}\cdot\vec{\nabla}T + \rho\left(c_{p,v}-c_{p,a}\right)D\vec{\nabla}q\cdot\vec{\nabla}T = 0\,, \tag{65}$$

sachant que :

$$c_p = c_{p,a} + q\left(c_{p,v}-c_{p,a}\right). \tag{66}$$

Le premier terme modélise clairement le transfert de chaleur par diffusion. Le deuxième terme représente le transfert de chaleur par convection. Le troisième terme, appelé terme de "diffusion enthalpique" représente le transfert de chaleur induit par l'interdiffusion des deux espèces.

Dans l'air humide

Selon [Mcb99], le terme de diffusion enthalpique ne doit être pris en compte que si la capacité calorifique spécifique à pression constante du mélange est considérée comme dépendante de l'humidité spécifique.

Nous considérons ici c_p comme une constante et le terme de diffusion enthalpique n'est pas pris en compte dans l'équation. La conductivité thermique du gaz humide est considérée constante. L'équation de la conservation de l'énergie s'écrit alors :

$$k\Delta T_g - \rho c_p\vec{V}\cdot\vec{\nabla}T_g = 0\,, \tag{67}$$

où T_g est la température du gaz humide (K).

Dans l'eau

La masse d'eau qui s'évapore est négligeable devant la masse d'eau en phase liquide. L'équation de conservation de l'énergie en régime stationnaire se réduit à l'équation de Laplace :

$$\Delta T_w = 0 . \tag{68}$$

2.3. Conditions limites

2.3.1. Eau

Aux parois, la température de l'eau est égale à la température du bain :

$$T(x, y = 0) = T_b , \tag{69}$$

$$T_w(x = 0, 0 < y < y_i) = T_b . \tag{70}$$

Le flux de chaleur sortant par conduction est fixé égal à 0 à la paroi côté sortie. La longueur L est suffisamment grande pour que cette condition sur le flux de chaleur n'ait pas d'incidence sur la solution :

$$\left.\frac{\partial T_w}{\partial x}\right|_{x=L} = 0 . \tag{71}$$

2.3.2. Air humide

Ecoulement

A la paroi, la vitesse de l'écoulement est nulle :

$$u(x, y = y_i + h) = 0 . \tag{72}$$

En entrée comme en sortie de saturateur, le régime est considéré établi et le profil de vitesse est donné par la relation (53).

Humidité spécifique

La paroi est imperméable (ni adsorption, ni dégazage), il n'y a pas de diffusion à travers celle-ci et le flux de vapeur d'eau est donc nul :

$$\left.\frac{\partial q}{\partial y}\right|_{y_i+h} = 0 . \tag{73}$$

En entrée, l'humidité spécifique est fixée :

$$q(x = 0, y_i < y < y_i + h) = q_0 . \tag{74}$$

En sortie, le flux de vapeur sortant par diffusion est fixé égal à 0. La longueur L est fixée suffisamment grande pour que cette condition sur le flux n'ait pas d'incidence sur la solution :

$$\left.\frac{\partial q}{\partial x}\right|_{x=L} = 0 . \tag{75}$$

Chaleur

A la paroi supérieure et en entrée, la température est fixée égale à celle du bain :

$$T = T_b . \tag{76}$$

En sortie, le flux de chaleur sortant par diffusion est fixé égal à zéro. La longueur L est fixée suffisamment grande pour que cette condition sur le flux n'ait pas d'incidence sur la solution :

$$\left.\frac{\partial T}{\partial x}\right|_{x=L} = 0 . \tag{77}$$

2.3.3. Interface

Ecoulement

La vitesse de l'écoulement de l'air humide est nulle :

$$u(x, y = y_i) = 0 . \tag{78}$$

Humidité spécifique

La pression partielle de vapeur d'eau est saturante. La vapeur d'eau est considérée comme un gaz parfait et l'humidité spécifique s'écrit alors :

$$q(x, y = y_i) = q_i = \frac{M_w e_w}{\rho R T_i} . \tag{79}$$

La pression de vapeur saturante peut être calculée par la relation donnée dans au §1.2.1 page 27.

Chaleur

La continuité de la température permet d'écrire :

$$T_w = T_g = T_i . \tag{80}$$

La conservation du flux de chaleur traversant l'interface donne :

$$-k_w \left.\frac{\partial T_w}{\partial y}\right|_i = -k \left.\frac{\partial T_g}{\partial y}\right|_i + \phi_l . \tag{81}$$

Considérant une interface semi-imperméable, le flux massique à travers l'interface est égal au flux de vapeur d'eau traversant l'interface. Le flux de chaleur latente s'écrit donc [Sac93] :

$$\phi_l = -l_v \frac{\rho D}{1-q_i} \left. \frac{\partial q}{\partial y} \right|_i . \tag{82}$$

La chaleur latente de vaporisation est considérée comme une constante.

2.4. Propriétés physiques

Afin de résoudre les équations il est nécessaire d'avoir les expressions de certaines propriétés physiques de l'air humide et de l'eau en fonction de la température. Les propriétés des corps purs sont obtenues par ajustement de fonctions sur des données calculées avec la version gratuite du logiciel Component Plus développé par la société Prosim. Celui-ci utilise les données de la base publique du Design Institute for Physical Property (DIPPR).

Masse volumique de l'air humide

En considérant la vapeur d'eau et l'azote comme des gaz parfaits on peut montrer que la masse volumique de l'azote humide est donnée par l'expression (cf. annexe J) :

$$\rho = \frac{M_a}{RT}\left(p + e_w(\delta - 1)\right), \tag{83}$$

Où la masse molaire M_w de l'eau vaut 0,018 kg.mol^{-1} et la masse molaire M_a de l'azote vaut 0,028 kg.mol^{-1}.

Chaleur latente de vaporisation

L'expression de la chaleur latente de vaporisation de l'eau valable de 0,01 °C à 100 °C est (cf. Figure 30) :

$$l_v = 3{,}00 \cdot 10^6 + 460{,}68 \cdot T - 4{,}0874 \cdot T^2 , \tag{84}$$

où l_v est en J.kg^{-1} et T en K.

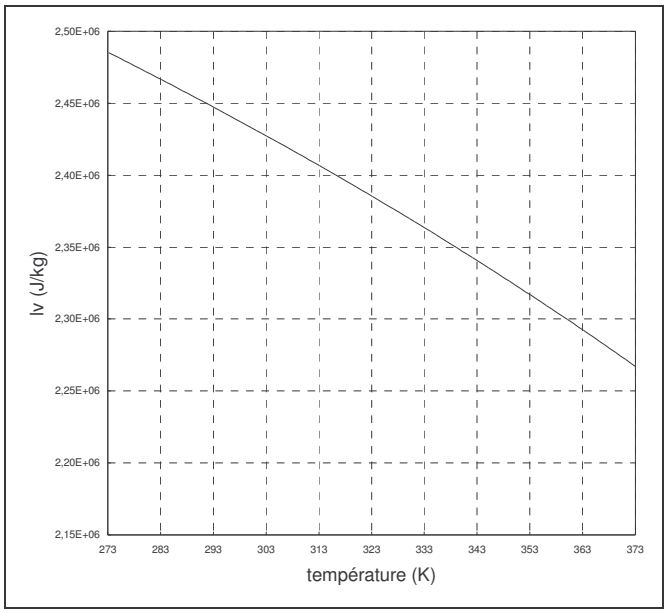


Figure 30. Chaleur latente de vaporisation.

Capacité calorifique spécifique à pression constante

La capacité calorifique spécifique de l'azote saturé en vapeur d'eau en fonction de la température est calculée avec l'expression (66).

La capacité calorifique spécifique entre 0 °C et 100 °C de l'azote est (cf. Figure 31) :

$$c_{p,a} = 0{,}00024 \cdot T^2 - 0{,}126 \cdot T + 1{,}056 \cdot 10^3 . \tag{85}$$

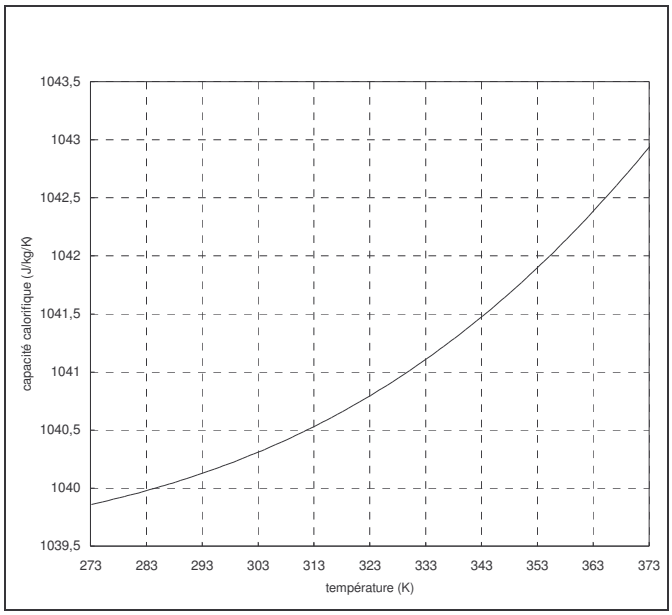


Figure 31. Capacité calorifique spécifique de l'azote.

La capacité calorifique spécifique entre 0 °C et 100 °C de la vapeur d'eau est (cf. Figure 32) :

$$c_{p,v} = 0{,}00136 \cdot T^2 - 0{,}5747 \cdot T + 1{,}916 \cdot 10^3 . \tag{86}$$

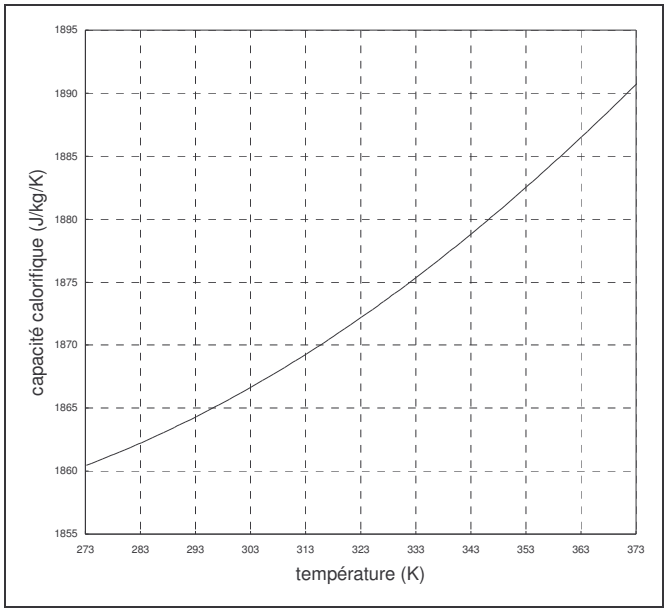


Figure 32. Capacité calorifique spécifique de la vapeur.

Et l'humidité spécifique à saturation est déterminée ainsi :

$$q_s = \frac{M_w e_w}{\rho R T} , \tag{87}$$

où les capacités calorifique spécifiques sont en J.kg^{-1}.K^{-1} et T est en K ;

La constante universelle des gaz parfaits R vaut 8,314 J.mol^{-1}.K^{-1}.

Conductivité thermique

L'expression donnant la conductivité thermique de l'eau valable entre 0,01 °C et 100 °C est (cf. Figure 33) :

$$k_w = -0{,}432 + 0{,}0057255 \times T - 8{,}078 \times 10^{-6} \times T^2 + 1{,}861 \times 10^{-9} \times T^3 . \tag{88}$$

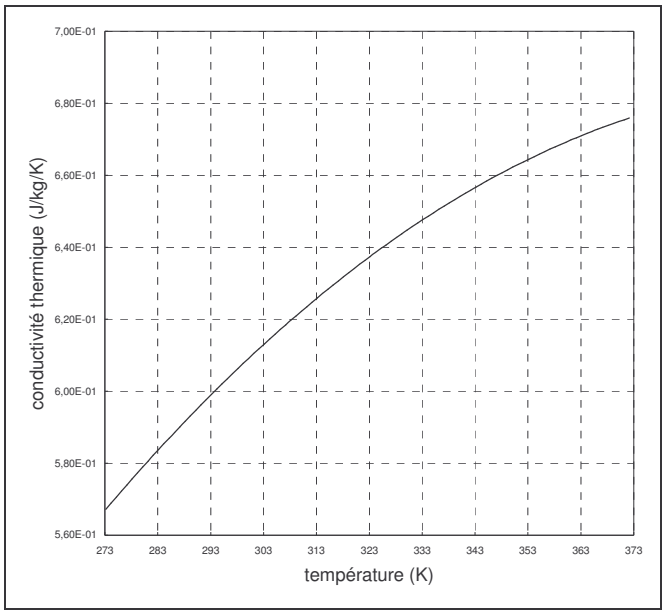


Figure 33. conductivité thermique de l'eau.

La conductivité thermique d'un mélange gazeux n'est en général pas une fonction linéaire des fractions molaires. Cependant, l'écart maximal entre l'expression donnée dans [Mez00] et la pondération molaire des conductivités thermiques est inférieur à 1 %. L'expression donnant la conductivité thermique de l'azote saturé en vapeur d'eau sera donc :

$$k = x_v \cdot k_v + (1 - x_v) \cdot k_a \,, \tag{89}$$

où la conductivité thermique de la vapeur d'eau est donnée par (cf. Figure 34) :

$$k_v = 7{,}5 \cdot 10^{-5} \cdot T - 3{,}5 \cdot 10^{-3} \,, \tag{90}$$

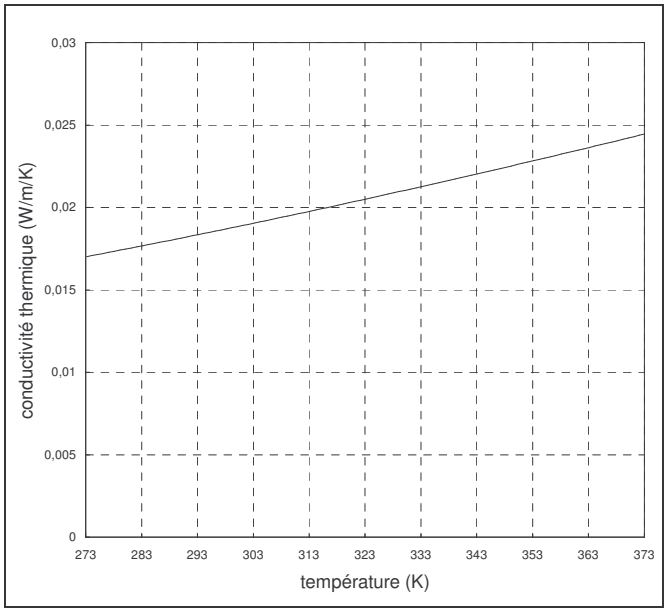


Figure 34. conductivité thermique de la vapeur d'eau.

et la conductivité thermique de l'azote est donnée par (cf. Figure 35) :

$$k_a = 7{,}0 \cdot 10^{-5} \cdot T + 4{,}7 \cdot 10^{-3} . \tag{91}$$

Les conductivité thermiques sont exprimées en W.m^{-1}.K^{-1} et T en K.

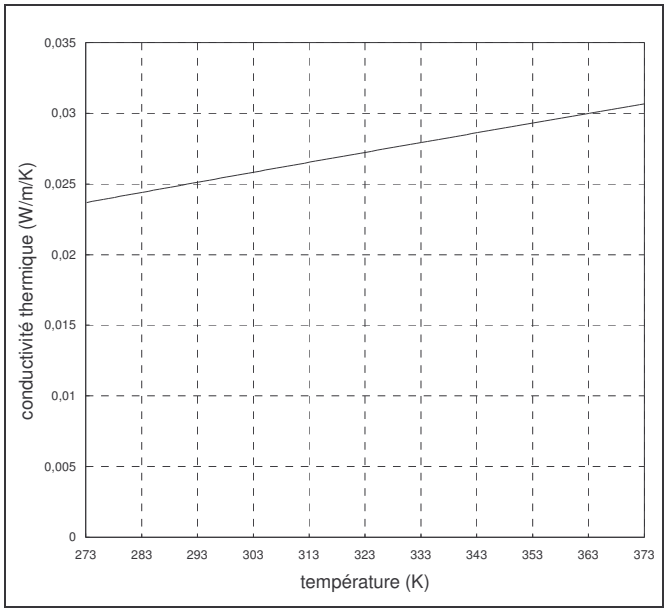


Figure 35. conductivité thermique de l'azote.

Coefficient de diffusion de la vapeur d'eau dans l'azote

L'expression du coefficient de diffusion de la vapeur d'eau dans l'azote à 1 atm, en fonction de la température est obtenue à l'aide de l'expression de Fuller et al. [Rei87] (cf. annexe K) :

$$D = 1{,}22045 \cdot 10^{-9} \cdot T^{1,75} , \tag{92}$$

où D est exprimé en m^2.s^{-1} et T en K.

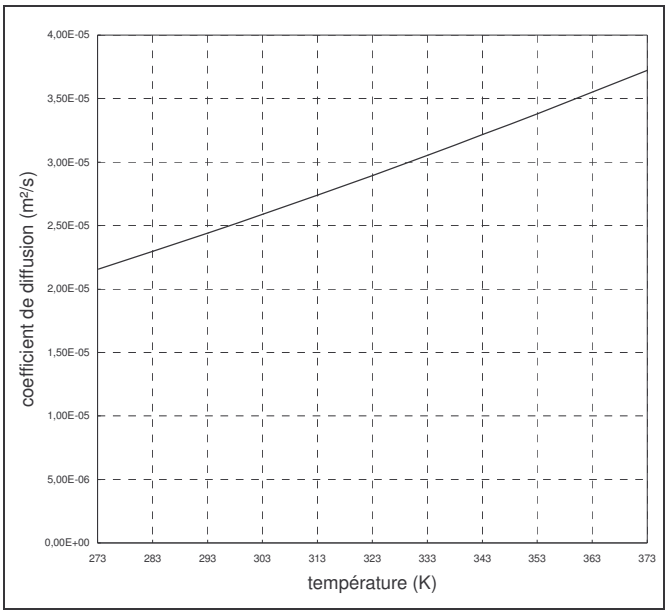


Figure 36. coefficient de diffusion de la vapeur d'eau dans l'azote.

2.5. Résultats

Le modèle précédemment exposé est résolu à l'aide du logiciel FEMLAB® développé par la société Comsol. Afin de rester dans le cadre de l'hypothèse de faibles écarts de température et d'humidité spécifique, l'air en entrée du saturateur est imposé comme étant déjà humide. On s'intéresse à la longueur de saturateur nécessaire pour que l'air soit saturé (humidité spécifique maximale). Cette longueur sera notée L_w.

Afin de faciliter l'analyse on définit le degré de saturation comme étant l'humidité spécifique moyenne de l'air humide à une longueur donnée rapportée à l'humidité spécifique qu'aurait l'air s'il était saturé à la température T_b :

$$\theta = \frac{\rho R T_b}{M_w e_w} \cdot \frac{1}{h} \int_{y_i}^{y_i+h} q dy \,. \tag{93}$$

La méthode consiste à déterminer la longueur pour laquelle θ est suffisamment élevé. On fixe le critère θ=0,9999, ce qui signifie que la température de rosée du gaz est en dessous de la valeur visée de 0,003 °C au pire. Ce critère est largement suffisant compte tenu du fait que les incertitudes d'étalonnage obtenues sur les meilleures installations sont supérieures à 0,02 °C [Act98,1].

Le système d'équations est résolu pour différentes valeurs de T_b avec une hauteur d'eau y_i de 5 mm, une hauteur de gaz h de 1 cm, une température de rosée en entrée inférieure de 0,5 °C à la température du bain et une vitesse d'écoulement du gaz de 0,17 m.s^{-1}. On étudie ensuite l'influence des paramètres sur L_w.

La Figure 37 montre le degré de saturation local dans l'air humide (non intégré sur la hauteur du saturateur). La Figure 38 montre le rapport de la température en un point à la température du bain T_b.

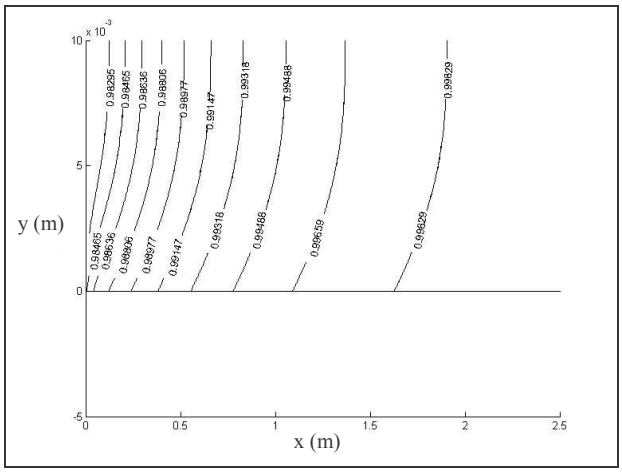


Figure 37. Degré de saturation dans le saturateur à 80 °C.

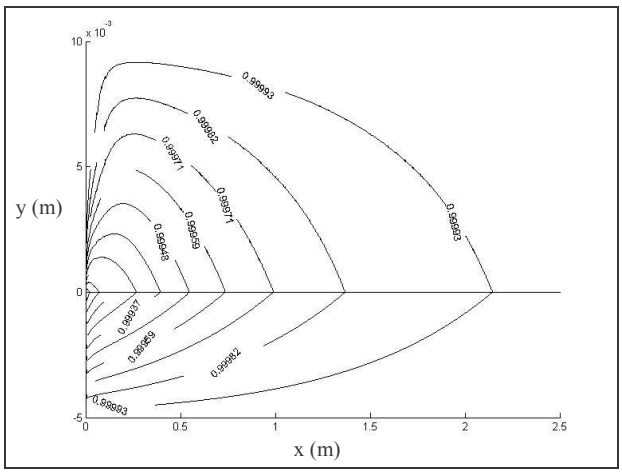


Figure 38. Champ de température dans le saturateur à 80 °C.

La Figure 39 montre le profil du degré de saturation et la température de rosée qui correspond pour une température du bain fixée à 90 °C. Les autres paramètres étant fixés aux valeurs citées précédemment. le critère est atteint pour x égal à 7,18 m. On constate que le degré de saturation augmente rapidement au début du trajet ; conséquence du gradient d'humidité spécifique qui est le moteur de la diffusion de la vapeur. Ainsi, la température de rosée augmente de 0,36 °C en moins de deux mètres parcourus par l'air. Il faut ensuite que l'air parcourt environ 5 mètres pour combler son déficit en vapeur d'eau et augmenter sa température de rosée de 0,14 °C.

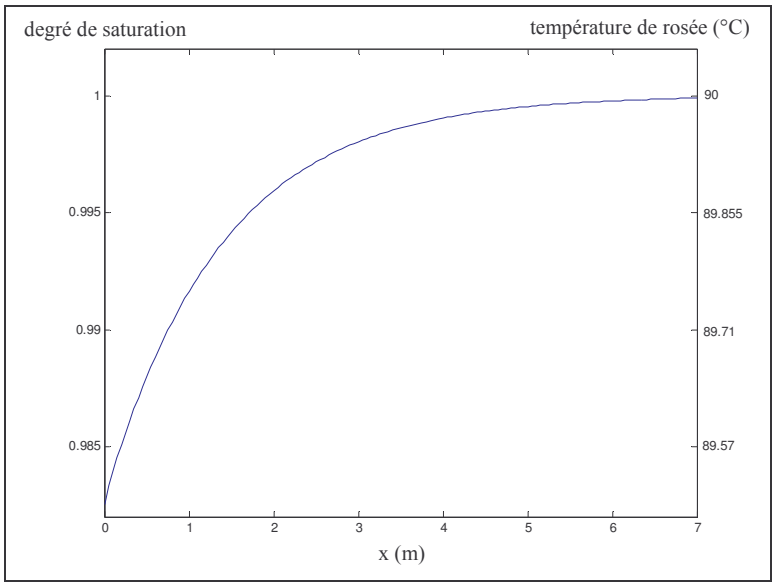


Figure 39. Profil du degré de saturation dans le saturateur à 90 °C.

La pression de vapeur saturante en phase pure au-dessus de l'eau variant de façon exponentielle avec la température, il est clair que pour un ensemble de paramètres donné, la longueur L_w sera d'autant plus importante que la température du bain sera élevée.

2.5.1. Vitesse d'écoulement

La Figure 40 montre, pour h=1 cm, y_i=5 mm et une température de rosée en entrée inférieure de 0,5 °C à celle du bain, la longueur de saturateur nécessaire L_w pour différentes vitesses de l'écoulement. Il est évident que plus la vitesse de l'écoulement est élevée et plus le saturateur devra être long. A 0,33 m.s^{-1} la longueur nécessaire pour atteindre la saturation dépasse les six mètres à partir de 70 °C.

Cependant, Il faut se rappeler que les hygromètres fonctionnent avec des débits d'autant plus faibles que la température de rosée à mesurer est élevée. En général, pour des températures de rosée positives, le débit d'air humide optimal est de 0,5 l.min^{-1} à 1 l.min^{-1}. Avec une section de 1 cm^2, la vitesse de l'écoulement est comprise entre 0,083 m.s^{-1} à 0,17 m.s^{-1}. Dans ce cas, un saturateur de 7,18 m permet d'atteindre le critère de saturation pour une température allant jusqu'à 90 °C.

Remarquons de plus que la longueur de saturateur nécessaire est proportionnelle à la vitesse de l'écoulement. La Figure 41 montre l'estimation de la sensibilité sur L_w par rapport à la vitesse. A 90 °C. La valeur de cette sensibilité est estimée à 42 s. Une incertitude de 10 % sur une vitesse de 0,17 m.s^{-1} entraîne alors une incertitude sur L_w d'environ 0,8 m.

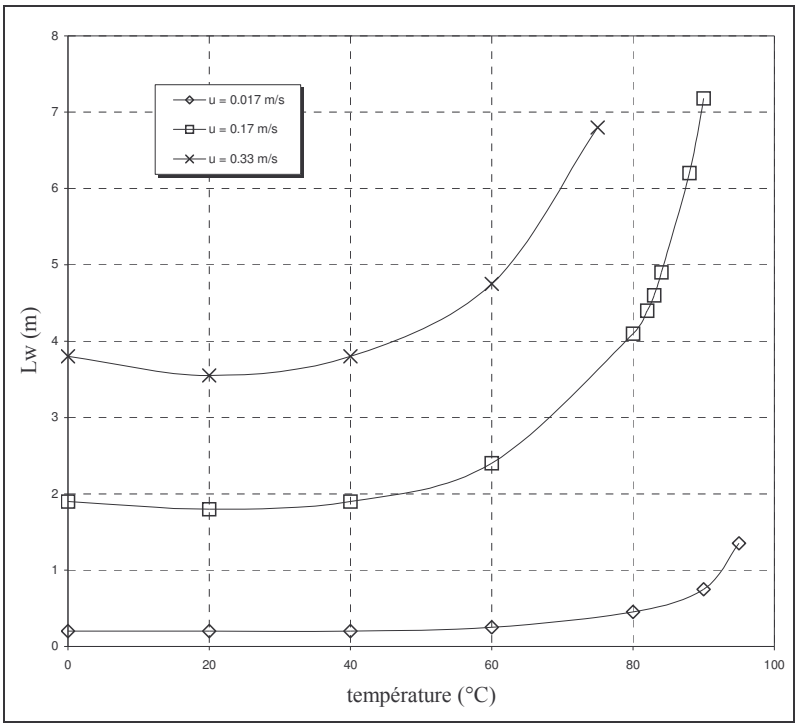


Figure 40. L_w en fonction de la vitesse d'écoulement.

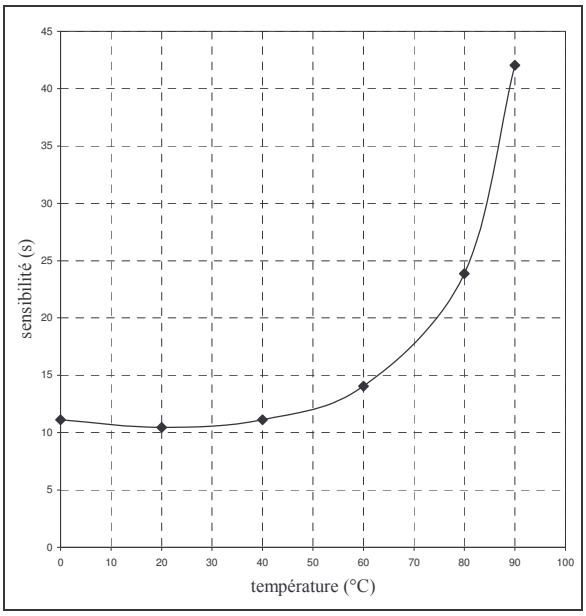


Figure 41. Sensibilité de la longueur de saturateur nécessaire par rapport au débit.

2.5.2. Température de rosée en entrée

La Figure 42 montre, pour h=1 cm, y_i=5 mm et u=0,17 m.s^{-1}, la longueur de saturateur nécessaire pour différentes températures de rosée en entrée. Par exemple, on peut voir qu'à 80 °C, avec une température de rosée en entrée de 79 °C, il faut un saturateur de presque 5 mètres pour atteindre le critère de saturation. Ces résultats indiquent que l'air en entrée doit être presque saturé. Il faut utiliser un dispositif qui sature l'air en vapeur d'eau à quelques dixièmes de la température de rosée visée.

L_w n'est pas proportionnel à la température de rosée en entrée.

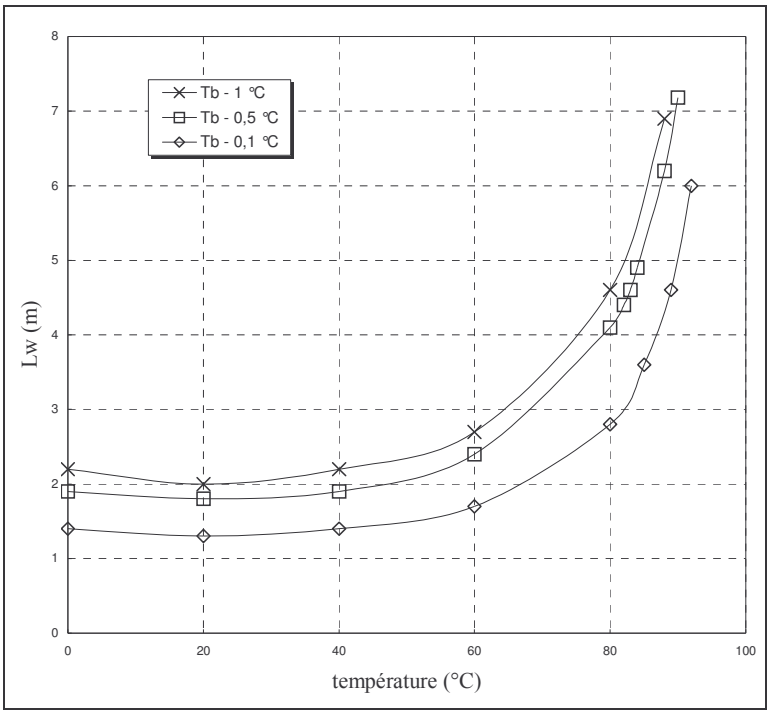


Figure 42. L_w en fonction de la température de rosée en entrée.

2.5.3. Hauteur d'air humide

La Figure 43 montre, pour y_i =5 mm, u =0,17 m.s^{-1} et une température de rosée en entrée inférieure de 0,5 °C à celle du bain, l'influence de la hauteur h sur la longueur de saturateur nécessaire. On observe une sensibilité élevée de L_w par rapport à la hauteur h. Une variation de quelques millimètres sur h entraîne une variation de plusieurs dizaines de centimètres sur la longueur de saturateur nécessaire (un facteur 500 à 80 °C). Ceci est d'autant plus vrai que nous sommes en régime laminaire ; l'homogénéisation ne se fait que par la diffusion de la vapeur d'eau et de la chaleur dans l'air humide.

Dans le cas d'une vitesse d'écoulement faible, la convection ne domine plus devant la diffusion et l'influence de la hauteur h devient moindre. Par exemple, dans les mêmes conditions que ci-dessus avec une vitesse d'écoulement de 0,017 m.s^{-1} et une température du bain à 80 °C la longueur de saturateur nécessaire passe de 0,45 m à 0,55 m quand la hauteur h passe de 1 cm à 1,2 cm.

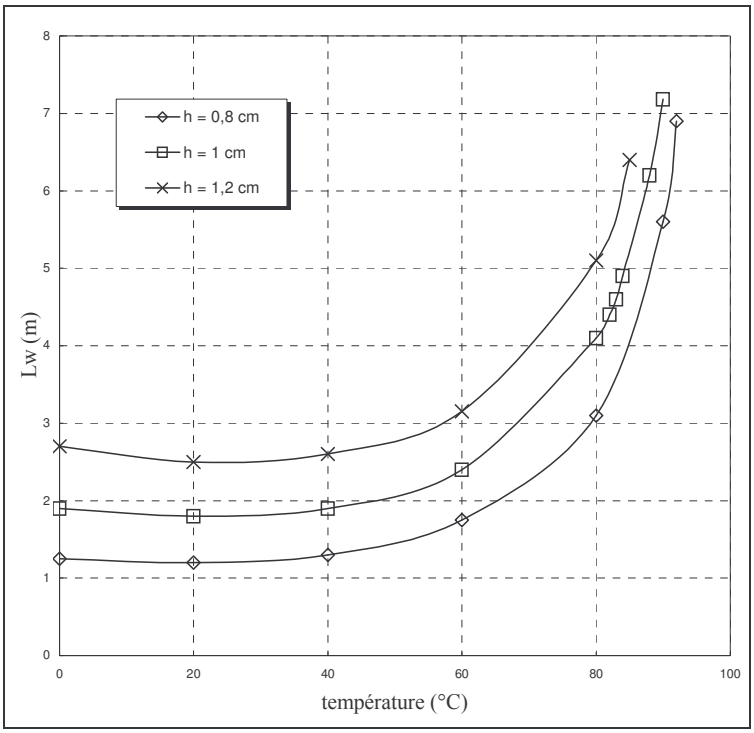


Figure 43. L_w en fonction de la hauteur d'air humide.

2.5.4. Epaisseur d'eau

L'épaisseur d'eau implique une résistance thermique entre l'air humide et le bain. Plus la hauteur d'eau est élevée et plus cette résistance thermique est importante et plus la compensation du flux de chaleur latente est difficile. On s'attend donc à ce que la longueur nécessaire de saturateur diminue avec la hauteur d'eau.

La Figure 44 montre, pour h=1 cm, u=0,17 m.s^{-1} et une température de rosée en entrée inférieure de 0,5 °C à celle du bain, L_w pour différentes hauteurs d'eau. On observe que l'influence de y_i est négligeable à basse température et s'accentue avec l'augmentation de la température. En effet, le flux de chaleur latente à l'interface est d'autant plus important que la température est élevée. A 70 °C, on observe une augmentation de L_w d'environ 2 m pour une hauteur d'eau passant de 0,5 cm à 1 cm.

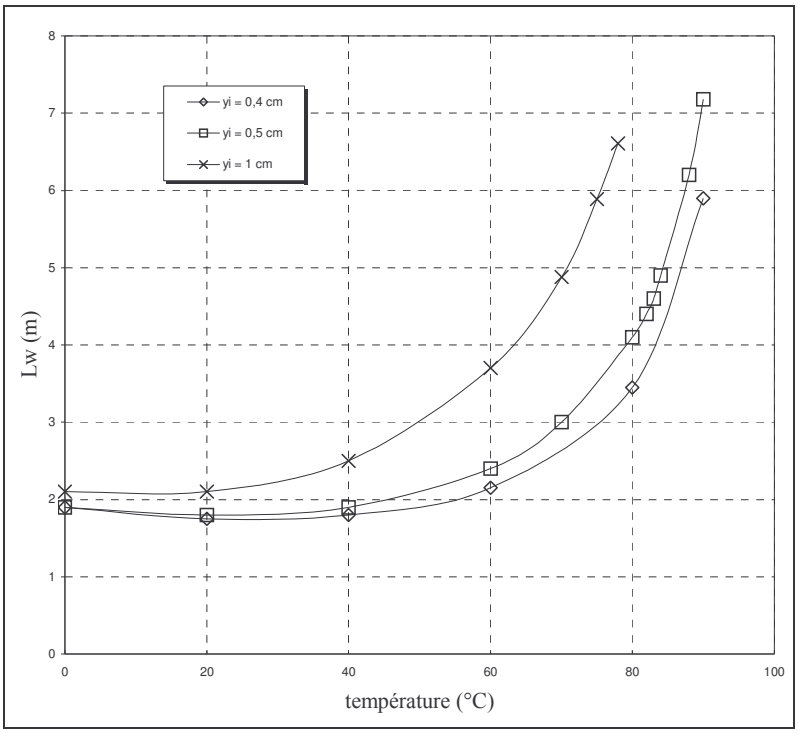


Figure 44. L_w en fonction de l'épaisseur d'eau.

3. Conclusion

Les résultats obtenus avec ce modèle doivent être interprétés avec prudence. Cependant, on s'attend à ce que la longueur ainsi déterminée soit suffisante à défaut d'être nécessaire. En effet, le saturateur n'est en réalité pas une simple portion de tube linéaire. Pour des raisons techniques, le trajet de l'air se présente par exemple sous forme de solénoïde. De fait, l'écoulement sera très probablement turbulent favorisant ainsi les échanges thermiques et la diffusion de la vapeur d'eau. Le choix d'un modèle 2D simplifie la résolution et signifie un saturateur infini dans la direction perpendiculaire au plan (xOy). Dans un modèle 3D, la largeur du saturateur serait finie et la température du thermostat (bain) serait imposée aux parois en apportant un flux de chaleur inexistant dans le modèle 2D. Par conséquent, le modèle en deux dimensions surestime L_w.

Ce travail permet de confirmer que l'air va se saturer "rapidement" au départ mais que les derniers centièmes sur la température de rosée sont difficiles à obtenir. Cela suggère un dispositif de saturation en deux parties : un présaturateur et un saturateur. Le présaturateur aura pour rôle d'apporter beaucoup de vapeur d'eau à l'air sec dans un trajet le plus court possible, permettant d'atteindre la température de rosée visée à au moins 0,5 °C près. Le présaturateur constitue de plus un réservoir d'eau évitant le remplissage trop fréquent du saturateur. Le saturateur sert uniquement à finaliser la saturation, générant une température de rosée stable et reproductible. La hauteur d'eau dans celui-ci doit être faible.

Chapitre III

Estimation des incertitudes

1. Notions de probabilité

Le calcul des probabilités a pour objet de prédire les phénomènes dont on ne peut pas prévoir le comportement de façon certaine. Dans le cas d'un mesurage, le caractère aléatoire du mesurande[11] est dû à divers phénomènes physiques qui le rendent non répétable et à sa définition plus ou moins précise.

Il faut donc avant tout s'assurer que l'on a défini son mesurande de façon suffisamment claire. Par exemple, souhaitant connaître la longueur d'un barreau métallique de section cylindrique, on définit le mesurande ainsi :

« Longueur bout à bout du barreau. »

Il y a de grandes chances pour que les divers mesurages effectués du barreau soient soumis à une dispersion plutôt élevée pour peu qu'ils soient effectués avec un appareil suffisamment performant. Pour une grande part, c'est la définition du mesurande qui contient ici de façon intrinsèque cette dispersion. Il est dans ce cas vain de déployer des moyens technologiques démesurés pour s'accorder sur sa longueur. On peut plutôt se demander si les deux extrémités du barreau sont bien parallèles. On sait aussi que la dilatation des matériaux dépend de la température. On pourrait même imaginer que la pesanteur ait une influence sur la longueur du barreau selon que l'on effectue le mesurage barreau positionné verticalement ou horizontalement. Tout cela nous dit clairement que la définition du mesurande donnée plus haut nécessite d'être précisée. La nouvelle définition pourrait par exemple être :

« Moyenne de 10 mesurages de la longueur bout à bout du barreau, à une température ambiante de 20 °C et positionné horizontalement. »

Cependant, il faut bien se limiter dans la définition du mesurande si l'on souhaite qu'il reste accessible, laissant ainsi une petite partie d'incertitude sur ce qui est mesuré. De plus, les limitations technologiques et les lois de la physique sont telles qu'il est impossible d'obtenir exactement le même résultat pour différents mesurages. Il faut alors se contenter d'estimer ces incertitudes, c'est le travail du métrologue. L'estimation des ces incertitudes et la quantification de leur influence sur les résultats d'un mesurage nécessite quelques notions de base en probabilités et statistiques.

1.1. Variable aléatoire

Sans entrer dans les détails de la définition mathématique d'une variable aléatoire, considérons l'ensemble des événements possibles Ω. Notons ω un évènement élémentaire appartenant à Ω. Une variable aléatoire X est une application ayant la propriété suivante :

$$\omega \in \Omega \rightarrow X(\omega) \in \mathbf{K}, \tag{94}$$

où $\mathbf{K}$ peut être $\mathbf{N}$, $\mathbf{R}$, $\mathbf{N}^n$, $\mathbf{R}^n$, ou un sous-ensemble de ceux-ci.

exemple

Pour un tirage à pile ou face.

$\Omega = \{pile, face\}$

On définit la variable aléatoire suivante : $\omega \in \Omega \rightarrow X(\omega) \in \{0,1\}$

où $X(pile) = 0$ et $X(face) = 1$.

[11] Grandeur particulière soumise à mesurage [Vim94].

Pour notre part, nous nous limiterons aux variables aléatoires dites continues où $\mathbf{K} = \mathbf{R}$.

1.2. Fonction de répartition

La fonction de répartition $F(x)$ d'une variable aléatoire X est définie par :

$$F(x) \equiv P(X \leq x). \tag{95}$$

La fonction de répartition donne donc la probabilité pour la variable aléatoire X de prendre une valeur inférieure ou égale à x. On notera que $F(x)$ est une fonction monotone croissante et :

$$\lim_{x \to -\infty} F(x) = 0, \tag{96}$$

$$\lim_{x \to \infty} F(x) = 1, \tag{97}$$

$$P(X =]a,b]) = F(b) - F(a). \tag{98}$$

La fonction de répartition d'une variable aléatoire est représentative de la loi de probabilité à laquelle elle obéit.

Attention, $P(X = a) = 0$ pour une variable aléatoire continue malgré que l'événement $X = a$ soit un résultat possible de l'expérience !

1.3. Densité de probabilité

Soit une variable dont la fonction de répartition $F(x)$ est dérivable par morceaux, sa densité de probabilité est définie par :

$$f(x) \equiv F'(x). \tag{99}$$

Les propriétés importantes de la densité de probabilité sont les suivantes :

$$\forall x,\ f(x) \geq 0, \tag{100}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x) \cdot dx = 1, \tag{101}$$

$$P(X =]a,b]) = \int_a^b f(x) \cdot dx. \tag{102}$$

1.4. Espérance mathématique et variance

Soit une variable aléatoire X de densité de probabilité f, on définit son espérance mathématique $E[X]$ par :

$$E[X] \equiv \int_{\mathbf{R}} x \cdot f(x) \cdot dx \,. \tag{103}$$

Cette définition correspond à la notion intuitive de moyenne. Dans le cas par exemple d'une distribution de masses, l'espérance mathématique correspond au centre de gravité.

On définit par ailleurs le moment d'ordre k d'une variable aléatoire par :

$$E[X^k] \equiv \int_{\mathbf{R}} x^k \cdot f(x) \cdot dx \,, \tag{104}$$

et son moment centré d'ordre k par :

$$E[(X - E[X])^k] \equiv \int_{\mathbf{R}} (x - E[X])^k \cdot f(x) \cdot dx \,. \tag{105}$$

Le moment centré d'ordre 1 est donc nul et on note $V[X]$ le moment centré d'ordre 2 de la variable aléatoire X. La racine carré de $V[X]$ est appelée écart-type et souvent noté σ.

On dira d'une variable aléatoire qu'elle est centrée si son espérance mathématique est nulle et qu'elle est réduite si sa variance vaut 1.

On forme la variable aléatoire Y centrée et réduite à partir de n'importe quelle variable aléatoire X de la façon suivante :

$$Y = \frac{X - E[X]}{\sqrt{V[X]}} \,. \tag{106}$$

1.5. Indépendance

On dira que deux variables aléatoires X et Y sont indépendantes si :

$$\forall x, y,\ P(X = x, Y = y) = P(X = x) \cdot P(Y = y), \tag{107}$$

Ce qui signifie qu'il faut :

$$f(x, y) = f(x) \cdot f(y) \,. \tag{108}$$

On appelle covariance le moment mixte centré d'ordre 2 :

$$Cov[X, Y] \equiv E[(X - E[X]) \cdot (Y - E[Y])] = E[X \cdot Y] - E[X] \cdot E[Y], \tag{109}$$

et dans le cas où $Y = X$ on a $Cov[X, Y] = V[X]$.

On définit le coefficient de corrélation des variables X et Y par :

$$\rho \equiv \frac{Cov[X, Y]}{\sqrt{V[X] \cdot V[Y]}} \,, \tag{110}$$

avec $-1 \le \rho \le 1$. Le coefficient de corrélation est un indicateur de l'intensité de la relation linéaire entre les deux variables. Si $|\rho| = 1$ alors il existe une relation du type $Y = a \cdot X + b$.

Si les variables aléatoires X et Y sont indépendantes, alors leurs densités de probabilité se factorisent et il est donc évident que $Cov[X,Y]=\rho=0$. Attention, la réciproque est fausse excepté si X et Y suivent des lois normales !

1.6. Exemples de lois de probabilité

1.6.1. Loi uniforme

C'est la distribution la plus simple, la densité est une constante sur un intervalle fini. Soit X la variable aléatoire équidistribuée sur l'intervalle $[a,b]$, on aura :

$$f(x)=\frac{1}{b-a}, \quad si\ x\in[a,b],$$

$$f(x)=0, \quad si\ x\notin[a,b].$$

De plus, $E(X)=\frac{a+b}{2}$ et $V[X]=\frac{(b-a)^2}{12}$. On notera X suit une loi uniforme d'intervalle $[a,b]$ de la manière suivante :

$$X\rightarrow\mathcal{U}(a,b).$$

1.6.2. Loi normale

La loi normale autrement appelée loi de Laplace-Gauss est d'une importance capitale en raison du théorème de la limite centrale (cf. Figure 45).

Soit une variable aléatoire X suivant une loi normale, d'espérance mathématique μ et de variance σ. Sa densité de probabilité est donnée par l'expression :

$$f(x)=\frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}}\cdot e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}}.$$

On notera X suit une loi normale d'éspérance mathématique μ et de variance σ^2 de la manière suivante :

$$X\rightarrow\mathcal{N}(\mu,\sigma^2).$$

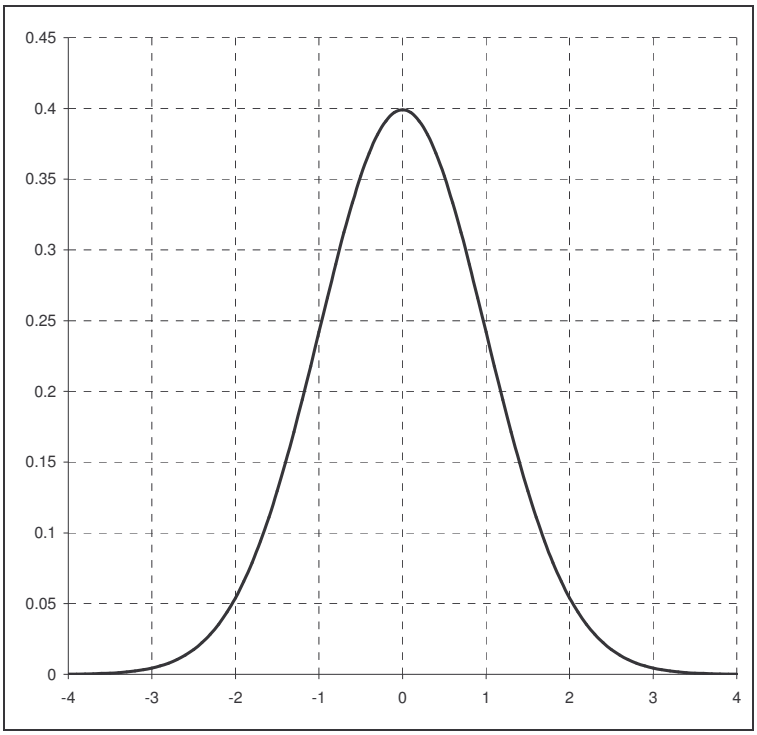


Figure 45. Loi normale centrée et réduite.

1.7. Théorème central limite (T.C.L.)

Parfois appelé théorème de la limite centrale, son nom est issu de l'anglais *central limit theorem.* Ce théorème fondamental de la théorie des probabilités énonce une propriété découverte par Gauss. Il permet de donner la précision de l'approximation de l'espérance mathématique par la moyenne empirique. A l'origine du TCL, le théorème de De Moivre-Laplace qui s'applique à des variables aléatoires distribuées selon des lois binomiales. Au fil des siècles, la formulation du théorème a évoluée et des démonstrations de plus en plus rigoureuses en ont été faites. On doit à Lindeberg, l'extension du théorème pour des lois de distributions quelconques.

1.7.1. Convergence en loi

La suite de variables aléatoires $(X_n)_{n\in\mathbf{N}}$ converge en loi vers la variable aléatoire X si :

$$\lim_{n\to\infty} F_n(x) = F(x), \tag{111}$$

D'autres conditions nécessaires et suffisantes peuvent être données pour traduite la convergence en loi d'une variable aléatoire. Dans un souci de simplification nous en resterons à la condition sur la fonction de répartition qui dans le cas d'une variable aléatoire continue est équivalente à :

$$\lim_{n\to\infty} f_n(x) = f(x). \tag{112}$$

On note $(X_n)_{n\in\mathbf{N}}$ converge en loi vers X de la manière suivante :

$$X_n \xrightarrow{\mathcal{L}} X\,. \tag{113}$$

1.7.2. TCL

Soit $(X_n)_{n\in\mathbf{N}}$ une suite de variables aléatoires indépendantes et identiquement distribuées. On note :

$$S_n = \sum_{i=1}^{n} X_i \,, \tag{114}$$

on a alors :

$$Z_n = \frac{S_n - E[S_n]}{\sqrt{V[S_n]}} \xrightarrow{\mathcal{L}} \mathcal{N}(0,1). \tag{115}$$

1.7.3. Condition de Lindeberg

Soit $\{X_i\}$ un ensemble de variables aléatoires indépendantes centrées de variances σ_i et de fonctions de répartition $F_i(x)$. La variance de S_n définie comme précédemment étant :

$$s_n^{\ 2} = \sum_{i=1}^{n} \sigma_i^{\ 2} \,. \tag{116}$$

Si la condition suivante est remplie :

$$\forall \varepsilon > 0, \quad \lim_{n\to\infty} \frac{1}{s_n^{\ 2}} \sum_{i=1}^{n} \int_{|x|\geq \varepsilon \cdot s_n} x^2 dF_i = 0 \,, \tag{117}$$

alors :

$$W_n = \frac{S_n}{s_n} \xrightarrow{\mathcal{L}} \mathcal{N}(0,1). \tag{118}$$

La condition de Lindeberg garantit que les σ_i sont petits devant s_n. Autrement dit, une variable aléatoire résultante de la somme de multiples "petits" phénomènes aléatoires aura une distribution proche d'une loi normale. C'est avec cette interprétation que sera ici utilisé ce théorème. Il justifie que la loi normale soit très souvent employée comme modèle.

1.8. Loi de propagation des incertitudes [Gum99]

La loi de propagation des incertitudes permet de calculer une approximation de la variance d'une variable aléatoire donnée en fonction de la variance des variables aléatoires dont elle dépend. Cette loi est le fondement du calcul d'incertitude en métrologie.

Soit une variable aléatoire Y exprimée en fonction d'un ensemble de variables aléatoires $\{X_i\}$. On notera $\overrightarrow{X} = (X_1,\ldots,X_i,\ldots,X_n)$ et $E\left[\overrightarrow{X}\right] = \overrightarrow{\mu}$. On écrit donc :

$$Y = f(X_1,\ldots,X_i,\ldots,X_n), \tag{119}$$

alors (cf. annexe L) :

$$V[Y] \cong \sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n} \frac{\partial f}{\partial X_i} \cdot \frac{\partial f}{\partial X_j}\bigg|_{\vec{X}=\vec{\mu}} \cdot Cov[X_i, X_j]. \tag{120}$$

2. Notions de statistiques

Les statistiques sont les outils permettant de synthétiser les données et d'exploiter l'information contenue dans celles-ci. Ils permettent de résoudre les problèmes d'estimation de paramètres et de quantifier l'incertitude sur les valeurs calculées. Les statistiques permettent aussi de résoudre les problèmes de test, consistants à valider ou rejeter une hypothèse tout en estimant la probabilité de donner une réponse erronée. Dans notre cas, nous les utiliserons dans le cadre des problèmes d'estimation avec pour objectif l'estimation des incertitudes associées au résultat d'un mesurage.

2.1. Estimation

L'estimation consiste donc à calculer une valeur pour un (des) paramètre(s) d'une distribution à partir d'un échantillon de réalisations d'une variable aléatoire. La probabilité que l'estimation tombe sur la valeur réelle du paramètre est nulle. C'est pourquoi il faut y associer un intervalle ayant une probabilité élevée de contenir la valeur réelle du paramètre. L'intervalle déterminé est aléatoire puisqu'il dépend des réalisations en notre possession.

2.1.1. Estimateur

Soit une variable aléatoire X de densité de probabilité $f(x,\eta)$ où η est le paramètre que l'on cherche à estimer. Considérons un n-échantillon de la variable X, c'est-à-dire un ensemble $\{X_1,\ldots,X_n\}$ de variables aléatoires indépendantes ayant la même distribution que X.

Une fonction dépendant d'un n-échantillon est appelée "statistique". Une statistique est donc une variable aléatoire.

Une statistique dont la loi de distribution dépend de η est appelée "estimateur".

Un estimateur T est dit "sans biais" si et seulement si son espérance mathématique est égale à η. Dans le cas où $E[T] = \eta + b$, on dit alors que T est "biaisé" et son biais est égal à b.

2.1.2. Intervalle de confiance

On appelle intervalle de confiance de niveau de confiance γ, un intervalle $[a,b]$ tel que :

$$P(\eta \in [a,b]) = \gamma, \tag{121}$$

a et b sont des réalisations de variables aléatoires pour une série d'expériences données car sont déterminés à l'aide d'estimateurs. Un intervalle de confiance est donc un intervalle aléatoire !

2.1.3. Exemples d'estimateurs

Soit $\{X_1,\ldots,X_n\}$ un n-échantillon de la variable aléatoire X, avec $E(X) = \mu$ et $V[X] = \sigma^2$. Un estimateur très utilisé de l'espérance mathématique est la moyenne empirique notée $\overline{X}$:

$$\overline{X} = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} X_i, \tag{122}$$

on peut vérifier que $E\left(\overline{X}\right)=\mu$ et $V\left[\overline{X}\right]=\dfrac{\sigma^2}{n}$.

Un estimateur très utilisé de la variance est la variance empirique notée s^2 :

$$s^2=\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}\left(x_i-\overline{x}\right)^2, \tag{123}$$

on peut vérifier que $E\left(s^2\right)=\dfrac{n-1}{n}\cdot\sigma^2$, s^2 est donc un estimateur biaisé. On utilise donc plutôt la définition suivante de s^2 :

$$s^2=\frac{1}{n-1}\sum_{i=1}^{n}\left(x_i-\overline{x}\right)^2, \tag{124}$$

où l'on a bien $E\left(s^2\right)=\sigma^2$.

2.2. Vocabulaire

2.2.1. Incertitude-type

En métrologie, c'est l'incertitude du résultat d'un mesurage exprimée sous la forme d'un écart-type [Gum99]. Soit le mesurande X, on notera $u(X)$ l'incertitude-type.

2.2.2. Evaluation de Type A

On dira d'une incertitude-type qu'elle est de Type A si elle a été évaluée par l'analyse statistique de séries d'observations [Gum99].

2.2.3. Evaluation de Type B

On dira d'une incertitude-type qu'elle est de Type B si elle a été évaluée par des moyens autres que l'analyse statistique de séries d'observations [Gum99].

2.2.4. Incertitude-type composée

C'est l'incertitude-type du résultat d'un mesurage qui dépend de la valeur d'autres grandeurs. C'est l'incertitude estimée par la loi de propagation des incertitudes [Gum99]. Cependant, on étendra cette expression à l'incertitude résultante d'une estimation autre qu'en utilisant la loi de propagation des variances (propagation des distributions par exemple). Soit le mesurande X, on notera $u_c(X)$ l'incertitude-type composée.

2.2.5. Incertitude élargie

C'est la grandeur définissant un intervalle, autour du résultat d'un mesurage, dont on puisse s'attendre à ce qu'il comprenne une fraction élevée de la distribution des valeurs qui pourraient être attribuées raisonnablement au mesurande [Gum99]. Ce n'est autre que ce que l'on a définit au § 2.1.2 comme l'intervalle de confiance. La fraction de la distribution est donc le niveau de confiance. Soit le mesurande X, on notera $U(X)$ l'incertitude élargie.

2.2.6. Facteur d'élargissement

C'est le coefficient appliqué à l'incertitude-type composée pour obtenir l'incertitude élargie [Gum99].

3. Estimation de l'incertitude-type composée

L'objectif de cette partie est d'estimer l'incertitude sur la température de rosée de l'air en sortie du générateur de type 1-température. Cette composante peut ensuite être utilisée pour estimer l'incertitude sur la correction déterminée lors de l'étalonnage d'un instrument.

3.1. Modèle

Le schéma de principe du prototype de générateur d'air humide réalisé dans le cadre de cette étude est donné Figure 46. Ce générateur est de type 1-température ouvert, nous rappelons l'équation (30) qui permet de calculer la température de rosée de référence au niveau de l'hygromètre :

$$e'_w(T_d, p) = e'_w(T_s, p_s) \cdot \frac{p}{p_s},$$

que l'on peut expliciter en écrivant :

$$e_w(T_d) \cdot f_w(T_d, p_s + \Delta p) = e_w(T_s) \cdot f_w(T_s, p_s) \cdot \left(1 + \frac{\Delta p}{p_s}\right), \qquad (125)$$

où Δp représente la diminution de pression entre le saturateur et l'hygromètre. Les paramètres T_s, p_s et Δp sont représentés par des variables aléatoires notées identiquement afin de simplifier l'écriture. Ces variables aléatoires sont considérées indépendantes et les covariances sont donc nulles. C'est à dire qu'elles n'ont pas de composante aléatoire en commun.

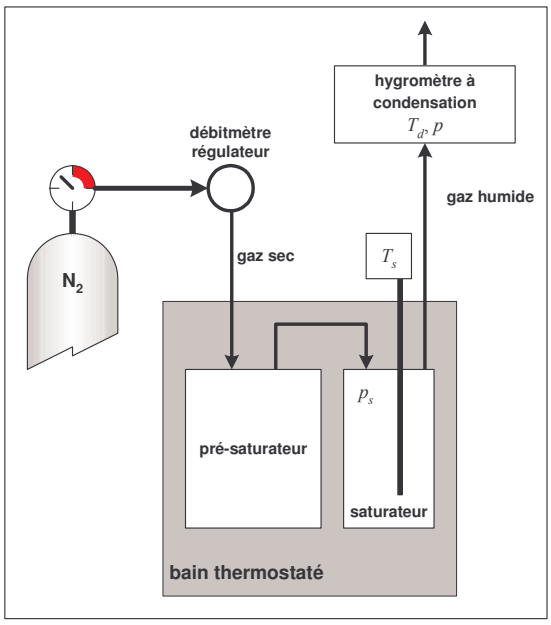


Figure 46. Schéma du générateur d'air humide 1-température ouvert.

3.2. Estimation des incertitudes-types

Afin de pouvoir calculer l'incertitude sur la température de rosée de référence, il est nécessaire en premier lieu d'estimer l'incertitude sur chacune des variables T_s, p_s et Δp. Il ne faut pas oublier non plus que les relations permettant de calculer e_w et f_w sont associées à une incertitude. C'est à dire que la valeur calculée de la pression de vapeur saturante en phase pure ou du facteur d'augmentation est incertaine du fait que ces expressions sont des fonctions ajustées sur des données expérimentales.

3.2.1. Incertitude-type sur la température dans le saturateur

Le modèle est le suivant :

$$T_s = \overline{T} + C_j + C_d + C_h, \tag{126}$$

où $\overline{T}$ est la moyenne empirique calculée sur des valeurs de la température dans le saturateur relevées toutes les 10 secondes pendant 30 minutes ;

C_j est la correction de justesse déterminée lors de l'étalonnage de la chaîne de mesure de température ;

C_d est la correction de dérive de la chaîne ;

C_h est la correction d'homogénéité.

On applique la loi de propagation des incertitudes :

$$u^2(T_s) = u^2(\overline{T}) + u^2(C_j) + u^2(C_d) + u^2(C_h). \tag{127}$$

Dans notre cas, $\overline{T}$ est la moyenne empirique réalisée sur un échantillon de valeurs relevées toutes les 10 secondes pendant 30 minutes. On détermine $u^2(\overline{T})$ en calculant la variance empirique de l'échantillon.

La correction C_j est déterminée lors de l'étalonnage de la chaîne de mesure. $u(C_j)$ tient compte de la résolution de la chaîne, de sa répétabilité et des moyens d'étalonnage

La correction C_d est la dérive à long terme de la chaîne. C_d est nulle et son incertitude-type est déterminée par l'écart maximal des corrections obtenues entre deux étalonnages divisé par $\sqrt{3}$ en supposant une distribution uniforme (l'écart est ici considéré comme la demi étendu de la distribution). Dans notre cas, nous n'avons pas les données nécessaire pour effectuer ce calcul. Nous supposerons alors que $u(C_d) = u(C_j)$. Il faut savoir que nous utilisons une sonde PT 25 Ω de marque Rosemount dont la résistance à 0 °C est régulièrement vérifiée à l'aide d'un point triple de l'eau. Dans ces conditions, $u(C_d)$ est généralement inférieure à 2 mK. Cette composante est donc largement surestimée.

La correction C_h doit tenir compte du fait que la température n'est pas homogène dans le bain. C_h est choisit nulle et l'estimation de son incertitude-type dépend de la conception du générateur d'air humide et de la façon dont est effectuée la mesure. Dans notre cas, l'air sort du saturateur et est transporté à travers le bain dans un tube d'inox (cf. Figure 47). L'homogénéité du bain et l'écart de température entre l'air et le bain sont autant de sources d'incertitude sur la température de rosée. Nous optons pour la solution suivante : Une sonde pour mesurer la température du bain et une autre pour mesurer la température de l'air humide dans le saturateur. Idéalement les deux sondes devraient être identiques. On écrit alors :

$$C_h = C_{\Delta T} + C_b, \tag{128}$$

et par conséquent :

$$u^2(C_h) = u^2(C_{\Delta T}) + u^2(C_b), \tag{129}$$

où $C_{\Delta T}$ est la correction tenant compte de l'écart ΔT entre la température du bain et celle de l'air ;

C_b est la correction tenant compte de l'homogénéité du bain.

On détermine $u(C_{\Delta T})$ en supposant que la température de rosée est comprise entre la température de l'air humide dans le saturateur et celle du bain. On suppose qu'elle est distribuée selon une loi uniforme :

$$u(C_{\Delta T}) = \frac{\max\limits_T |\Delta T|}{2 \cdot \sqrt{3}}.$$

On détermine $u(C_b)$ par la caractérisation du bain. Notre bain a été caractérisé avec deux sondes PT 25 Ω positionnées de façon diamétralement opposée et en mesurant le rapport des résistances avec un pont de mesure. On en déduit une composante d'incertitude qui représente l'homogénéité.

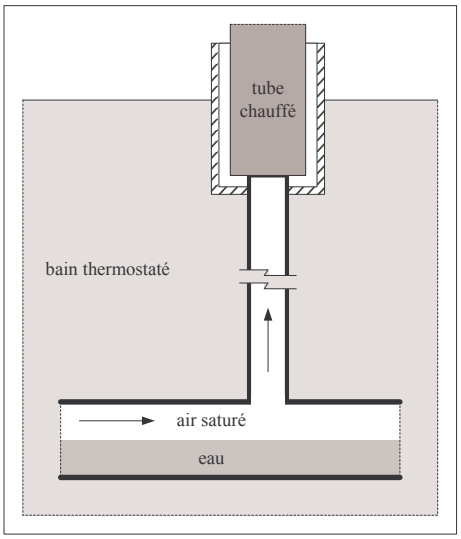


Figure 47. Schéma de la sortie du saturateur.

Les valeurs des différentes composantes ainsi que l'incertitude-type sur la température T_s sont données dans le Tableau 2.

source d'incertitude	type	loi	étendue	*u*
Répétabilité sur 30 minutes	A	-	-	3,1 mK
Etalonnage de la chaîne de mesure	B	Normale	-	4,0 mK
Dérive de la chaîne de mesure	-	-	-	4,0 mK
Ecart de température entre le bain et l'air	B	Uniforme	Différence de température entre le bain et l'air	5,8 mK
Homogénéité du bain	A	-	-	1,7 mK
$u(T_S)$				8,9 mK

Tableau 2. Incertitude-type sur la température T_s.

3.2.2. Incertitude-type sur la pression dans le saturateur

Le modèle est le suivant :

$$p_s = \overline{p} + C_j + C_d + C_T, \tag{130}$$

où $\overline{p}$ est la moyenne empirique calculée sur des valeurs de la pression dans le saturateur relevées toutes les 10 secondes pendant 30 minutes ;

C_j est la correction de justesse ;

C_d est la correction de dérive de la chaîne ;

C_T est la correction de température.

On applique la loi de propagation des incertitudes :

$$u^2(p_s) = u^2(\overline{p}) + u^2(C_j) + u^2(C_d) + u^2(C_T). \tag{131}$$

Dans notre cas, $\overline{p}$ est la moyenne empirique réalisée sur un échantillon de valeurs relevées toutes les 10 secondes pendant 30 minutes. On détermine $u^2(\overline{p})$ en calculant la variance empirique de l'échantillon.

La correction C_j est déterminée lors de l'étalonnage de la chaîne de mesure de pression. $u(C_j)$ tient compte de la résolution du manomètre numérique, de la répétabilité de mesure l'incertitude de l'étalon.

La correction C_d est déterminée par comparaison des résultats obtenues entre deux étalonnages.

Les capteurs de pression sont sensibles à la température. La chaîne de mesure a été étalonnée à 20 °C et une utilisation à une température différente implique l'application d'une correction à la valeur mesurée. C_T tient compte de l'écart de température entre la chaîne de mesure et sa température à l'étalonnage. Le générateur d'air humide est mis en place dans un laboratoire climatisé à la température de 23 °C ±1 °C alors que l'étalonnage se fait à 20 °C ±1 °C. La correction de température est donc considérée nulle et l'incertitude sur cette correction est celle prise en compte lors de l'étalonnage.

Les valeurs des différentes composantes ainsi que l'incertitude-type sur la pression p_s sont données dans le Tableau 3.

source d'incertitude	type	loi	étendue	u
Répétabilité sur 5 minutes	A	-	-	1,0 hPa
Etalonnage de la chaîne de mesure	B	Normale	-	0,031 hPa
Dérive de la chaîne de mesure	B	Uniforme	Maximum de l'écart des corrections entre deux étalonnages	0,012 hPa
$u(p_S)$				1,0 hPa

Tableau 3. Incertitude-type sur la pression p_s.

3.2.3. Incertitude-type sur les pertes de charge

N'ayant pas à disposition un capteur différentiel de pression, Δp est déterminé par la différence entre la pression dans le saturateur et la pression atmosphérique. La série de mesure est réalisée sans hygromètre, il est supposé que Δp est inchangé lorsque l'on raccorde un hygromètre.

Le modèle est donc le suivant :

$$\Delta p = \overline{p_{atm} - p_s} + C_j^{atm} + C_d^{atm} - C_j^s - C_d^s, \tag{132}$$

où $\overline{p_{atm} - p_s}$ est la moyenne empirique calculée sur des valeurs de la différence entre la pression atmosphérique et la pression dans le saturateur relevées toutes les 10 secondes pendant 5 minutes ;

C_j^{atm} et C_j^s sont les corrections de justesse ;

C_d^{atm} et C_d^s sont les corrections de dérive ;

On applique la loi de propagation des incertitudes :

$$u^2(\Delta p) = u^2\left(\overline{p_{atm} - p_s}\right) + u^2\left(C_j^{atm}\right) + u^2\left(C_j^s\right) + u^2\left(C_d^{atm}\right) + u^2\left(C_d^s\right). \tag{133}$$

Les valeurs des différentes composantes ainsi que l'incertitude-type sur Δp sont données dans le Tableau 4.

L'endroit où la mesure de la pression dans le saturateur est effectuée est choisi arbitrairement. Cette mesure se fait en sortie de saturateur mais rien ne permet de garantir que la température de rosée n'est pas perturbée après la mesure de la pression. L'incertitude qui en découle sur la mesure des pertes de pression n'a pas été pris en compte.

source d'incertitude	type	loi	étendue	u
Répétabilité sur 5 minutes	A	-	-	0,1 hPa
Etalonnage de la chaîne de mesure de p_{atm}	B	Normale	-	0,031 hPa
Etalonnage de la chaîne de mesure de p_s	B	Normale	-	0,031 hPa
Dérive de la chaîne de mesure de p_{atm}	B	Uniforme	Maximum de l'écart des corrections entre deux étalonnages	0,028 hPa
Dérive de la chaîne de mesure de p_s	B	Uniforme	Maximum de l'écart des corrections entre deux étalonnages	0,012 hPa
$u(\Delta p)$				0,12 hPa

Tableau 4. Incertitude-type sur les pertes de charge Δp.

3.2.4. Incertitude-type sur le facteur d'augmentation

L'expression utilisée pour le facteur d'augmentation est celle recommandée par la norme NF X 15-110. L'incertitude-type sur le facteur d'augmentation calculé avec la relation donnée dans [Son90] par Sonntag vaut ±0,00005. On notera $u\left(f_w^{cal}\right)$ cette incertitude-type.

3.2.5. Incertitude-type sur la pression de vapeur saturante en phase pure

L'expression utilisée pour la pression de vapeur saturante en phase pure est celle recommandée par la norme NF X 15-110. L'incertitude-type sur la pression de vapeur saturante en phase pure donnée dans [Son90] par Sonntag est de 0,005 %.

Nous effectuons une estimation de cette incertitude-type dont le résultat figure dans le Tableau 5. Dans ce tableau, e_w^{cal} est la valeur de e_w calculée par Sonntag dans l'EIPT-68. La colonne e_w^{exp} donne les valeurs de e_w mesurée au point triple par Guildner, Johnson et Jones puis celle entre 25 °C et 100 °C mesurées par Stimson. La colonne résidus donne l'écart entre les valeurs calculées et les valeurs mesurées. La colonne $u\left(e_w^{exp}\right)$ donne les incertitudes-types estimées par les expérimentateurs. Considérons que les résidus représentent les étendues de valeurs possibles pour e_w puis supposons une loi uniforme. Nous calculons $u_c\left(e_w^{cal}\right)$ ainsi :

$$u_c\left(e_w^{cal}\right)=\left(\frac{résidu}{2\cdot\sqrt{3}}\right)^2+u^2\left(e_w^{exp}\right). \tag{134}$$

$u_c\left(e_w^{cal}\right)$ est exprimée en pourcentage de e_w^{cal} dans la dernière colonne. Il est considéré que l'incertitude induite par le passage de l'EIPT-68 à l'EIT-90 est négligeable. On observe donc une incertitude-type relative maximale à 25 °C qui vaut 0,0046 %. Cette estimation est en accord avec les 0,005 % donnés par Sonntag.

t_{68} (°C)	e_w^{cal} (Pa)	e_w^{exp} (Pa)	résidus (Pa)	$u\left(e_w^{exp}\right)$ (Pa)	$u_c\left(e_w^{cal}\right)$ (Pa)	$u_c\left(e_w^{cal}\right)$ (%)
0,01	611,6570	611,6570	0	0,0040	0,0040	0,00066
25	3 168,74	3 168,60	0,14	0,14	0,15	0,0046
40	7 381,27	7 381,34	-0,07	0,15	0,16	0,0021
50	12 344,78	12 344,65	0,13	0,18	0,19	0,0015
60	19 933,09	19 933,05	0,04	0,16	0,17	0,00081
70	31 177,32	31 177,00	0,32	0,22	0,24	0,00077
80	47 374,85	47 375,20	0,35	0,52	0,53	0,0012
100	101 324,99	101 325,00	0,01	1,59	1,60	0,0016

Tableau 5. Incertitude-type sur la pression de vapeur saturante en phase pure.

3.3. Incertitude-type composée sur la température de rosée

Maintenant que les incertitudes-types de chacun des paramètres sont connues, il est possible de calculer l'incertitude-type composée sur la température de rosée de référence. Il a été choisi d'effectuer ce calcul par deux méthodes différentes. Dans le cas du calcul de l'incertitude-type sur l'humidité relative générée dans une chambre d'essai, le calcul est plus simple et ne sera pas effectué ici [Car04].

3.3.1. Loi de propagation des variances

La première méthode, décrite dans la norme NF ENV 13005 [Gum99] et que nous venons d'appliquer pour le calcul des incertitudes-types, consiste à appliquer la loi de propagation des incertitudes à la relation (125). La difficulté réside ici dans le fait que la température de rosée de référence est donnée implicitement et que la relation n'est pas inversible analytiquement. De plus il faut traiter e_w et f_w comme des paramètres à part entière du fait qu'il y a une incertitude sur leur détermination. Pour résoudre ce problème, il est par exemple possible de linéariser la relation [Och02] ou encore d'écrire les relations suivantes [Cha02] :

On note $e_w(T_s) \equiv e_s$;

$e_w(T_d) \equiv e_d$;

$f_w(T_s, p_s) \equiv f_s$;

$f_w(T_d, p_s + \Delta p) \equiv f_d$.

$$u_c^2(e_d) = \left(\frac{\partial e_d}{\partial e_s}\right)^2 u^2(e_s) + \left(\frac{\partial e_d}{\partial f_s}\right)^2 u^2(f_s) + \left(\frac{\partial e_d}{\partial f_d}\right)^2 u^2(f_d) + \left(\frac{\partial e_d}{\partial \Delta p}\right)^2 u^2(\Delta p) + \left(\frac{\partial e_d}{\partial p_s}\right)^2 u^2(p_s) \tag{135}$$

on divise par ${e_d}^2$:

$$\frac{u_c^2(e_d)}{{e_d}^2} = \frac{u^2(e_s)}{{e_s}^2} + \frac{u^2(f_s)}{{f_s}^2} + \frac{u^2(f_d)}{{f_d}^2} + \frac{u^2(\Delta p)}{(p_s + \Delta p)^2} + \frac{\Delta p^2}{{p_s}^2 \cdot (p_s + \Delta p)^2} \cdot u^2(p_s) \tag{136}$$

D'autre part on a :

$$u_c^2\left(e_w\left(T_d^{réf}\right)\right)=\left(\frac{\partial e_w}{\partial T}\right)^2_{T_d^{réf}} u^2\left(T_d^{réf}\right). \tag{137}$$

On en déduit l'expression pour l'incertitude-type composée sur la température de rosée de référence :

$$u_c\left(T_d^{\ ref}\right)=\left(\frac{1}{e_w}\frac{\partial e_w}{\partial T}\right)^{-1}_{T_d^{réf}}\cdot\left(\frac{u^2(e_s)}{e_s^{\ 2}}+\frac{u^2(f_s)}{f_s^{\ 2}}+\frac{u^2(f_d)}{f_d^{\ 2}}\right.$$
$$\left.+\frac{u^2(\Delta p)}{(p_s+\Delta p)^2}+u^2(p_s)\cdot\frac{\Delta p^2}{p_s^{\ 2}\cdot(p_s+\Delta p)^2}\right)^{1/2} \tag{138}$$

On remarque que l'incertitude-type composée sur la température de rosée de référence dépend entre autres de paramètres pris en $T_d^{réf}$. Il faut donc calculer $T_d^{réf}$ à partir de (125) avant de pouvoir calculer $u_c\left(T_d^{réf}\right)$. On utilisera les relations suivantes pour calculer les $u^2(e_w)$ et $u^2(f_w)$:

$$u^2(e_w)=\left(\frac{\partial e_w}{\partial T}\right)^2 u^2(T)+u_c^{\ 2}\left(e_w^{cal}\right), \tag{139}$$

$$u^2(f_w)=\left(\frac{\partial f_w}{\partial T}\right)^2 u^2(T)+\left(\frac{\partial f_w}{\partial p}\right)^2 u^2(p)+u_c^{\ 2}\left(f_w^{cal}\right). \tag{140}$$

Les termes de corrélation entre $e_w(T_s)$, $f_w(T_s, p_s)$, $f_w\left(T_d^{réf}, p_s+\Delta p\right)$, T_s, Δp, p_s n'ont pas été pris en compte. C'est pourquoi il a été décidé d'estimer $u_c\left(T_d^{réf}\right)$ par une deuxième méthode.

3.3.2. Propagation des distributions

Simulation Monte-Carlo

La simulation par la méthode de Monte-Carlo (faisant référence aux jeux de hasard du casino de la principauté) consiste à générer des nombres aléatoirement selon des distributions données. Cette méthode est très utilisée pour le calcul d'intégrales et la résolution d'équations différentielles. Dans notre cas elle permet de simuler la réalisation d'un n-échantillon de la variable aléatoire dont on cherche à estimer l'incertitude (cf. Figure 48). Les avantages de cette méthode sont les suivants [Cox01] :

- On obtient une estimation de la distribution de la variable de sortie. Il est possible à partir de l'échantillon de valeurs de calculer n'importe quelle statistique et notamment de déterminer un intervalle de confiance à 95 % sans effectuer d'hypothèse sur la forme de la distribution ou de calcul de facteur d'élargissement.
- La méthode est applicable à un grand nombre de modèles, qu'ils soient linéaires ou fortement non linéaires.
- Il n'est pas nécessaire de calculer les coefficients de sensibilité.

L'inconvénient principal de cette méthode réside dans la "difficulté" à trouver les générateurs de nombres aléatoires appropriés et de qualité. Les nombres aléatoires générés par les ordinateurs ne sont

en réalité pas rigoureusement aléatoires. L'ordinateur à partir d'un algorithme, et d'un nombre appelé "germe", génère une série de nombres statistiquement indépendants les uns des autres.

Un autre problème réside dans la quantité élevée de nombres qu'il faut générer pour des modèles compliqués. La quantité d'opérations à effectuer par la machine peut entraîner des temps de calcul au-delà du raisonnable. Cependant, les progrès techniques concernant la puissance de calcul des ordinateurs tend constamment à réduire ce défaut.

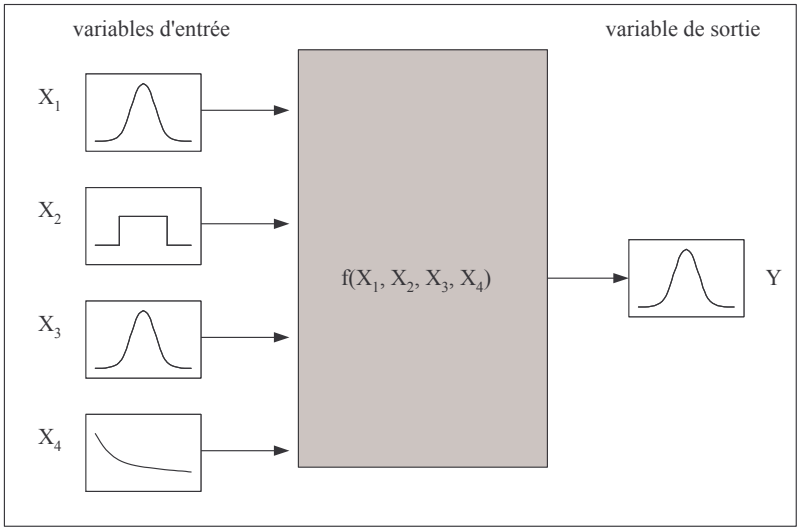


Figure 48. Schéma de principe de la propagation des distributions.

Description du calcul

Afin de générer des nombres pseudo-aléatoires distribués selon une loi $\mathcal{U}(0,1)$, qui soient peu inter-corrélés et dont la période soit suffisamment élevé nous utilisons l'algorithme de Hill-Wichmann (cf. Figure 49) recommandé dans [Cox04]. Sa période est de l'ordre de 6.10^{12}. On obtient des nombres distribués selon une loi $\mathcal{U}(a,b)$ en construisant la variable aléatoire V suivante :

$$V = (b-a)\cdot U + a\,, \tag{141}$$

avec $U \rightarrow \mathcal{U}(0,1)$.

Afin de générer des nombres pseudo-aléatoires distribués selon une loi $\mathcal{N}(0,1)$, nous utilisons l'algorithme de Box-Muller (cf. Figure 50). On obtient des nombres distribués selon une loi $\mathcal{N}(\mu,\sigma^2)$ en construisant la variable aléatoire X suivante :

$$X = \sigma \cdot Z + \mu\,, \tag{142}$$

avec $Z \rightarrow \mathcal{N}(0,1)$.

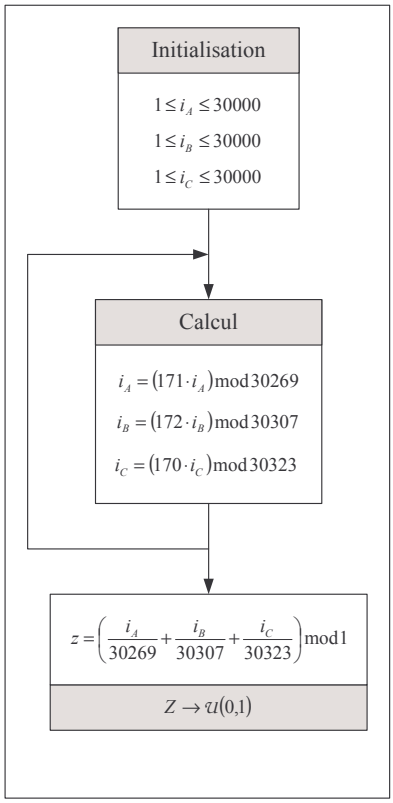


Figure 49. Algorithme de Hill-Wichmann.

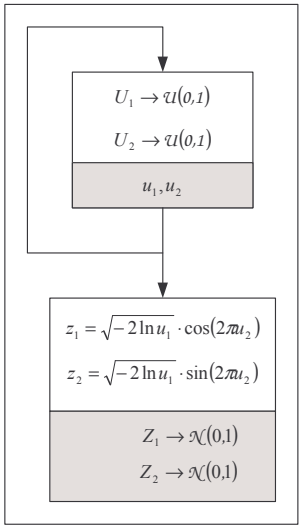


Figure 50. Algorithme de Box-Muller.

Il est maintenant possible de générer les variables d'entrée selon les lois désirées. On aura :

$$T_s \to \mathcal{N}\left(E(T_s), u^2(T_s)\right), \tag{143}$$

$$p_s \to \mathcal{N}\left(E(p_s), u^2(p_s)\right), \tag{144}$$

$$\Delta p \to \mathcal{N}\left(E(\Delta p), u^2(\Delta p)\right), \tag{145}$$

où l'on justifie le choix de lois normales par le théorème de la limite centrale.

Pour la pression de vapeur saturante en phase pure et le facteur d'augmentation on aura :

$$e_w \rightarrow \mathcal{U}\left(e_w - u\left(e_w^{cal}\right)\cdot\sqrt{3}, e_w + u\left(e_w^{cal}\right)\cdot\sqrt{3}\right), \tag{146}$$

$$f_w \rightarrow \mathcal{U}\left(f_w - u\left(f_w^{cal}\right)\cdot\sqrt{3}, f_w + u\left(f_w^{cal}\right)\cdot\sqrt{3}\right). \tag{147}$$

Le manque d'information sur les incertitudes associées à e_w et f_w nous a conduit à supposer une distribution uniforme mais ce choix est complètement arbitraire. On peut tout à fait imaginer le calcul en utilisant sur ce point des lois normales. Le choix des lois uniformes est pénalisant comparé à celui de lois normales. En effet, pour un écart-type σ et une espérance mathématique μ donnés, supposer une loi normale implique qu'environ 68 % des valeurs générées seront dans l'intervalle $[\mu-\sigma, \mu+\sigma]$. Supposer une loi uniforme signifie qu'à peine 30 % des valeurs générées seront dans ce même intervalle.

Tout ceci permet de calculer le membre de droite de l'équation (125). Afin de déterminer la température de rosée de référence $T_d^{réf}$, il faut inverser numériquement cette équation. Ceci peut simplement se faire par dichotomie par exemple. Pour tenir compte de l'incertitude sur e_w et f_w lors de cette inversion, on génère donc $T_d^{réf}$ selon la loi $\mathcal{U}(T_1, T_2)$ où T_1 et T_2 sont déterminées comme le montre la Figure 51.

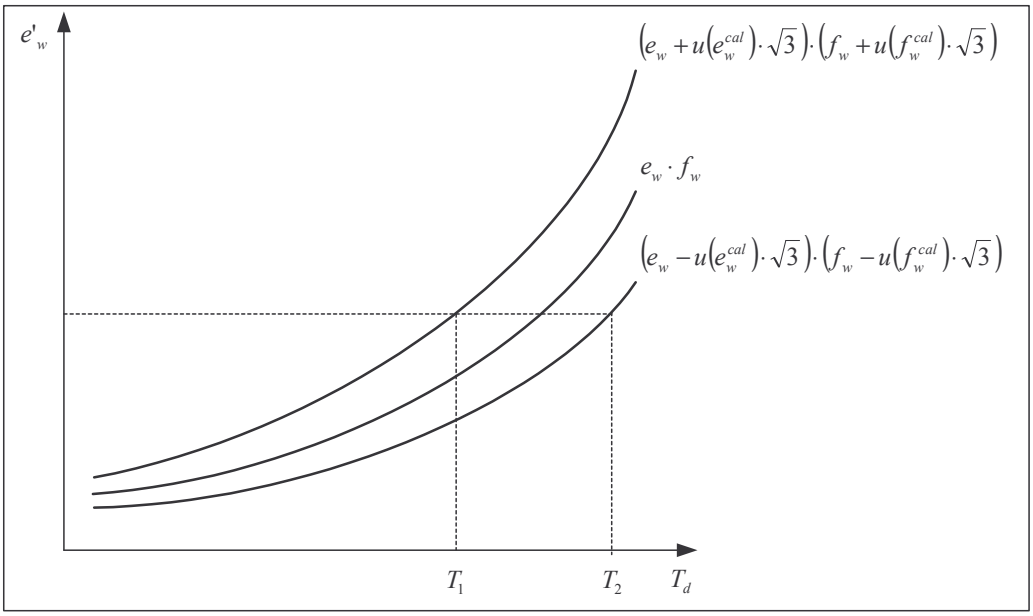


Figure 51. Calcul de $T_d^{réf}$.

Contributions

Afin de quantifier l'influence de chacun des paramètres d'entrée dans l'incertitude-type composée sur $T_d^{réf}$, il faut réaliser plusieurs simulations de N évènements chacune. S'il y a n variables d'entrée, on effectue $(n+1)$ simulations. A la $i^{ème}$ simulation il n'y a que la $i^{ème}$ variable qui

est aléatoire. Le rapport de la variance sur la variable de sortie obtenue pour la $i^{ème}$ simulation à celle obtenue pour la $(n+1)^{ième}$ simulation est alors la contribution de la $i^{ème}$ variable (cf. Tableau 6).

X_i	Simulations						Contributions
	1	2	3	4	5	6	
T_S	$u(T_S)$	0	0	0	0	$u(T_S)$	$100 \cdot \frac{u_1}{u_c}$
p_S	0	$u(p_S)$	0	0	0	$u(p_S)$	$100 \cdot \frac{u_2}{u_c}$
Δp	0	0	$u(\Delta p)$	0	0	$u(\Delta p)$	$100 \cdot \frac{u_3}{u_c}$
e_W	0	0	0	$u(e_W)$	0	$u(e_W)$	$100 \cdot \frac{u_4}{u_c}$
f_W	0	0	0	0	$u(f_W)$	$u(f_W)$	$100 \cdot \frac{u_5}{u_c}$
Incertitude-type sur la température de rosée de référence							
	$u_1(T_d^{réf})$	$u_2(T_d^{réf})$	$u_3(T_d^{réf})$	$u_4(T_d^{réf})$	$u_5(T_d^{réf})$	$u_c(T_d^{réf})$	

Tableau 6. Calcul des contributions.

A noter que la somme des contributions risque de ne pas être tout à fait égale à 100 %. En effet, les variables X_i listées dans le tableau ci-dessus ne sont pas toutes indépendantes. Par exemple, $f_w(T_s, p_s)$ et T_s sont corrélées. De même pour $f_w(T_s, p_s)$ et p_s. Or ces corrélations n'apparaissent pas lors des cinq premières simulations, ce qui implique une différence entre la combinaison quadratique des $u_i(T_d^{réf})$ et $u_c(T_d^{réf})$.

Intervalle de confiance à 95 %

L'échantillon de valeurs de la variable aléatoire de sortie permet de calculer la moyenne empirique et la variance empirique. Il est aussi possible d'estimer l'intervalle de confiance à 95 %. C'est à dire estimer la valeur $y_{\min}$ telle que $F(y_{\min}) = 0{,}025$ et la valeur $y_{\max}$ telle que $F(y_{\max}) = 0{,}975$ (cf. Figure 52).

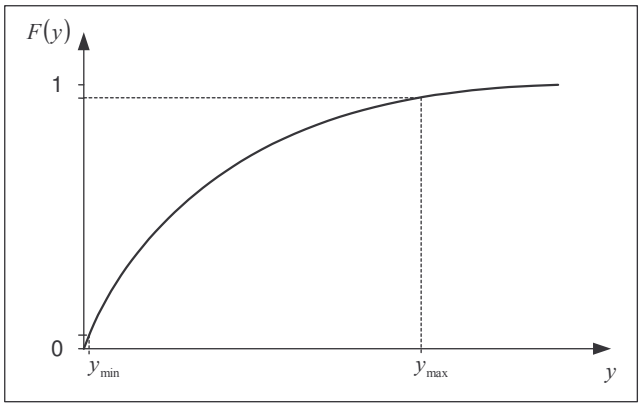


Figure 52. Estimation de l'intervalle de confiance à 95 %.

Soit donc l'échantillon $\{y_1,...,y_i,...,y_N\}$. On note $\{y_{(1)},...,y_{(i)},...,y_{(N)}\}$ l'échantillon trié par ordre croissant. On détermine $y_{\min}$ en cherchant $y_{(0,025N)}$ et $y_{\max}$ en cherchant $y_{(0,975N)}$.

3.3.3. Résultats

L'estimation de l'incertitude-type composée sur la température de rosée de référence sera estimée en utilisant les deux méthodes qui viennent d'être décrites. On effectue le calcul pour trois valeurs de la température T_s. Le Tableau 7, le Tableau 8 et le Tableau 9 montrent les résultats obtenus.

X_i	$E[X_i]$	$u(X_i)$	Contributions
T_S	283,1500 K	0,0089 K	92,3 %
p_S	101300 Pa	100 Pa	0,0 %
Δp	-100 Pa	12 Pa	3,6 %
e_W	1228,133 Pa	0,062 Pa	1,3 %
f_W	1,004389	0,000050	1,3 %
Propagation des distributions			
$T_d^{réf} \pm U\left(T_d^{réf}\right)$		283,135 K ±0,019 K	
Intervalle à 95 %		283,117 K < $T_d^{réf}$ < 283,154 K	
Propagation des incertitudes			
$T_d^{réf} \pm U\left(T_d^{réf}\right)$		283,135 K ±0,019 K	

Tableau 7. Résultats pour une température de 10 °C.

X_i	$E[X_i]$	$u(X_i)$	**Contributions**
T_s	323,1500	0,0089 K	87,3 %
p_s	101300 Pa	100 Pa	0,0 %
Δp	-100 Pa	12 Pa	6,3 %
e_w	12352,74 Pa	0,62 Pa	2,2 %
f_w	1,005590	0,000050	2,2 %
Propagation des distributions			
$T_d^{réf} \pm U\left(T_d^{réf}\right)$		323,130 K ±0,019 K	
Intervalle à 95 %		323,111 K < $T_d^{réf}$ < 323,149 K	
Propagation des incertitudes			
$T_d^{réf} \pm U\left(T_d^{réf}\right)$		323,130 K ±0,019 K	

Tableau 8. Résultats pour une température de 50 °C.

X_i	$E[X_i]$	$u(X_i)$	**Contributions**
T_s	368,15 K	0,0089 K	79,2 %
p_s	101300 Pa	100 Pa	0,0 %
Δp	-100 Pa	12 Pa	10,2 %
e_w	84608,9 Pa	4,3 Pa	3,7 %
f_w	1,002529	0,000050	3,7 %
Propagation des distributions			
$T_d^{réf} \pm U\left(T_d^{réf}\right)$		368,123 K ±0,020 K	
Intervalle à 95 %		368,103 K < $T_d^{réf}$ < 368,143 K	
Propagation des incertitudes			
$T_d^{réf} \pm U\left(T_d^{réf}\right)$		368,123 K ±0,020 K	

Tableau 9. Résultats pour une température de 95 °C.

La Figure 53 résume les contributions des paramètres d'entrée pour différentes températures sous forme d'histogramme. La température dans le saturateur est la composante d'incertitude principale. Sa contribution diminue quand la température augmente mais reste largement prépondérante. Les contributions de Δp, e_w et f_w augmentent avec la température mais, cumulées, restent inférieures à 18 %.

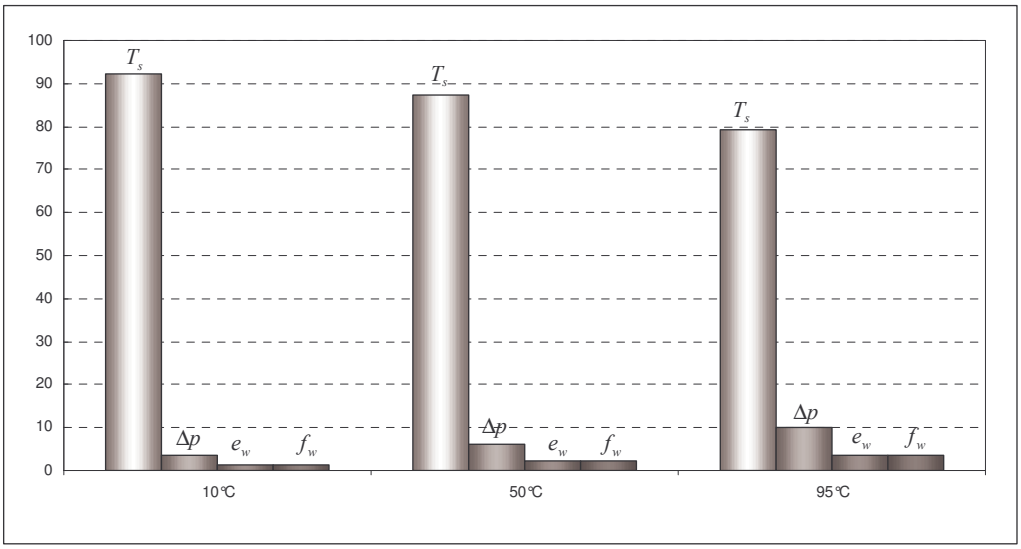


Figure 53. Histogramme des contributions.

On remarque en premier lieu que l'incertitude-type composée sur $T_d^{réf}$ dépend peu de la température T_s. Comme le montre la Figure 54, la distribution de $T_d^{réf}$ est très proche d'une loi normale. On observe d'ailleurs que l'intervalle de confiance à 95 % est identique à l'intervalle déterminé par l'incertitude élargie avec un facteur égal à 2. Selon J. Lovell-Smith, on a $u_c\left(T_d^{réf}\right) \cong u\left(T_s\right)$ tant que l'on n'est pas dans le cas de fortes pressions et de températures élevées [Lov00]. Les résultats obtenus confirment cette approximation et les deux méthodes donnent des valeurs identiques pour $u_c\left(T_d^{réf}\right)$.

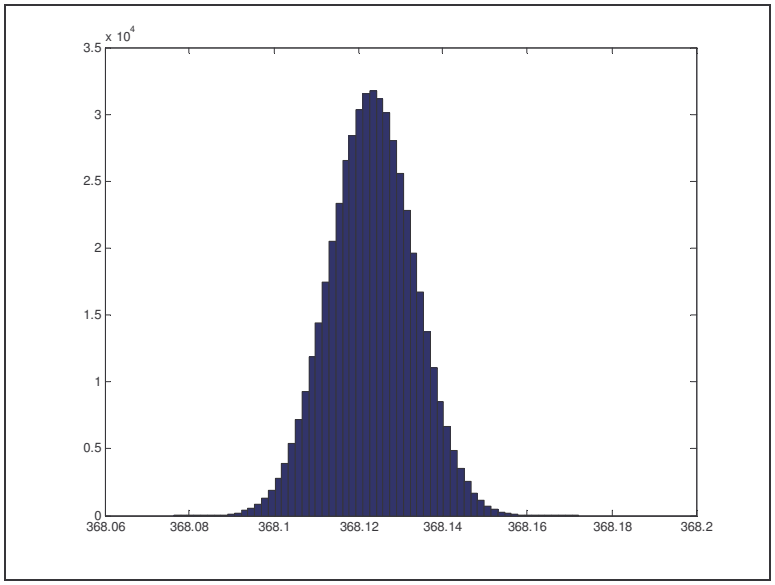


Figure 54. Distribution empirique de $T_d^{réf}$.

L'influence de la pression dans le saturateur est très faible car le coefficient de sensibilité de la température de rosée de référence par rapport à la pression, c'est à dire $\dfrac{\partial T_d^{réf}}{\partial p_s}$, est de l'ordre de 0,02 mK.hPa^{-1} (cf. Figure 55) pour une pression dans le saturateur de 1013 hPa et des pertes de charge

de -1 hPa. En revanche, $\frac{\partial T_d^{réf}}{\partial \Delta p}$ est de l'ordre de 20 mK.hPa^{-1} (cf. Figure 56) pour une pression dans le saturateur de 1013 hPa. Les résultats obtenus peuvent donc être généralisés pour une gamme assez large de la pression dans le saturateur mais ce n'est pas le cas pour les pertes de charge. Par exemple, dans les conditions du Tableau 9, une incertitude-type sur Δp de 0,5 hPa donnerait une incertitude élargie sur la température de rosée de référence de ±0,034 K.

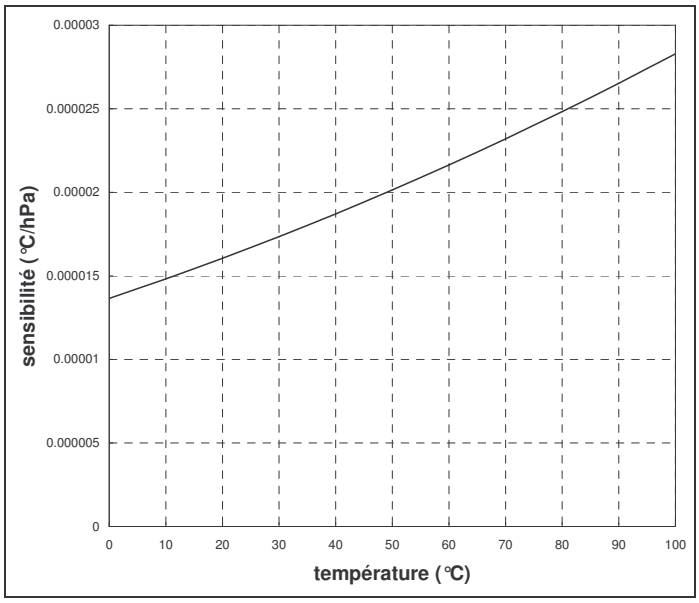


Figure 55. Sensibilité de $T_d^{réf}$ par rapport à p_s.

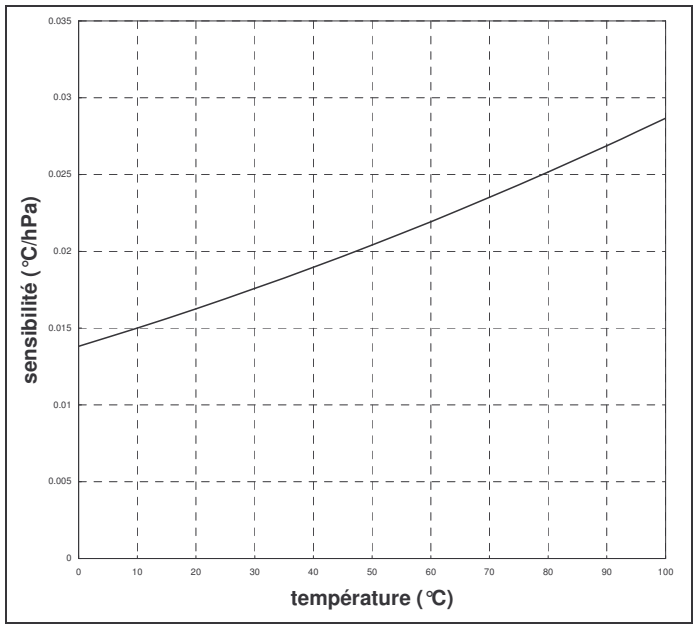


Figure 56. Sensibilité de $T_d^{réf}$ par rapport à Δp.

4. Conclusion

En général, les laboratoires incluent dans leur bilan d'incertitude une composante appelée "efficacité" qui tient compte de phénomènes tels que l'adsorption, la désorption ou même des fuites dans le circuit. Une telle correction n'a pas été prise en compte. On a supposé que les moyens mis en oeuvre permettaient de considérer l'incertitude induite par ces phénomènes comme négligeable.

Les deux méthodes utilisées pour l'estimation de l'incertitude-type sur la température de rosée de référence donnent des résultats identiques. Les termes de corrélation entre $e_w(T_s)$, $f_w(T_s, p_s)$, $f_w\left(T_d^{réf}, p_s + \Delta p\right)$, Δp et p_s qui ne sont pas pris en compte dans la propagation des incertitudes le sont dans le cas de la propagation des distributions. Les résultats obtenus montrent que ces corrélations sont négligeables.

L'approximation $u\left(T_d^{réf}\right) \cong u(T_s)$ est applicable dans notre cas. Pour une valeur plus élevée de $u(\Delta p)$ elle n'est plus valable en raison du coefficient de sensibilité élevé de Δp.

Chapitre IV

Résultats

1. Prototype de générateur d'air humide

1.1. Bain thermostaté

Comme nous l'avons remarqué lors du calcul d'incertitude, la température est le paramètre prépondérant. Il est nécessaire de réussir à réguler la température du dispositif de saturation (présaturateur et saturateur) au mieux. Nous utilisons pour cela un bain de marque Tamson dont l'utilisation dans le laboratoire de viscosimétrie du LNE depuis un certain nombre d'années a permis de démontrer la qualité en matière d'homogénéité et de stabilité (cf. Figure 57). Le fluide caloporteur utilisé est l'eau. Afin d'isoler la surface d'eau de l'air ambiant nous utilisons des billes de plastique. Cette solution permet de réduire l'évaporation et par la même occasion le gradient de température à la surface du bain.

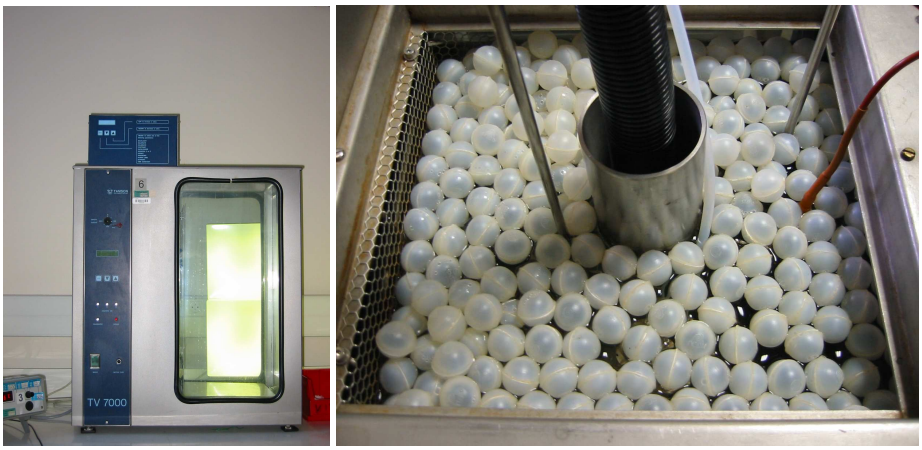


Figure 57. Bain à thermostaté.

1.2. Présaturateur

Comme expliqué au chapitre II, il est nécessaire que l'air humide entre dans le saturateur avec une certaine quantité de vapeur d'eau. Tout d'abord, cela permet de minimiser le flux de chaleur latente à l'interface entre l'eau et l'air humide dans le saturateur. D'autre part, le présaturateur joue le rôle de réservoir principal évitant que le saturateur ne s'assèche trop rapidement. Le présaturateur doit permettre de transmettre beaucoup de vapeur d'eau à l'air sec et doit contenir une quantité d'eau suffisante pour réaliser l'étalonnage d' hygromètres sur toute la gamme de température (entre 20 °C et 90 °C). L'objectif est d'atteindre en sortie de saturateur la température de rosée visée à quelques dixièmes de degrés celsius (cf. §2.5.2 page 72). Une méthode très efficace et peu coûteuse consiste à faire buller l'air sec dans l'eau. Le résultat obtenu avec le bulleur de la Figure 58, à 90 °C, est montré sur l'enregistrement Figure 59.

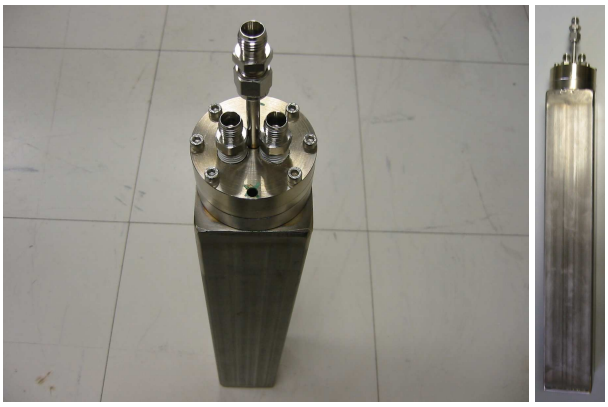


Figure 58. Bulleur.

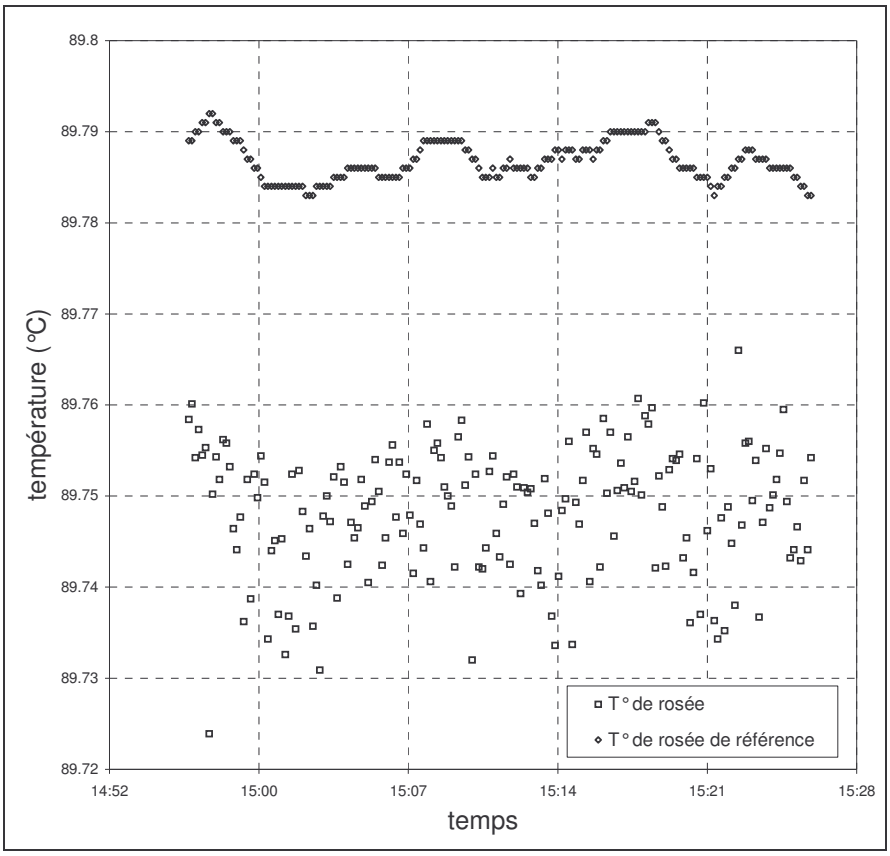


Figure 59. Enregistrement de la température de rosée en sortie du bulleur.

Cet enregistrement est effectué durant 30 minutes avec une acquisition toutes les 10 secondes avec un hygromètre à point de rosée de marque MBW (DPM 373). La moyenne empirique de la température de rosée de référence vaut 89,79 °C et la moyenne empirique de la température de rosée mesurée en sortie du bulleur vaut 89,75 °C. L'écart-type expérimental sur la température de rosée mesurée est de 0,008 °C. Avec un écart de 0,04 °C entre la température de rosée de référence et la température de rosée mesurée en sortie, le bulleur répond au critère fixé par la modélisation du chapitre II.

1.3. Saturateur

Le saturateur complète le manque de vapeur d'eau dans l'air humide et permet d'obtenir une température de rosée de référence stable et reproductible. La méthode la plus utilisée est la saturation par léchage d'une surface d'eau plane.

Nous avons conçu un prototype de saturateur en nous appuyant sur les résultats obtenus au chapitre II. Celui-ci est constitué de six étages cumulant environ 5 mètres de trajet (cf. Figure 60). La section des tubes vaut 1,7 cm × 1,7cm le remplissage se fait de sorte que l'épaisseur d'eau soit de 5 mm. Le résultat obtenu avec le générateur d'air humide constitué du bulleur et du saturateur, à 90 °C, est montré sur l'enregistrement Figure 61.

Cet enregistrement est effectué durant 30 minutes avec une acquisition toutes les 10 secondes. La moyenne empirique de la température de rosée de référence vaut 89,77 °C et la moyenne empirique de la température de rosée mesurée en sortie du générateur vaut 89,76 °C. L'écart-type expérimental sur la température de rosée mesurée est de 0,003 °C.

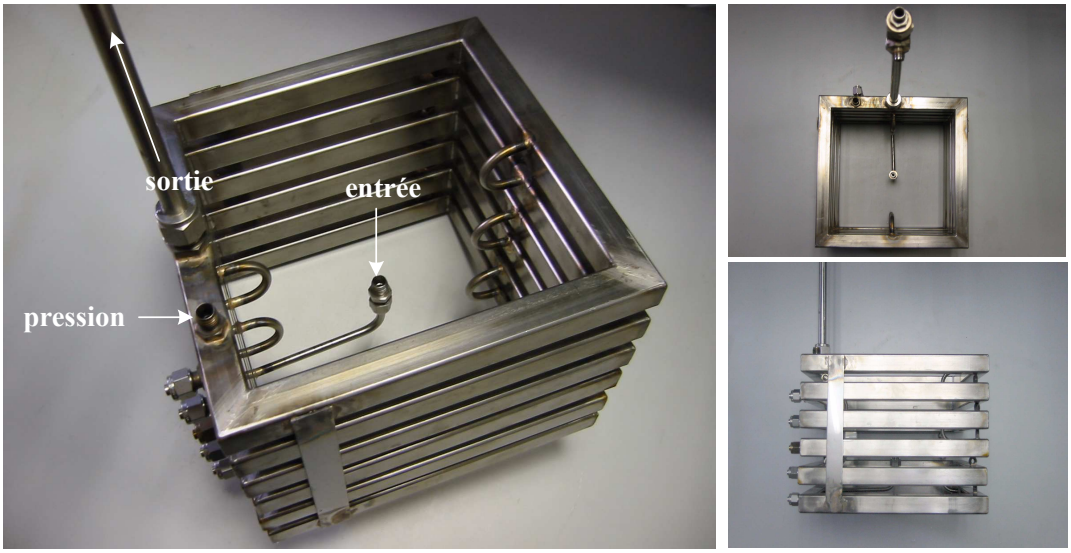


Figure 60. Prototype de saturateur.

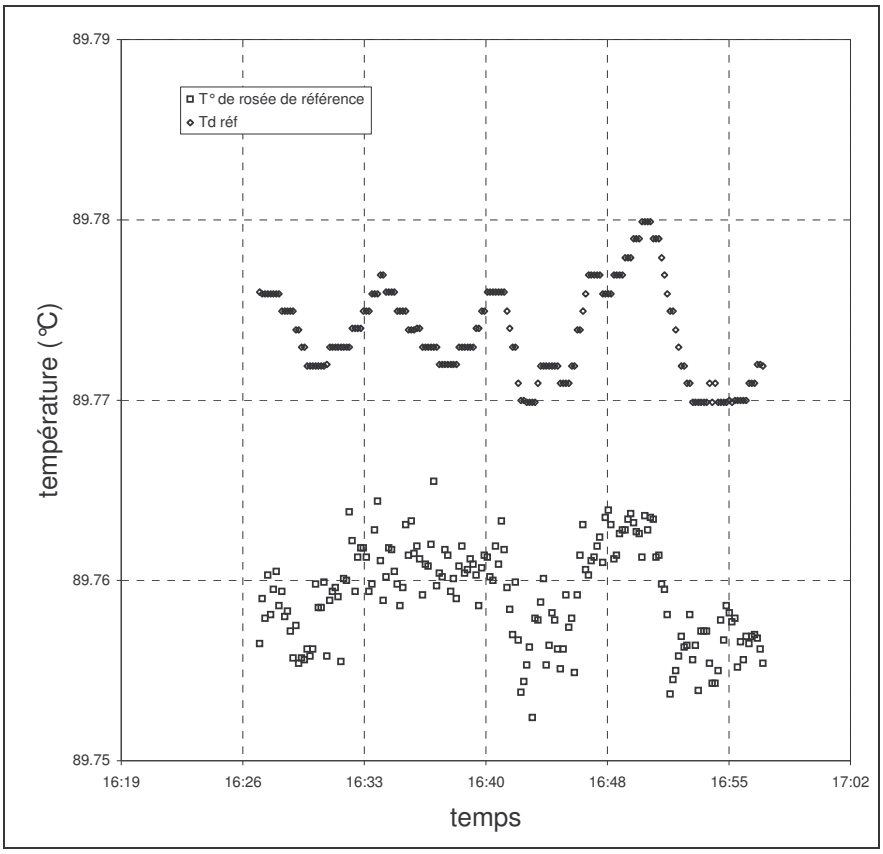


Figure 61. Enregistrement de la température de rosée en sortie du générateur d'air humide.

1.4. Transport de l'air humide

Afin d'effectuer la mesure de la température de rosée de l'air saturé il faut que tout le chemin jusqu'à l'hygromètre soit chauffé. Le moindre point froid provoque de la condensation et fausse la mesure. Il faut minimiser la longueur du trajet et utiliser des matériaux hygrophobes, non poreux. Nous utilisons pour cela un tube en Téflon (PTFE) chauffé à l'aide d'une résistance dont la température est régulée (cf. Figure 62). L'avantage de cette solution est la souplesse du tube qui permet d'adapter plus facilement sur le banc des hygromètres de géométries différentes (entrée sur le dessus, le côté, etc). Cependant, il n'est pas exclu que ce genre de tube perde l'homogénéité de son chauffage au fil des diverses contorsions qu'il subit. L'idéal reste donc le tube d'acier inoxydable électropolit et fixe.

Deux points particuliers posent problème. La connexion du tube chauffé à l'hygromètre est susceptible d'engendrer un point froid. Nous avons choisit d'isoler cette partie à l'aide d'une mousse silicone thermo-isolante et de chauffer le tube suffisamment pour que la température de ce point reste au-dessus de la température de rosée de l'air humide. La connexion du tube chauffé à la sortie du saturateur est aussi problématique. Nous avons effectué cette connexion par l'intermédiaire d'un manchon en acier inoxydable qui isole le tube chauffé de l'eau et permet de n'avoir aucune portion de tube en contact avec l'air ambiant.

Figure 62. Tube chauffé.

2. Etalonnage d'un hygromètre

2.1. Incertitude d'étalonnage

Le modèle est le suivant :

$$C = \overline{T_d^{réf} - T_d^{lue}} + C_j^{réf} - C_q^{lue}, \tag{148}$$

où C est la correction de justesse ;

$C_j^{réf}$ est la correction de justesse de la température de rosée de référence ;

C_q^{lue} est la correction de quantification de l'hygromètre en étalonnage ;

$T_d^{réf}$ est la température de rosée de référence au niveau de l'hygromètre ;

T_d^{lue} est la température lue ou enregistrée avec l'hygromètre.

On applique la loi de propagation des incertitudes :

$$u_c^2(C) = u^2\left(\overline{T_d^{réf} - T_d^{lue}}\right) + u^2\left(C_j^{réf}\right) + u^2\left(C_q^{lue}\right), \tag{149}$$

Nous effectuons l'étalonnage d'un hygromètre MBW DP30 entre 20 °C et 80 °C. Il est réalisé 1 acquisition toutes les 10 minutes.

La température de rosée est relevée par la sortie RS232 de l'hygromètre mais nous prenons en compte la résolution de l'afficheur dans le bilan d'incertitude pour $u^2\left(C_q^{lue}\right)$.

La composante $u^2\left(C_j^{réf}\right)$ est en fait l'incertitude-type composée déterminée au §3.3.3 page 99.

source d'incertitude	type	loi	étendue	*u*
Répétabilité sur 10 minutes	A	-	-	< 0,010 °C
Température de rosée de référence	A	-	-	0,010 °C
Résolution de l'hygromètre	B	Uniforme	0,01 °C	0,0029 °C
$u_c(C)$				0,015 °C

Tableau 10. Incertitude-type composée sur la correction d'étalonnage.

L'incertitude élargie (avec un facteur d'élargissement égal à 2) sur la correction déterminée lors de l'étalonnage est donc inférieure à ±0,03 °C.

2.2. Comparaison

Afin de valider les résultats obtenus avec ce générateur d'air humide, nous avons comparé notre correction d'étalonnage à celle déterminée par le CETIAT sur l'hygromètre MBW DP30. Les résultats sont montrés sur la Figure 63 et donnés plus précisément dans le Tableau 11. La colonne écart normalisé du Tableau 11 est calculée ainsi :

$$E_n = \frac{\left|C_{LNE} - C_{CETIAT}\right|}{\sqrt{U_{LNE}^2 + U_{CETIAT}^2}}, \tag{150}$$

où C_{CETIAT} est la correction déterminée par l'étalonnage au CETIAT ;

C_{LNE} est la correction déterminée par l'étalonnage au LNE ;

U_{CETIAT} est l'incertitude élargie sur la correction du CETIAT ;

U_{LNE} est l'incertitude élargie sur la correction du LNE.

L'écart normalisé est la statistique définie dans le cadre du test de Fisher qui vise à valider l'hypothèse d'égalité des moyennes de deux échantillons gaussiens. On admettra que l'hypothèse d'égalité des moyennes est acceptée avec une probabilité de se tromper d'environ 5 % si l'écart normalisé est inférieur à 1.

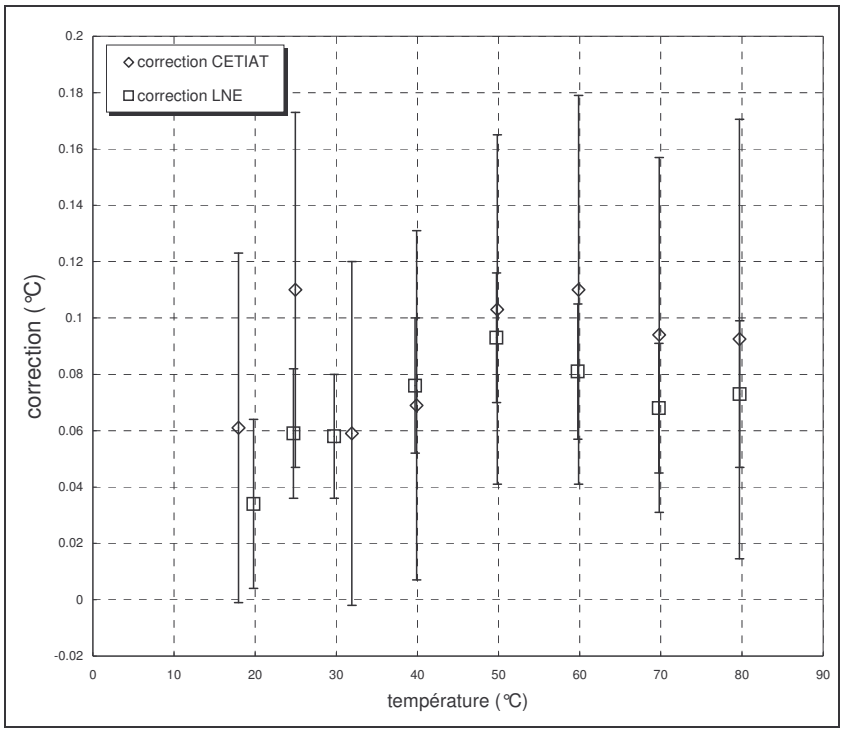


Figure 63. Comparaison des corrections d'étalonnage.

température	correction CETIAT	correction LNE	écart normalisé
20 °C	0,061 °C ±0,062 °C	0,034 °C ±0,034 °C	0,39
25 °C	0,110 °C ±0,063 °C	0,059 °C ±0,023 °C	0,76
30 °C	0,059 °C ±0,061 °C	0,058 °C ±0,022 °C	0,02
40 °C	0,069 °C ±0,062 °C	0,076 °C ±0,024 °C	0,11
50 °C	0,103 °C ±0,062 °C	0,093 °C ±0,023 °C	0,15
60 °C	0,110 °C ±0,069 °C	0,081 °C ±0,024 °C	0,40
70 °C	0,094 °C ±0,063 °C	0,068 °C ±0,023 °C	0,39
80 °C	0,0925 °C ±0,078 °C	0,073 °C ±0,026 °C	0,24

Tableau 11. Résultats des étalonnages du MBW DP30.

L'écart normalisé est toujours inférieur à 1, il n'y a donc pas de différence significative entre la correction obtenue par le CETIAT et celle obtenue par le LNE.

On remarque que nos incertitudes sont environ deux fois moins élevées que celles du CETIAT mais sont aussi en deçà de la plupart des laboratoires [Bla01] comme on peut le constater sur le Tableau 12. Il convient donc de se demander si les composantes prépondérantes ont bien été évaluées. Les principales causes de ce résultat sont d'une part la composante d'efficacité du générateur d'air humide qui n'a pas été intégrée dans le bilan d'incertitude. D'autre part l'estimation de l'incertitude-type sur Δp est discutable et il a été mis en évidence que l'incertitude-type composée sur la température de rosée de référence était sensible à ce paramètre.

Laboratoire	Domaine	Incertitude (k=2)
CETIAT - France	-60 °C < θ_d < 80 °C	±0,06 °C à ±0,10 °C
NPL - Grande Bretagne	-75 °C < θ_d < 82 °C	±0,03 °C à ±0,40 °C
PTB - Allemagne	-50 °C < θ_d < 70 °C	±0,02 °C à ±0,04 °C
NIST - Etats-Unis	-70 °C < θ_d < 60 °C	±0,04 °C à ±0,10 °C

Tableau 12. Incertitudes de différents laboratoires.

3. Conclusion

Un générateur d'air humide prototype a donc été réalisé. Une comparaison a été effectuée à l'aide d'un hygromètre de référence étalonné au CETIAT puis sur le générateur prototype du LNE. Cette comparaison montre qu'il n'y a pas de différence significative entre les corrections obtenues par le CETIAT et celles obtenues par le LNE. Cela tend à montrer que le générateur est convenablement dimensionné et permet au moins d'obtenir des températures de rosée comprises entre 20 °C à 80 °C.

L'incertitude estimée sur la température de rosée de référence est en deçà de la plupart des laboratoires ayant développés un générateur d'air humide. Effectivement, le bilan d'incertitude présenté dans ce manuscrit n'est pas exhaustif (composante d'efficacité) et l'estimation de certaines composantes reste à améliorer (température dans le saturateur, pertes de charge).

Conclusion

Lorsque cette étude a été initiée, le souhait du LNE était d'étendre sa gamme d'étalonnage en température de rosée et en humidité relative tout en étant capable d'assurer des incertitudes au meilleur niveau. Dans ce cadre, l'étude bibliographique a permise de mieux comprendre l'origine des relations donnant la pression de vapeur saturante en phase pure et le facteur d'augmentation. La traçabilité de leurs incertitudes est très difficile à vérifier en raison de la multitude des sources expérimentales et des calculs menés pour obtenir ces expressions. Ayant montré lors du calcul d'incertitude que l'influence de ces paramètres est négligeable dans notre cas (contributions de quelques pour-cent), il est raisonnable de s'en tenir aux incertitudes données par Sonntag [Son90].

L'ouvrage *La mesure de l'humidité dans les gaz* [Cre00] fait référence en hygrométrie, il réunit entre autre l'information d'une multitude de normes françaises dans ce domaine. La norme NF X 15-110 [Hyg94,1] constitue une référence en matière de documentation technique. Les expressions pour la pression de vapeur saturante en phase pure et le facteur d'augmentation y sont explicitement données ainsi que des tables de valeurs. Soulignons que les incertitudes sur e_w et f_w n'y sont pas spécifiées et qu'il demeure une ambiguïté dans la définition de l'humidité relative (cas où l'on a un condensat en glace et une température sèche positive).

Pour les raisons citées au §4 page 45, il a été choisi de réaliser un générateur de type "1-température" en circuit ouvert dont la conception s'appuie sur un modèle théorique de diffusion de la chaleur et de la vapeur d'eau. Le modèle développé ici ne peut prétendre à prédire ce qui se passe réellement dans un saturateur. En effet, on imagine bien qu'en réalité la température dans le bain n'est homogène et stable qu'à un certain point. Les changements de phase de l'eau sont continuels et l'écoulement est probablement turbulent. Prendre en compte ces points compliquerait très significativement le modèle. Cependant, il est raisonnable de dire que ce modèle est pessimiste en terme de dimensionnement du saturateur. La longueur de saturateur est donc suffisante comme tendent à le montrer les résultats obtenus mais nous ne pouvons pas affirmer qu'elle est nécessaire.

Afin de constituer un véritable banc d'étalonnage, il est indispensable d'estimer l'incertitude sur la température de rosée de référence. Il a été choisi d'évaluer cette incertitude par deux méthodes différentes. L'estimation classique par application de la loi de propagation des incertitudes est accompagnée d'une estimation par propagation des distributions. Cette deuxième méthode est relativement peu utilisée mais présente des avantages certains. Dans ce cadre, nous avons pu vérifier d'une part que la non linéarité du modèle utilisé pour le calcul de la température de rosée de référence au niveau de l'hygromètre ne justifie pas l'ajout des termes du deuxième ordre dans la loi de propagation des incertitudes. D'autre part, les termes de corrélations qui ne sont pas pris en compte avec la loi de propagation des incertitudes sont négligeables. Il est montré que les deux composantes principales du bilan d'incertitude sont la température et les pertes de charge. L'incertitude sur les pertes de charge étant relativement faible on retiendra que $u\left(T_d^{réf}\right) \cong u\left(T_s\right)$. Sur notre générateur, nous avons estimé l'incertitude sur la température de rosée de référence à ±0,020 °C. Cette valeur reste soumise à l'amélioration future du bilan d'incertitude. La comparaison des corrections d'étalonnage obtenues au CETIAT et au LNE sur un hygromètre de référence n'a pas mis en évidence de différence significative entre les résultats.

L'utilisation d'un générateur d'air humide inspiré du prototype développé ici permettrait l'étalonnage en température de rosée des hygromètres à condensation pour des températures de rosée allant jusqu'à 90 °C. Couplé à une chambre d'essai régulée en température par exemple dans une enceinte thermique, il permettrait l'étalonnage des hygromètres à variation d'impédance en humidité relative. Tout cela au meilleur niveau d'incertitude.

Les perspectives en hygrométrie pour les températures de rosée positives semblent relativement réduites. Comme le montre l'intercomparaison européenne menée entre 1995 et 1997 [Act98,2], l'ensemble des laboratoires sont en accord et ce quel que soit le type de générateur d'air humide (2-températures ou 2-pressions). Les incertitudes annoncées, sur la température de rosée, par les laboratoires restent de l'ordre de quelques centièmes de degrés. Les laboratoires concentrent aujourd'hui leurs efforts sur les faibles températures de rosée, c'est à dire en deçà de -50 °C. Dans cette gamme, le désaccord entre les laboratoires est sensible et les besoins des industriels se sont accrus ces

dernières années. Concernant le LNE, il est envisageable d'étendre l'utilisation du générateur actuel au mode 2-température afin de réaliser des étalonnages en température de rosée. De plus la réalisation de comparaisons inter laboratoires est souhaitable afin de valider le nouveau générateur.

Bibliographie

[Act98,1] ACTIS A. et al. *Metrological performances of the IMGC two-temperature primary humidity generator for the temperature range –15 °C to 90 °C.* Third International Symposium on Humidity & Moisture, NPL, London, England, 1998, p. 2-9.

[Act98,2] ACTIS A. et al. *The use of a humid air generator as a reference method for measuring humidity.* Third International Symposium on Humidity & Moisture, NPL, London, England, 1998, p. 10-19.

[Agu94] AGUNAOUN A. *Etude de l'évaporation et du transfert de chaleur d'un film liquide mince en mouvement sur une paroi en presence d'un écoulement extérieur forcé.* Thèse de doctorat, Université de Perpignan, 1994.

[Bel98] BELL S. *Validation of the NPL gravimetric hygrometer.* Third International Symposium on Humidity & Moisture, NPL, London, England, 1998, p. 20-27.

[Bel01] BELL S. and BOYES S. *An assessment of experimental data that underpin formulae for water vapour enhancement factor.* Tempmeko 01, The 8th International Symposium on Temperature and Thermal Measurements in Industry and Science, Berlin, Germany, Eds. B. Fellmuth, J. Seidel, G. Scholz. VDE VERLAG GMBH, 2002, p.603-608.

[Ben98] BENYON R. PRAGNELL R.F. *Development of the spanish national humidity standard facility.* Third International Symposium on Humidity & Moisture, NPL, London, England, 1998, p. 37-44.

[Bir60] BIRD R.B. STEWART W.E. LIGHTFOOT E.N. *Transport phenomena.* New York, John Wiley and Sons, 1960, 780 pages.

[Bla01] BLANQUART B. *Etude et réalisation d'un nouveau générateur d'air humide ; vers la définition d'une référence en température de rosée.* Thèse de doctorat, Conservatoire National des Arts et Métiers, mars 2001, 170 pages.

[Bla02] BLANQUART B. CRETINON B. *Improvement of CETIAT humidity generator for dew/frost-point in a range -80 °C up to 15 °C.* Fourth International Symposium on Humidity and Moisture, Taiwan, 2002, p. 26-32.

[Bnm90] *Techniques simplifiées permettant d'approcher l'échelle internationale de température de 1990.* Collection des monographies du Bureau National de Metrologie, éditions CHIRON, 1990.

[Bnm98] *Compléments d'information à l'échelle internationale de température de 1990.* Collection des monographies du Bureau National de Métrologie, édité par le BNM, 1998.

[Car04] CARPENTIER V. et al. *Estimation of hygrometry uncertainties by propagation of distributions.* Metrologia 41, 2004, p. 432-438.

[Cha02] CHAN KH. LIU CY. *Uncertainty analysis of the CMS two-pressure humidity generator.* Fourth International Symposium on Humidity and Moisture, Taiwan, 2002, p.68-75.

[Cre94] CRETINON B. *Méthodes d'étalonnage et de vérification des hygromètres.* Bulletin du BNM n° 98, octobre 1994, p. 43-49.

[Cre00] CRETINON B. MERIGUOUX J. *La mesure de l'humidité dans les gaz.* Collection des monographies du BNM, 18, 2000, 160 pages.

[Coo82] COOPER J.R. *Representation of the ideal-gas thermodynamic properties of water.* Int. J. of Thermophysics, Vol. 3, No. 1, 1982, p. 35-43.

[Cox01] COX M.G. DAINTON M.P. and HARRIS P.M. *Best Practice Guide No. 6. Uncertainty and statistical modelling.* National Physical Laboratory, Teddington, UK, 2001.

[Cox04] COX M.G. HARRIS P.M. *Software specifications for uncertainty evaluation.* Technical Report 40/04, National Physical Laboratory, Teddington, UK, 2001.

[For75] FORTIER A. *Mécanique des fluids et transferts de chaleur et de masse par convection.* Masson et Cie. 1975. 236 pages.

[Gof49] GOFF J.A. *Standardization of thermodynamic properties of moist air*. Heating, Piping & Air Conditionning, Vol. 21, 1949, p. 118-128.

[Gre76] GREENSPAN L. *Functional equations for the enhancement factors for CO_2-free moist air.* J. of Res. of NBS – A. Physics and Chemistry, January-February 1976, Vol. 80A, No. 1, p. 41-44.

[Gui76] GUILDNER L. JOHNSON D.P. and JONES F.E *Vapor pressure of water at its triple point.* J. Res. N.B.S., 80A, Phys. and Chem., No. 3, May-June 1976.

[Gum99] *Guide pour l'expression des incertitudes de mesure*. Norme NF ENV 13005, AFNOR, août 1999.

[Har98] HARDY B. *ITS-90 formulations for vapor pressure, frostpoint temperature, dewpoint temperature, and enhancement factors in the range –100 °C to 100 °C.* Third International Symposium on Humidity & Moisture, NPL, London, England, 1998, p. 214-222.

[Has77] HASEGAWA S. LITTLE J.W. *The NBS two-pressure humidity generator, Mark-2.* Journal of Research of the National Bureau of Standards – A. Physics and Chemistry. Vol 81A. No 1, January – February 1977, p. 81-88.

[Hei96] HEINONEN M. *The CMA humidity standard.* Measurement Vol. 17, n° 3, 1996, p. 183-188.

[Hyg94,1] *Mesure de l'humidité de l'air – Paramètres hygrométriques*. Norme NF X 15-110, AFNOR, juillet 1994.

[Hyg94,2] *Mesure de l'humidité relative de l'air – Hygromètres à condensation*. Norme NF X 15-112, AFNOR, décembre 1994.

[Hyg96] *Mesure de l'humidité relative de l'air – Psychromètres*. Norme NF X 15-118, AFNOR, décembre 1996.

[Hyg97] *Mesure de l'humidité relative de l'air – Hygromètre à variation d'impédance*. Norme NF X 15-113, AFNOR, décembre 1997.

[Hyg99,1] *Mesure de l'humidité de l'air – Hygromètre mécanique*. Norme NF X 15-117, AFNOR, juillet 1999.

[Hyg99,2] *Mesure de l'humidité de l'air – Générateurs d'air humide à solutions salines pour l'étalonnage des hygromètres*. Norme NF X 15-119, AFNOR, juillet 1999.

[Hyg02] *Mesure de l'humidité de l'air – Enceintes climatiques et thermostatiques*. Norme NF X 15-140, AFNOR, octobre 2002.

[Hyl73] HYLAND W. and WEXLER A. *The second interaction (cross) virial coefficient for moist air.* Journal of Research of NBS – A. Physics and Chemistry. Vol. 77 A, No. 1, January-February 1973, p. 133-147.

[Hyl75] HYLAND R.W. *A correlation for the second interaction virial coefficients and enhancement factors for moist air.* Journal of Research of NBS – A. Physics and Chemistry. Vol. 79 A, No. 4, July-August 1975, p. 551-560.

[Joh74] JOHNSON D.P. *Note on diffusion of vapor into flowing gas.* Journal of research of the National Bureau of Standards – A. Physics and Chemistry. Vol. 78A, No. 1, January – February 1974.

[Lov00] LOVELL-SMITH J. *Uncertainty analysis for humidity generators.* The Measurement Standards Laboratory, Wellington, New-Zealand. Industrial Research Limited Report no 988, 2000, 99 pages.

[Mar98] MARSCHAL A. et al. *A "double saturation" calibration system for low dew points.* Third International Symposium on Humidity & Moisture, NPL, London, England, 1998, p. 173-179.

[Mcb99] McBAIN G.D. *Vapour transport across gas-filled enclosures.* PhD thesis, James Cook University, Townsville, 1999.

[Mez00] MEZAACHE E.H. et DAGUENET M. *Etude numérique de l'évaporation dans un courant d'air humide laminaire d'un film d'eau ruisselant sur une plaque inclinée.* Int. J. Therm. Sci. (2000) 39, p. 117-129.

[Och02] OCHI N. TAKAHASHI C. KITANO H. *Uncertainty of new NMIJ frost-point generator*. Fourth International Symposium on Humidity and Moisture, Taiwan, 2002, p. 61-67.

[Rau98] RAUTA C. *A new facility for traceable humidity calibration.* Third International Symposium on Humidity & Moisture, NPL, London, England, 1998, p. 130-132.

[Rei87] REID R.C. PRAUNITZ J.M. POLING B.E. *The properties of gases & liquids.* 4th edition. McGraw-Hill Book Company. 741 pages.

[Rus91] RUSBY R.L. et al. *Thermodynamic basis of the ITS-90.* Metrologia 28, 1991, p. 9-18.

[Sac93] SACADURA J.F. *Initiation aux transferts thermiques.* Lavoisier Tec & Doc, 1993, 445 pages.

[Sau87] SAUL A. WAGNER W. *International equations for the saturation properties of ordinary water substance.* J. Phys. Chem. Ref. Data, Vol. 16, No. 4, 1987, p. 893-901.

[Sch83] SCHROPPEL J. and THIELE F. *On the calculation of the momentum, heat and mass transfer in laminar and turbulent boundary layer flows along a vaporizing liquid film.* Numerical Heat Transfer, vol. 6, p 529-541, 1990.

[Sch87] ABBOTT M.M. and VAN NESS H.C. *Théorie et applications de la thermodynamique.* Série Schaum, 7ème édition, McGraw Hill, 1987.

[Sco94] SCOTTO d'APOLLONIA S. *Générateur de gaz humide pour l'étalonnage des hygrometers utilises dans la mesure des temperature de points de givre comprises entre -20 °C et -100 °C.* Bulletin du BNM n° 98, octobre 1994, p 17-24.

[Son90] SONNTAG D. *Vapor pressure formulations based on the ITS-90 and psychrometer – Important new values of the physical constants of 1986*. Z. Meteorol. 70, 1990, p. 340-344.

[Ste02] STEVENS M. BELL S. *The humidity facility at the UK National Physical Laboratory.* Fourth International Symposium on Humidity and Moisture, Taiwan, 2002, p.2-9.

[Sti69] STIMSON HF. *Some Precise Measurements of the vapor pressure of water in the range from 25 to 100 °C*. Journal of research of the National Bureau of Standards – A. Physics and Chemistry. Vol. 73A, No. 5, September – October 1969. p. 493-494.

[Tak98] TAKASHI C. HIROSHI K. *Uncertainty analysis and inter-laboratory comparison of divided flow humidity generators.* Third International Symposium on Humidity & Moisture, NPL, London, England, 1998, p. 111-118.

[Ugu02] UGUR S. UYTUN A. *Characterization of the UME two-pressure humidity generator.* Fourth International Symposium on Humidity and Moisture, Taiwan, 2002, p.10-17.

[Usi94] *Le système international d'unités.* Norme NF X 02-006, AFNOR, août 1994.

[Vim94] *Vocabulaire international des termes fondamentaux et généraux de métrologie*. Norme NF X 07-001, AFNOR, décembre 1994.

[Wag98] WAGNER W. KRUSE A. *Properties of Water and Steam*. Springer, Berlin, 1998, 354 pages.

[Wag02] WAGNER W. and PRUSS A. *The IAPWS Formulation 1995 for the thermodynamic properties of ordinary water substance for general and scientific use.* J. Phys. Chem. Ref. Data, Vol. 31, No. 2, 2002, p387-535.

[Wex71] WEXLER A. *Vapor pressure formulation for water in range 0 to 100 °C. A Revision*. Journal of research of the National Bureau of Standards – A. Physics and Chemistry. Vol. 75A, No. 3, May – June 1971. p. 213-229.

[Wex76] WEXLER A. *Vapor pressure formulation for water in range 0 to 100 °C*. Journal of research of the National Bureau of Standards – A. Physics and Chemistry. Vol. 80A, Nos. 5 and 6, September – December 1971. p. 775-785.

[Wex77] WEXLER A. *Vapor pressure formulation for ice*. Journal of research of the National Bureau of Standards – A. Physics and Chemistry. Vol. 81A, No. 1, January – February 1977. p. 5-20.

[Yan90] YAN W.M. and LIN T.F. *Combined heat and mass transfer in natural convection between vertical plates with film evaporation.* Int. J. Heat Mass Transfer. Vol. 33, No. 3, p. 529-541, 1990.

[Zvi98] ZVIZDIC D. et al. *A hygrometer calibration facility based on two temperature humidity generator.* Third International Symposium on Humidity & Moisture, NPL, London, England, 1998, p. 119-126.

Liens Internet

[afnor] http://www.afnor.fr

[bipm] http://www.bipm.org

[cofrac] http://www.cofrac.fr

[minefi] http://www.minefi.gouv.fr

[oiml] http://www.oiml.org

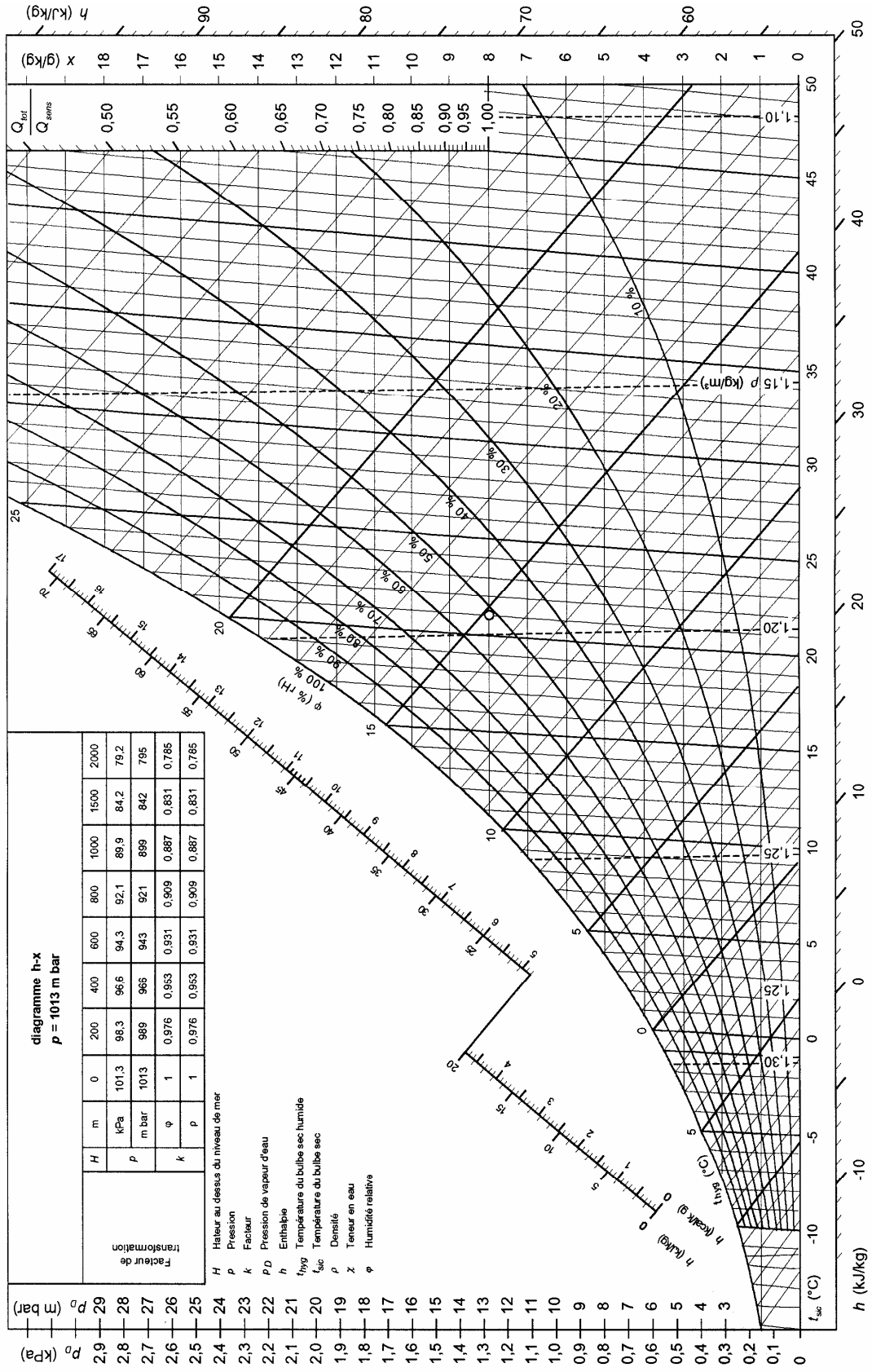
[omm] http://www.wmo.ch

Annexes

A. EIT-90

Corps	Température du point fixe (K)	Type de point	Interpolation
hélium	De 3 à 5	Pression de vapeur saturante	
hydrogène	13,8033	triple	Thermomètre à résistance de platine
hydrogène (ou hélium)	≈17	Pression de vapeur saturante (ou thermomètre à gaz)	
hydrogène (ou hélium)	≈20,3	Pression de vapeur saturante (ou thermomètre à gaz)	
néon	24,5561	Triple	
Oxygène	54,3584	Triple	
Argon	83,8058	Triple	
Mercure	234,3156	Triple	
Eau	273,16	Triple	
Gallium	302,9146	Fusion	
Indium	429,7485	Congélation	
Etain	505,078	Congélation	
Zinc	692,677	Congélation	
Aluminium	933,473	Congélation	
Argent	1234,93	Congélation	
Or	1337,33	Congélation	Pyromètre optique
Cuivre	1357,77	Congélation	

B. Diagramme psychrométrique



http://www.cvc.be.tf

C. Equation du psychromètre idéal

On considère le système {air humide+eau évaporée}. Selon la définition de la température humide, la chaleur nécessaire à l'évaporation de l'eau n'est prélevée que sur l'air humide, la transformation du système est adiabatique.

L'enthalpie de l'air humide avant son passage sur le bulbe humide est :

$$H_I = \left(m_a \cdot c_{p,a} + m_v \cdot c_{p,v}\right) \cdot t + m_v \cdot l_v\left(0°C\right). \tag{151}$$

Après son passage sur le bulbe humide, l'air humide est saturé à la température humide t_w. La masse de vapeur d'eau contenue dans l'air saturé est m_{vw} et son enthalpie est alors :

$$H_F = \left(m_a \cdot c_{p,a} + m_{vw} \cdot c_{p,v}\right) \cdot t_w + m_{vw} \cdot l_v\left(0°C\right). \tag{152}$$

L'enthalpie de l'eau liquide qui est absorbée par l'air humide au passage sur le bulbe humide est :

$$\Delta H = \left(m_{vw} - m_v\right) \cdot c_{p,eau} \cdot t_w . \tag{153}$$

L'enthalpie du système est conservée par hypothèse :

$$H_I + \Delta H = H_F , \tag{154}$$

en rapportant ce bilan à la masse d'air sec m_a on peut exprimer la différence $t - t_w$ ainsi :

$$t - t_w = \left(r_w - r\right) \cdot \frac{l_v\left(0°C\right) + \left(c_{p,v} - c_{p,eau}\right) \cdot t_w}{c_{p,a} + r \cdot c_{p,v}} . \tag{155}$$

Or $l_v\left(t_w\right) = l_v\left(0°C\right) + t_w \cdot \left(c_{p,v} - c_{p,eau}\right)$.

On obtient donc l'expression (1) de la norme NFX 15-118 [Hyg96] :

$$t - t_w = \left(r_w - r\right) \cdot \frac{l_v\left(t_w\right)}{c_{p,a} + r \cdot c_{p,v}} . \tag{156}$$

On souhaite exprimer la pression de vapeur de l'air humide en fonction des autres paramètres. Pour cela, rappelons que :

$$e' = \frac{r \cdot p}{r + \delta} . \tag{157}$$

On exprime le rapport de mélange en fonction de la relation (156) :

$$r = \frac{r_w \cdot l_v - c_{p,a} \cdot \left(t - t_w\right)}{l_v + c_{p,v} \cdot \left(t - t_w\right)} . \tag{158}$$

En utilisant les relations (157) et (158) on obtient :

$$e' = \frac{e'_w - \frac{c_{p,a}}{\delta \cdot l_v} \cdot (t - t_w) \cdot (p - e'_w)}{1 + \frac{(t - t_w) \cdot (p - e'_w) \cdot (\delta \cdot c_{p,v} - c_{p,a})}{p \cdot \delta \cdot l_v}} . \tag{159}$$

Or on a $\frac{p - e'_w}{p} < 1$.

De plus, $\frac{\delta \cdot c_{p,v} - c_{p,a}}{\delta \cdot l_v} \cong \frac{0{,}622 \times 1{,}8 - 1{,}0}{0{,}622 \times 2501{,}6} = 8 \cdot 10^{-5}$ K^{-1},

alors $\frac{(t - t_w) \cdot (p - e'_w) \cdot (\delta \cdot c_{p,v} - c_{p,a})}{p \cdot \delta \cdot l_v} < (t - t_w) \cdot 10^{-4}$.

On retrouve donc l'expression (2) de la norme NF X 15-118 :

$$e'(T_w, p) = e'_w(T_d, p) = e'_w(T_w, p) - \frac{c_{p,a}}{\delta \cdot l_v} \cdot (p - e'_w) \cdot (t - t_w) . \tag{160}$$

D. Pression de vapeur saturante en phase pure

B. Hardy

$-100\ °C \leq \theta \leq 100\ °C$:

$$\ln\left(e_w\left(T_{90}\right)\right) = \sum_{i=0}^{6} a_i \cdot T_{90}{}^{i-2} + a_7 \cdot \ln\left(T_{90}\right), \tag{161}$$

$-100\ °C \leq \theta \leq 0\ °C$:

$$\ln\left(e_i\left(T_{90}\right)\right) = \sum_{i=0}^{4} a_i \cdot T_{90}{}^{i-1} + a_5 \cdot \ln\left(T_{90}\right), \tag{162}$$

a_0	-2,8365744.10^{3}	b_0	-5,8666426.10^{3}
a_1	-6,028076559.10^{3}	b_1	2,232870244.10^{1}
a_2	1,954263612.10^{1}	b_2	1,39387003.10^{-2}
a_3	-2,737830188.10^{-2}	b_3	-3,4262402.10^{-5}
a_4	1,6261698.10^{-5}	b_4	2,7040955.10^{-8}
a_5	7,0229056.10^{-10}	b_5	6,7063522.10^{-1}
a_6	-1,8680009.10^{-13}		
a_7	2,7150305		

Tableau 13. Coefficients pour la pression de vapeur saturante en phase pure selon D. Sonntag.

T_{90} est la température qui doit être mesurée selon l'EIT-90 (K) ;

e_w et e_i sont les pressions de vapeur saturante en phase pure au-dessus de l'eau (et de la glace) dont les coefficients ont été déterminés pour une température mesurée dans l'EIT-90 (Pa).

W. Wagner et A. Pruss

$$\ln\left(\frac{e_w}{p_c}\right) = \frac{T_c}{T_{90}}\left(a_1 \cdot \theta + a_2 \cdot \theta^{1,5} + a_3 \cdot \theta^3 + a_4 \cdot \theta^{3.5} + a_5 \cdot \theta^4 + a_6 \cdot \theta^{7.5}\right), \tag{163}$$

avec $\theta = \left(1 - \frac{T_{90}}{T_c}\right)$, $T_c = 647{,}096\ K$ et $p_c = 22{,}064\ MPa$.

a_1	-7,85951783
a_2	1,84408256
a_3	-11,7866497
a_4	22,6807411

a_5	-15,9618719
a_6	1,80122502

Tableau 14. Coefficients pour la pression de vapeur saturante en phase pure selon W. Wagner et A. Pruss.

IAPWS-IF97

$$\frac{e_w}{p^*} = \left[\frac{2 \cdot C}{-B + \sqrt{B^2 - 4 \cdot A \cdot C}} \right]^4, \tag{164}$$

$$A = \vartheta^2 + n_1 \cdot \vartheta + n_2$$
$$B = n_3 \cdot \vartheta^2 + n_4 \cdot \vartheta + n_5$$
$$C = n_6 \cdot \vartheta^2 + n_7 \cdot \vartheta + n_8$$

$$\vartheta = \frac{T_{90}}{T^*} + \frac{n_9}{\frac{T_{90}}{T^*} - n_{10}},$$

avec $T^* = 1\,K$ et $p^* = 1\,MPa$.

n_1	0,116 705 214 527 67.10^4
n_2	-0,724 213 167 032 06.10^6
n_3	-0,170 738 469 400 92.10^2
n_4	0,120 208 247 024 70.10^5
n_5	-0,323 255 503 223 33.10^7
n_6	0,149 151 086 135 30.10^2
n_7	-0,482 326 573 615 91.10^4
n_8	0,405 113 405 420 57.10^6
n_9	-0,238 555 575 678 49
n_{10}	0,650 175 348 447 98.10^3

Tableau 15. Coefficients pour la pression de vapeur saturante en phase pure selon IAPWS-IF97.

E. Facteur d'augmentation sous forme du viriel

Notations

Par soucis de cohérence avec les définitions en hygrométrie, les notations ne sont pas celle couramment utilisées en thermodynamique des solutions.

a activité ;

e_w pression de vapeur saturante en phase pure de l'eau ;

f fugacité ;

f_w facteur d'augmentation ;

p pression totale ;

x fraction molaire en phase vapeur ;

y fraction molaire en phase liquide ;

ϕ coefficient de fugacité ;

γ coefficient d'activité ;

μ potentiel chimique ;

indices et exposants

w eau ;

a air ;

liq phase liquide ;

vap phase vapeur ;

0 gaz parfait dans les conditions standard ;

$+$ corps pur.

Rappels de thermodynamique chimique [Sch87]

La variation d'énergie interne d'un système thermodynamique de composition variable s'écrit :

$$dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dn_i \ , \tag{165}$$

U d'énergie interne ;

T température ;

S entropie ;

p pression ;

V volume ;

μ_i potentiel chimique de l'espèce i ;

n_i nombre de moles de l'espèce i.

Le potentiel chimique est donc défini comme étant :

$$\mu_i = \left.\frac{\partial U}{\partial n_i}\right|_{S,V,n_j} . \tag{166}$$

On définit l'énergie libre de Gibbs ou enthalpie libre par :

$$G = U + pV - TS , \tag{167}$$

On en déduit la variation d'enthalpie libre :

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i . \tag{168}$$

Ce qui veut dire que :

$$\mu_i = \left.\frac{\partial G}{\partial n_i}\right|_{T,p,n_j} . \tag{169}$$

Pour un système pVT donné, et dans le cas d'une substance pure on a donc :

$$\mu = g , \tag{170}$$

où g n'est autre que l'enthalpie molaire.

A T et n constantes on a :

$$(dG)_{T,n} = V \cdot (dp)_{T,n} . \tag{171}$$

Pour un gaz parfait, $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$ et donc :

$$(dG)_{T,n} = \frac{nRT}{p} \cdot (dp)_{T,n} , \tag{172}$$

que l'on peut écrire :

$$(dg)_T = (d\mu)_T = RT \cdot d(\ln(p))_T . \tag{173}$$

Cette écriture est généralisée pour un composé chimique pur ou constituant un mélange, quelle que soit sa phase. On définit la fugacité f ainsi (f a la dimension d'une pression) :

$$(dg)_T = d\mu \equiv RT \cdot d(\ln(p))_T , \tag{174}$$

on veut retrouver la relation (173) lorsque le gaz est parfait on ajoute donc la condition :

$$\lim_{p \to 0} \frac{f}{p} = 1 \quad où \quad \frac{f}{p} \equiv \phi , \tag{175}$$

où ϕ est le coefficient de fugacité (sans dimension).

Après intégration de (174) on obtient :

$$\mu(T,p) = \mu^0(T) + RT\ln\left(\frac{f}{f^0}\right), \tag{176}$$

μ est le potentiel chimique ;

μ^0 est le potentiel chimique dans l'état standard ;

f est la fugacité température T et à la pression p ;

f^0 est la fugacité dans l'état standard.

Dans le cas d'un mélange on écrit le potentiel chimique de chacune des espèces :

$$\mu(T,p) = \mu^0(T) + RT\ln(a_i), \tag{177}$$

où l'activité de l'espèce chimique i est définie par $a_i = \dfrac{f_i}{f_i^0}$.

On définit le coefficient d'activité généralement utilisé pour la phase liquide par :

$$\gamma_i = \frac{a_i}{y_i}, \tag{178}$$

où y_i est la fraction molaire de l'espèce i.

Pour le gaz, l'état standard est généralement le gaz parfait à la pression standard. Pour les liquides, on choisit généralement le corps pur dans les mêmes conditions de température et de pression.

Equation d'état du viriel

L'équation d'état du viriel permet d'écrire l'équation d'état pour un gaz réel sous forme d'un développement :

$$\frac{pv}{RT} = 1 + \frac{B(T)}{v} + \frac{C(T)}{v^2} + \frac{D(T)}{v^3} + \cdots, \tag{179}$$

ou encore :

$$\frac{pv}{RT} = 1 + B'(T)\cdot p + C'(T)\cdot p^2 + D'(T)\cdot p^3 + \cdots, \tag{180}$$

où v est le volume molaire ;

$B(T)$ et $B'(T)$ sont les seconds coefficients du viriel ;

$C(T)$ et $C'(T)$ sont les troisièmes coefficients du viriel ;

$D(T)$ et $D'(T)$ sont les quatrièmes coefficients du viriel.

Les relations (179) et (180) permettent d'obtenir les relations entre les coefficients du viriel :

$$B' = \frac{B}{RT}, \tag{181}$$

$$C' = \frac{C - B^2}{(RT)^2}, \tag{182}$$

$$D' = \frac{D + 2 \cdot B^3 - 3 \cdot B \cdot C}{(RT)^3}, \tag{183}$$

…

Pour un mélange de plusieurs constituants, la mécanique statistique démontre les règles de mélange suivantes :

$$B_{mélange}(T, x_1, \ldots, x_m) = \sum_{i=1}^{m} \sum_{j=1}^{m} x_i x_j B_{ij}(T), \tag{184}$$

$$C_{mélange}(T, x_1, \ldots, x_m) = \sum_{i=1}^{m} \sum_{j=1}^{m} \sum_{k=1}^{m} x_i x_j x_k C_{ijk}(T), \tag{185}$$

$$D_{mélange}(T, x_1, \ldots, x_m) = \sum_{i=1}^{m} \sum_{j=1}^{m} \sum_{k=1}^{m} \sum_{l=1}^{m} x_i x_j x_k x_l D_{ijkl}(T), \tag{186}$$

…

Avec :

$$B_{ij} = B_{ji}, \tag{187}$$

$$C_{ijk} = C_{ikj} = C_{jik} = C_{jki} = C_{kij} = C_{kji}, \tag{188}$$

…

Equilibre entre l'air et l'eau

On considère que le système est composé deux constituants (air et eau) et que l'air est soluble dans l'eau, l'équilibre des phases se traduit par les égalités suivantes :

$$\mu_w^{liq}(T, p, y_w) = \mu_w^{vap}(T, p, x_w), \tag{189}$$

$$\mu_a^{liq}(T, p, y_w) = \mu_a^{vap}(T, p, x_w), \tag{190}$$

où x_w est la fraction molaire de vapeur d'eau et y_w la fraction molaire d'eau en phase liquide.

Pour l'eau en phase vapeur :

$$\begin{aligned}\mu_w^{vap}(T,p,x_w) &= \mu_w^0(T) + RT\ln\left(f_w^{vap}(T,p,x_w)\right)\\ &= \mu_w^0(T) + RT\ln(x_w) + RT\ln(p) + RT\ln\left(\phi_w^{vap}(T,p,x_w)\right)\end{aligned} \tag{191}$$

Pour l'eau en phase liquide :

$$\mu_w^{liq}(T,p,y_w) = \mu_w^{liq+}(T,p) + RT\ln(y_w) + RT\ln\left(\gamma_w^{liq}(T,p,y_w)\right). \tag{192}$$

La relation (189) donne donc :

$$\begin{aligned}\mu_w^0(T) + RT\ln(x_w) + RT\ln(p) + RT\ln\left(\phi_w^{vap}(T,p,x_w)\right) = \mu_w^{liq+}(T,p)\\ + RT\ln(y_w)\\ + RT\ln\left(\gamma_w^{liq}(T,p,y_w)\right)\end{aligned} \tag{193}$$

Pour l'équilibre en phase pure $x_w = y_w = 1$ et donc :

$$\mu_w^{liq}(T,e_w(T)) = \mu_w^{vap}(T,e_w(T)) = \mu_w^{liq+}(T,e_w(T)). \tag{194}$$

Ce qui donne :

$$\mu_w^{liq+}(T,e_w(T)) = \mu_w^0(T) + RT\ln(e_w(T)) + RT\ln\left(\phi_w^{vap+}(T,e_w(T))\right). \tag{195}$$

Donc :

$$\mu_w^0(T) = \mu_w^{liq+}(T,e_w(T)) - RT\ln(e_w(T)) - RT\ln\left(\phi_w^{vap+}(T,e_w(T))\right). \tag{196}$$

Les relations (193) et (196) donnent :

$$\begin{aligned}&RT\ln(x_w) + RT\ln(p) - RT\ln(e_w(T)) - RT\ln\left(\phi_w^{vap}(T,e_w(T))\right) + RT\ln\left(\phi_w^{vap}(T,p,x_w)\right)\\ &= \mu_w^{liq+}(T,p) - \mu_w^{liq+}(T,e_w(T)) + RT\ln(y_w) + RT\ln\left(\gamma_w^{liq}(T,p,y_w)\right)\end{aligned} \tag{197}$$

Pour une température fixée on a :

$$(dg)_T = v\cdot(dp)_T. \tag{198}$$

Et donc :

$$g(T,p_2) - g(T,p_1) = \int_{p_1}^{p_2} v(T,p)\cdot dp_T. \tag{199}$$

Pour le potentiel chimique de l'eau pure en phase liquide on a :

$$\mu_w^{liq+}(T,p) - \mu_w^{liq+}(T,e_w(T)) = \int_{e_w(T)}^{p} v_w^{liq}(T,p')\cdot dp'_T. \tag{200}$$

Les relations (197) et (200) ainsi que la définition du facteur d'augmentation donnent :

$$RT\ln\left(f_w(T,p)\right)+RT\ln\left(\phi_w^{vap}(T,p,x_w)\right)-RT\ln\left(\phi_w^{vap+}(T,e_w(T))\right)$$
$$=\int_{e_w(T)}^{p} v_w^{liq}(T,p')\cdot dp'+RT\ln(y_w)+RT\ln\left(\gamma_w^{liq}(T,p,y_w)\right) \tag{201}$$

Coefficient de fugacité du corps pur

Pour un corps pur à température constante on peut écrire :

$$d\mu_i(T,p)=v_i(T,p)\cdot dp\,. \tag{202}$$

Et donc :

$$d\mu_i^{GP}(T,p)=v_i^{GP}(T,p)\cdot dp=\frac{RT}{p}\cdot dp\,, \tag{203}$$

$$\mu_i(T,p)-\mu_i^{GP}(T,p)=\int_0^p\left(v_i(T,p')-\frac{RT}{p'}\right)\cdot dp'\,, \tag{204}$$

$$RT\ln\left(\phi_i^{+}(T,p)\right)=\int_0^p\left(v_i(T,p')-\frac{R\cdot T}{p'}\right)\cdot dp'\,. \tag{205}$$

En utilisant le développement du viriel (180) :

$$v-\frac{RT}{p}=RTB'(T)+RTC'(T)\cdot p+RTD'(T)\cdot p^2+\cdots \tag{206}$$

De plus en utilisant la relation (205) :

$$RT\ln\left(\phi_i^{+}(T,p)\right)=RTB'(T)\cdot p+RTC'(T)\cdot\frac{p^2}{2}+RTD'(T)\cdot\frac{p^3}{3}+\cdots \tag{207}$$

En se limitant à l'ordre 2 dans le développement du viriel :

$$RT\ln\left(\phi_i^{+}(T,p)\right)=B_{ii}(T)\cdot p+\frac{C_{iii}(T)-B_{ii}^2(T)}{2RT}\cdot p^2\,. \tag{208}$$

Coefficient de fugacité d'une espèce dans un mélange

La relation (205) est identique sauf que le coefficient de fugacité est celui de l'espèce dans le mélange et de même pour le volume molaire qui est remplacé par le volume molaire partiel :

$$RT\ln\left(\phi_i(T,p,x_1,\ldots,x_m)\right)=\int_0^p\left(\overline{v_i}(T,p',x_1,\ldots,x_m)-\frac{RT}{p'}\right)\cdot dp'\,, \tag{209}$$

où le volume molaire de l'espèce est donné par :

$$\overline{v}_i(T,p,x_1,\ldots,x_m)=\left.\frac{\partial(nv)}{\partial n_i}\right|_{T,p,n_j}, \tag{210}$$

v est le volume molaire du mélange ;

n est le nombre total de moles ;

n_i est le nombre de moles de l'espèce i.

Le volume molaire du mélange est donné par la relation suivante :

$$v=\frac{RT}{p}+B_m(T)+\frac{C_m(T)-B_m{}^2(T)}{RT}\cdot p+\cdots \tag{211}$$

Et donc pour le volume molaire partiel on aura :

$$\overline{v}_i=\frac{RT}{p}+\frac{\partial(nB_m(T))}{\partial n_i}+p\cdot\frac{\partial}{\partial n_i}\left(n\cdot\frac{C_m(T)-B_m{}^2(T)}{RT}\right)+\cdots \tag{212}$$

Pour le coefficient de fugacité :

$$RT\ln(\phi_i(T,p,x_1,\ldots,x_m))=\frac{\partial(nB_m(T))}{\partial n_i}\cdot p+\frac{p^2}{2}\cdot\frac{\partial}{\partial n_i}\left(n\cdot\frac{C_m(T)-B_m{}^2(T)}{RT}\right)+\cdots \tag{213}$$

Sachant que :

$$B_m(T)=x_w{}^2B_{ww}(T)+x_a{}^2B_{aa}(T)+2x_wx_aB_{aw}(T), \tag{214}$$

$$C_m(T)=x_a{}^3C_{aaa}(T)+3x_a{}^2x_wC_{aaw}(T)+3x_ax_w{}^2C_{aww}(T)+x_w{}^3C_{www}(T). \tag{215}$$

On obtient :

$$\frac{\partial}{\partial n_a}(nB_m(T))=-x_w{}^2B_{ww}(T)+x_a(x_a+2x_w)\cdot B_{aa}(T)+2x_w{}^2B_{aw}(T), \tag{216}$$

$$\frac{\partial}{\partial n_w}(nB_m(T))=x_w(x_w+2x_a)\cdot B_{ww}(T)-x_a{}^2B_{aa}(T)+2x_a{}^2B_{aw}(T), \tag{217}$$

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial n_a}(nC_m(T))=&-x_a{}^2(3x_w+x_a)C_{aaa}(T)+6x_ax_w{}^2C_{aaw}(T)+3x_w{}^2(x_w-x_a)C_{aww}(T)\\&-2x_w{}^3C_{www}(T)\end{aligned} \tag{218}$$

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial n_w}(nC_m(T))=&-2x_a{}^3C_{aaa}(T)+3x_a{}^2(x_a-x_w)\cdot C_{aaw}(T)+6x_a{}^2x_wC_{aww}(T)\\&+x_w{}^2(3x_a+x_w)\cdot C_{www}(T)\end{aligned} \tag{219}$$

$$\frac{\partial}{\partial n_a}\left(n \cdot B_m{}^2(T)\right) = -3x_w{}^4 \cdot B_{ww}(T) + x_a{}^3(4x_w + x_a) \cdot B_{aa}{}^2(T)$$
$$+ 2x_w{}^2 x_a(2x_w - x_a) \cdot \left(B_{ww}(T) \cdot B_{aa}(T) + 2B_{aw}{}^2(T)\right) \tag{220}$$
$$+ 4x_w{}^3(x_w - 2x_a) \cdot B_{ww}(T) \cdot B_{aw}(T) + 12x_w{}^2 x_a{}^2 \cdot B_{aa}(T) \cdot B_{aw}(T)$$

$$\frac{\partial}{\partial n_w}\left(nB_m{}^2(T)\right) = x_w{}^3(4x_a + x_w) \cdot B_{ww}{}^2(T) - 3x_a{}^4 B_{aa}{}^2(T)$$
$$+ 2x_a{}^2 x_w(2x_a - x_w) \cdot \left(B_{ww}(T) \cdot B_{aw}(T) + 2B_{aw}{}^2(T)\right) \tag{221}$$
$$+ 12x_a{}^2 x_w{}^2 B_{ww}(T) \cdot B_{aw}(T) + 4x_a{}^3(x_a - 2x_w) \cdot B_{aa}(T) \cdot B_{aw}(T)$$

L'équation (213) pour la vapeur d'eau pure donne :

$$RT \ln\left(\phi_w^{vap+}(T, e_w(T))\right) = B_{ww}(T) \cdot e_w(T) + e_w{}^2(T) \cdot \frac{C_{www}(T) - B_{ww}{}^2(T)}{2RT} + \cdots, \tag{222}$$

pour la vapeur d'eau au sein du mélange :

$$R \cdot T \cdot \ln\left(\phi_w^{vap}(T, p, x_w)\right) = \left(x_w(x_w + 2x_a)B_{ww}(T) - x_a{}^2 B_{aa}(T) + 2x_a{}^2 B_{aw}(T)\right) \cdot p$$
$$+ \frac{X}{2RT} \cdot p^2 + \cdots \tag{223}$$

Avec :

$$X = -2x_a{}^3 C_{aaa}(T) + 3x_a{}^2(x_a - x_w)C_{aaw}(T) + 6x_a{}^2 x_w C_{aww}(T)$$
$$+ x_w{}^2(3x_a + x_w)C_{www}(T) - x_w{}^3(4x_a + x_w)B_{ww}{}^2(T) + 3x_a{}^4 B_{aa}{}^2(T)$$
$$- 2x_a{}^2 x_w(2x_a - x_w)\left(B_{ww}(T) \cdot B_{aa}(T) + 2B_{aw}{}^2(T)\right) \tag{224}$$
$$- 12x_a{}^2 x_w{}^2 B_{ww}(T) \cdot B_{aw}(T) - 4x_a{}^3(x_a - 2x_w)B_{aa}(T) \cdot B_{aw}(T)$$

Pour l'air, l'équilibre entre phases s'écrit :

$$\mu_a^{vap}(T, p, x_w) = \mu_a^{liq}(T, p, y_w). \tag{225}$$

Si la solubilité de l'air dans l'eau est faible on a $y_a \to 0$ et on en déduit :

$$f_a^{liq}(T, p, y_w) = f_a^{vap}(T, p, x_w) = H_a(T, p) \cdot y_a, \tag{226}$$

$$\gamma_w^{liq}(T, p, y_w) \to 1, \tag{227}$$

où $H_a(T, p)$ est la constante de Henry pour l'air.

Et donc :

$$y_w = 1 - y_a = 1 - x_a p \cdot \frac{\phi_a^{vap}(T, p, x_w)}{H_a(T, p)}. \tag{228}$$

On peut alors exprimer le facteur d'augmentation en fonction des différents coefficients du viriel et de la fraction molaire de l'air dans la phase gazeuse en utilisant la relation (197) :

$$
\begin{aligned}
RT\ln\left(f_w(T,p)\right) = & \int_{e_w(T)}^{p} v_w^{liq}(T,p')\cdot dp' + RT\ln\left(1 - x_a p\cdot\frac{\phi_a^{vap}(T,p,x_w)}{H_a(T,p)}\right) \\
& + x_a{}^2 B_{aa}(T)\cdot p - B_{ww}(T)\cdot\left(\left(1-x_a{}^2\right)p - e_w(T)\right) \\
& + x_a{}^3\frac{C_{aaa}(T)}{RT}p^2 + \frac{3C_{aaw}(T)}{2RT}\cdot x_a{}^2(1-2x_a)p^2 - 3x_a{}^2(1-x_a)\cdot\frac{C_{aww}(T)}{RT}\cdot p^2 \\
& - \frac{3B_{aa}{}^2(T)}{2RT}\cdot x_a{}^4 p^2 - \frac{C_{www}(T)}{2RT}\left(\left(1-x_a{}^2\right)(1+2x_a)p^2 - e_w{}^2(T)\right) \\
& - \frac{B_{aa}(T)\cdot B_{ww}(T)}{RT}\cdot x_a{}^2(1-x_a)(1-3x_a)p^2 \\
& - \frac{B_{ww}{}^2(T)}{2RT}\cdot\left(e_w{}^2(T) - (1-x_a)^3(1+3x_a)p^2\right) \\
& + B_{aw}(T)\cdot\left(-2x_a{}^2 - 2x_a{}^3(2-3x_a)\frac{B_{aa}(T)}{RT}\cdot p + 6x_a{}^2(1-x_a)^2\frac{B_{ww}(T)}{RT}\cdot p\right)p \\
& - \frac{2B_{aw}{}^2(T)}{RT}\cdot x_a{}^2(1-x_a)(1-3x_a)p^2
\end{aligned}
\tag{229}
$$

R.W. Hyland remplace le premier terme par le produit du volume molaire à la différence de pression en supposant que la phase liquide est incompressible.

F. Facteur d'augmentation

L. Greenspan

$$f = \exp\left[\alpha \cdot \left(1 - \frac{e_s}{p}\right) + \beta \cdot \left(\frac{p}{e_s} - 1\right)\right], \tag{230}$$

$$\alpha = \sum_{i=0}^{3} A_i \cdot t^i ,$$

$$\ln \beta = \sum_{i=0}^{3} B_i \cdot t^i ,$$

où t est la température mesurée selon l'EIPT-68 ou l'EIT-90 (°C) ;

e_s est la pression de vapeur saturante en phase pure au dessus de l'eau ou de la glace ;

p est la pression totale de l'air humide.

eau -50 °C à 0 °C		eau 0 °C à 100 °C		glace -100 °C à 0°C	
A_0	$3{,}621\ 83.10^{-4}$	A_0	$3{,}536\ 24.10^{-4}$	A_0	$3{,}644\ 49.10^{-4}$
A_1	$2{,}605\ 53.10^{-5}$	A_1	$2.932\ 28.10^{-5}$	A_1	$2{,}936\ 31.10^{-5}$
A_2	$3{,}865\ 01.10^{-7}$	A_2	$2{,}614\ 74.10^{-7}$	A_2	$4{,}886\ 35.10^{-7}$
A_3	$3{,}824\ 49.10^{-9}$	A_3	$8{,}575\ 38.10^{-9}$	A_3	$4{,}365\ 43.10^{-9}$
B_0	$-1{,}076\ 04.10^{1}$	B_0	$-1{,}075\ 88.10^{1}$	B_0	$-1{,}072\ 71.10^{1}$
B_1	$6{,}397\ 25.10^{-2}$	B_1	$6{,}325\ 29.10^{-2}$	B_1	$7{,}619\ 89.10^{-2}$
B_2	$-2{,}634\ 16.10^{-4}$	B_2	$-2{,}535\ 91.10^{-4}$	B_2	$-1{,}747\ 71.10^{-4}$
B_3	$1{,}672\ 54.10^{-6}$	B_3	$6{,}337\ 84.10^{-7}$	B_3	$2{,}467\ 21.10^{-6}$

Tableau 16. Coefficients pour le facteur d'augmentation selon L. Greenspan.

B. Hardy

Les relations sont les mêmes que pour celles de L. Greenspan. Les coefficient tiennent compte de l'EIT-90.

eau -50 °C à 0 °C		eau 0 °C à 100 °C		glace -100 °C à 0°C	
A_0	$3{,}621\ 83.10^{-4}$	A_0	$3{,}536\ 24.10^{-4}$	A_0	$3{,}644\ 49.10^{-4}$
A_1	$2{,}606\ 12.10^{-5}$	A_1	$2.932\ 28.10^{-5}$	A_1	$2{,}936\ 76.10^{-5}$
A_2	$3{,}866\ 78.10^{-7}$	A_2	$2{,}616\ 90.10^{-7}$	A_2	$4{,}887\ 48.10^{-7}$
A_3	$3{,}826\ 90.10^{-9}$	A_3	$8{,}581\ 36.10^{-9}$	A_3	$4{,}366\ 99.10^{-9}$

B_0	$-1{,}076\ 04.10^{1}$	B_0	$-1{,}075\ 88.10^{1}$	B_0	$-1{,}072\ 71.10^{1}$
B_1	$6{,}398\ 74.10^{-2}$	B_1	$6{,}326\ 81.10^{-2}$	B_1	$7{,}621\ 51.10^{-2}$
B_2	$-2{,}635\ 16.10^{-4}$	B_2	$-2{,}536\ 89.10^{-4}$	B_2	$-1{,}749\ 02.10^{-4}$
B_3	$1{,}672\ 51.10^{-6}$	B_3	$6{,}340\ 53.10^{-7}$	B_3	$2{,}466\ 83.10^{-6}$

Tableau 17. Coefficients pour le facteur d'augmentation selon B. Hardy.

G. Relations pour les générateurs d'air humide

Générateur à mélange

Les notations utilisées sont celles définies au §3.2.

On note r_s le rapport de mélange du gaz en sortie de saturateur, r_a le rapport de mélange du gaz sec en entrée et r le rapport de mélange du gaz humide après mélange.

La conservation de la masse de vapeur d'eau permet d'écrire :

$$d_s \cdot r_s + d_a \cdot r_a = (d_s + d_a) \cdot r \,, \tag{231}$$

ce qui donne :

$$r = \gamma \cdot r_s + (1-\gamma) \cdot r_a \,, \tag{232}$$

avec $\gamma = \dfrac{d_s}{d_s + d_a}$.

La pression de vapeur d'eau du gaz humide en sortie peut s'écrire en fonction du rapport de mélange :

$$e' = \frac{r}{r+\delta} \,. \tag{233}$$

Les relations (232) et (233) donnent la relation suivante :

$$e' = \frac{\gamma \cdot r_s + (1-\gamma) \cdot r_a}{\gamma \cdot r_s + (1-\gamma) \cdot r_a + \delta} \,. \tag{234}$$

Sachant que $r_s = \delta \cdot \dfrac{e'_w(T_s, p_s)}{p_s - e'_w(T_s, p_s)}$ et $r_a = \delta \cdot \dfrac{e'_w(T_{d,a}, p_a)}{p_s - e'_w(T_{d,a}, p_a)}$, et en utilisant les notations suivantes :

$e'_w(T_s, p_s) \equiv e'_s$;

$e'_w(T_{d,a}, p_a) \equiv e'_a$,

on obtient la relation suivante :

$$e' = e'_w(T_d, p) = \frac{\gamma \cdot e'_s \cdot (p_a - e'_a) + (1-\gamma) \cdot e'_a \cdot (p_s - e'_s)}{\gamma \cdot e'_s \cdot (p_a - e'_a) + (1-\gamma) \cdot e'_a \cdot (p_s - e'_s) + (p_a - e'_a) \cdot (p_s - e'_s)} \,. \tag{235}$$

En développant puis en simplifiant le dénominateur de la relation (235) on obtient la relation (26).

Générateurs 2-T et 2-p

On utilise les notations des §3.3 et §3.4.

La pression partielle de vapeur d'eau en sortie de saturateur est saturante et peut s'écrire en fonction de la fraction molaire de vapeur d'eau :

$$e'_w\left(T_s, p_s\right) = x_{vw} \cdot p_s \,, \tag{236}$$

où x_{vw} est la fraction molaire de vapeur d'eau de l'air humide saturé à la température T_s et à la pression p_s.

Entre le saturateur et l'hygromètre, on suppose qu'il n'y a pas de condensation, la fraction molaire est conservée. La pression partielle de vapeur d'eau au niveau de l'hygromètre s'écrit donc :

$$e' = e_w'\left(T_d, p\right) = x_{vw} \cdot p \,. \tag{237}$$

On peut déduire des deux relations précédentes que :

$$e'_w\left(T_d, p\right) = e'_w\left(T_s, p_s\right) \cdot \frac{p}{p_s} \,. \tag{238}$$

L'humidité relative dans la chambre d'essai s'obtient alors facilement :

$$U_w = 100 \cdot \left.\frac{e'}{e'_w}\right|_{T_{ce}, p_{ce}} = 100 \cdot \frac{e'_w\left(T_s, p_s\right)}{e'_w\left(T_{ce}, p_{ce}\right)} \cdot \frac{p_{ce}}{p_s} \,. \tag{239}$$

Les relations sont identiques pour les générateurs à deux pressions et à deux températures. On remarque dans le cas d'un générateur à deux températures que $\frac{p_{ce}}{p_s} \approx 1$.

H. Loi de Laplace et loi de Kelvin

Loi de Laplace

Supposons une calotte sphérique et effectuons un bilan des forces sur celle-ci (cf. Figure 64).

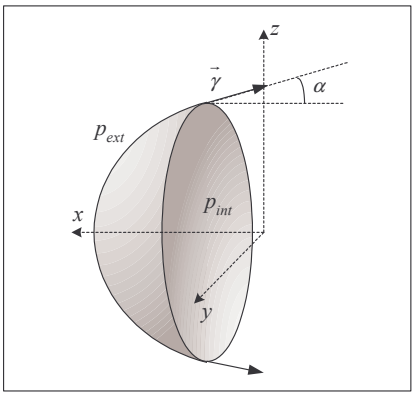


Figure 64. Calotte sphérique.

La force $\overrightarrow{df}_{\text{int}}$ agissant sur l'élément de surface dS induit par la pression p_{int} s'écrit :

$$\overrightarrow{df}_{\text{int}} = p_{\text{int}} \cdot \overrightarrow{dS} . \tag{240}$$

La résultante $\vec{f}_{\text{int}}$ agissant sur la calotte sphérique est dirigée suivant l'axe (Ox). En effet, du fait de la symétrie du système les composantes suivant (Oy) s'annule entre elles. Il en est de même pour les composantes suivant (Oz). Pour déterminer $\vec{f}_{\text{int}}$ il suffit donc d'intégrer sa composante suivant $\vec{u}_x$ sur la calotte :

$$\vec{f}_{\text{int}} = \iint \left(\overrightarrow{df}_{\text{int}} \cdot \vec{u}_x\right) \cdot \vec{u}_x = p_{\text{int}} \cdot \iint \left(\overrightarrow{dS} \cdot \vec{u}_x\right) \cdot \vec{u}_x . \tag{241}$$

Or on a :

$$\overrightarrow{dS} = r^2 \cdot \sin\theta \cdot d\theta \cdot d\varphi \cdot \vec{u}_r , \tag{242}$$

et donc :

$$\overrightarrow{dS} \cdot \vec{u}_x = r^2 \cdot \sin^2\theta \cdot \cos\varphi \cdot d\theta \cdot d\varphi . \tag{243}$$

On en déduit la résultante :

$$\vec{f}_{\text{int}} = p_{\text{int}} \cdot r^2 \cdot \int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} \int_0^{\pi} \sin^2\theta \cdot \cos\varphi \cdot d\theta \cdot d\varphi \cdot \vec{u}_x = p_{\text{int}} \cdot \pi \cdot r^2 \cdot \vec{u}_x . \tag{244}$$

La résultante $\vec{f}_{ext}$ agissant sur la calotte sphérique et induite par p_{ext} est donc :

$$\vec{f}_{ext} = -p_{ext} \cdot \pi \cdot r^2 \cdot \vec{u_x} \,. \tag{245}$$

Le bilan des forces s'écrit :

$$\vec{f}_{\text{int}} + \vec{f}_{ext} - 2 \cdot \pi \cdot r \cdot \gamma \cdot \cos\alpha \cdot \vec{u_x} = 0 \,, \tag{246}$$

où γ est la tension de surface (0,073 N.m^{-1} à 20 °C pour l'eau) ;

Ce qui permet d'obtenir la loi de Laplace :

$$p_{\text{int}} - p_{ext} = \frac{2 \cdot \gamma}{r} \cdot \cos\alpha \,. \tag{247}$$

Cette relation est valable pour l'une des deux configurations de la Figure 65 avec α égal à zéro. Cela signifie que la pression du côté concave de l'interface est toujours supérieure à la pression du côté convexe.

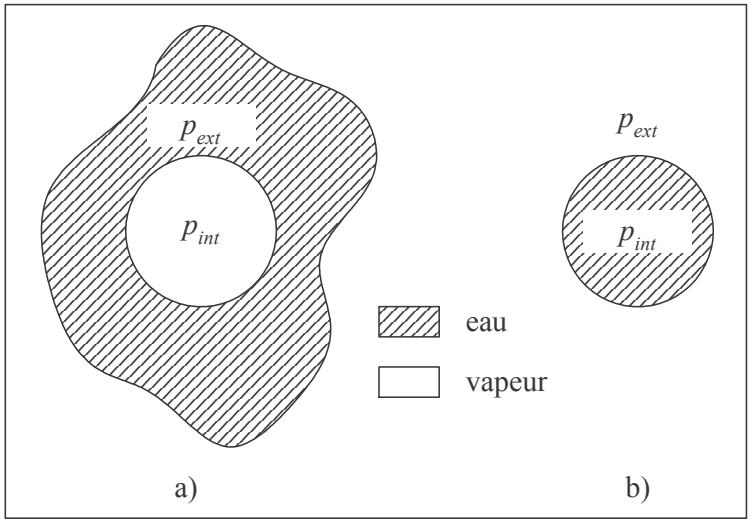


Figure 65. Interfaces convexe et concave.

Equation de Kelvin

La variation d'enthalpie libre molaire pour une température fixée est donnée par :

$$(dg)_T = v \cdot dp \,. \tag{248}$$

La variation d'enthalpie molaire pour de la vapeur d'eau passant de l'équilibre au-dessus d'une surface plane à l'équilibre au-dessus d'une goutte de rayon r, en supposant que c'est un gaz parfait, est :

$$\left(dg^{vap}\right)_T = \frac{R \cdot T}{p} \cdot dp \,. \tag{249}$$

On obtient après intégration :

$$\left(\Delta g^{vap}\right)_T = R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{e_r}{e_w}\right). \tag{250}$$

La variation d'enthalpie molaire pour de l'eau passant de l'équilibre avec une interface plane à l'équilibre avec interface rayon r, est :

$$\left(dg^{liq}\right)_T = v \cdot dp\,. \tag{251}$$

On obtient après intégration en supposant l'eau incompressible :

$$\left(\Delta g^{liq}\right)_T = v^{liq} \cdot \left(p_{in} - e_w\right) = \frac{2 \cdot \gamma}{r} \cdot \cos\alpha\,. \tag{252}$$

On doit avoir égalité de la variation d'enthalpie des deux phases :

$$\left(\Delta g^{liq}\right)_T = \left(\Delta g^{vap}\right)_T, \tag{253}$$

ce qui donne la loi de Kelvin :

$$e_r = e_w \cdot e^{\pm\frac{2\cdot\gamma\cdot v}{r\cdot R\cdot T}\cdot\cos\alpha}, \tag{254}$$

le signe "-" apparaît dans l'équation (252) lorsque l'on considère la vapeur au-dessus d'une interface convexe.

I. Spécifications sur le débit pour les capteurs General Eastern.

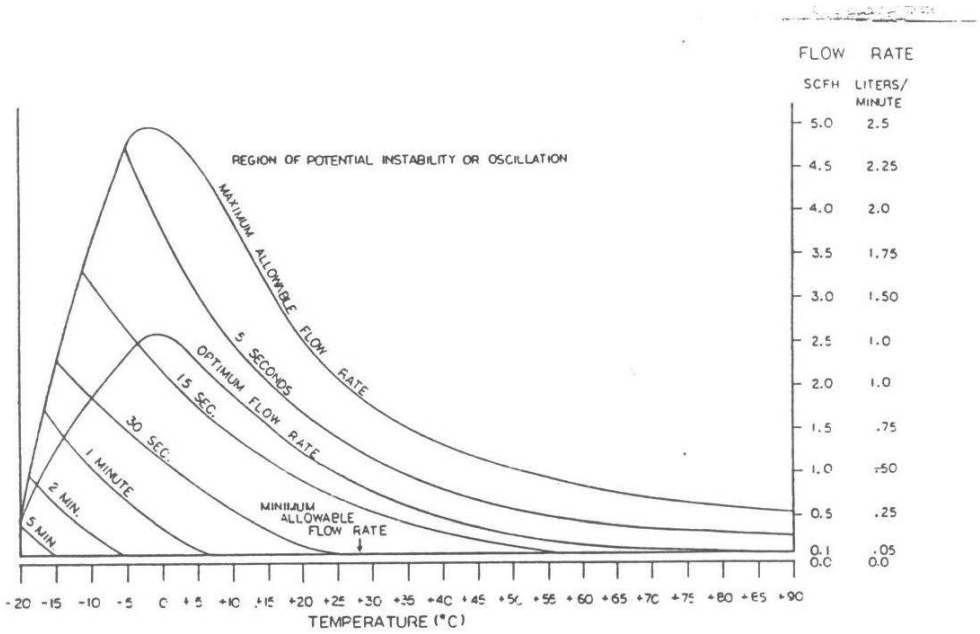


FIGURE 3.1 débit recommandé, sonde 1111L/1111H

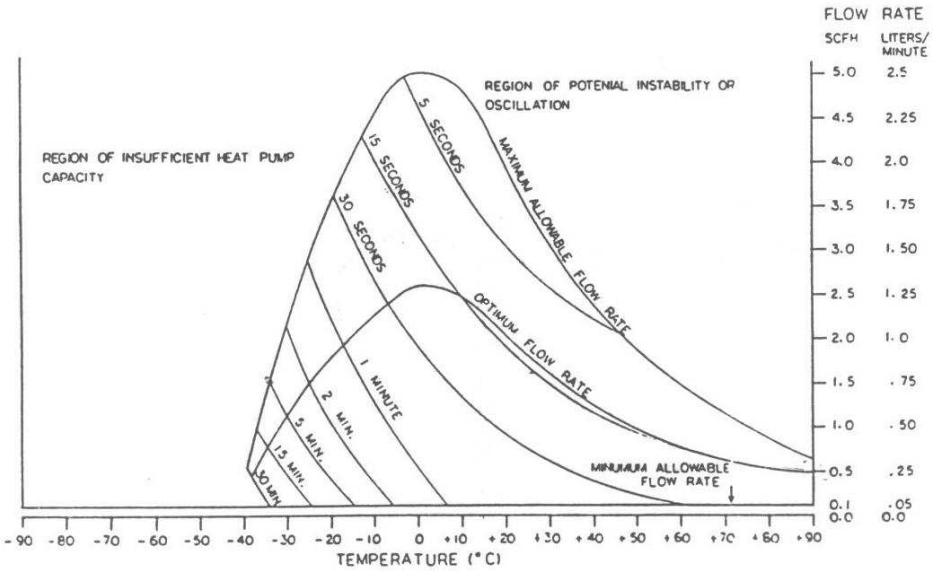


FIGURE 3.2 débit recommandé, sonde 1211 H

J. Masse volumique de l'azote humide

L'azote sec et la vapeur d'eau sont considérés comme étant des gaz parfaits :

$$p_a = \rho_a \cdot \frac{RT}{M_a}$$
$$p_v = \rho_v \cdot \frac{RT}{M_w} \tag{255}$$

où M_a est la masse molaire de l'azote (0,028 kg.mol^{-1}) ;

M_w est la masse molaire de l'eau (0,014 kg.mol^{-1}) ;

p_a est la pression de l'azote (Pa) ;

p_v est la pression de la vapeur d'eau (Pa) ;

ρ_a est la masse volumique de l'azote (kg.m^{-3}) ;

ρ_v est la masse volumique de la vapeur d'eau (kg.m^{-3}).

La masse volumique ρ de l'azote humide est la masse volumique de l'azote sec ajoutée à la masse volumique de la vapeur d'eau :

$$\rho = \rho_a + \rho_v \,. \tag{256}$$

Selon la loi de Dalton, la pression p de l'azote humide est donnée par :

$$p = p_a + p_v \,. \tag{257}$$

On obtient l'expression donnant la masse volumique de l'azote humide :

$$\rho = \frac{M_a}{RT} \cdot \left(p + p_v \cdot (\delta - 1)\right), \tag{258}$$

avec $\delta = \dfrac{M_w}{M_a}$.

K. Coefficient de diffusion de la vapeur d'eau dans l'azote

Le coefficient de diffusion pour des mélanges de gaz binaires à faibles pressions est issu de la résolution de l'équation de Boltzmann. L'expression obtenue par Chapman et Enskog est [Rei87] :

$$D_{AB} = \frac{3}{16} \cdot \frac{\left(\frac{4\pi kT}{M_{AB}}\right)^{1/2}}{n\pi\sigma_{AB}^2\Omega_D} \cdot f_D, \tag{259}$$

où D_{AB} est le coefficient de diffusion de l'espèce A dans l'espèce B ;

f_D est le facteur de correction ;

k est la constante de Boltzmann ;

M_A est la masse molaire de l'espèce A ;

M_B est la masse molaire de l'espèce B ;

M_{AB} vaut $2 \cdot \left(M_A^{-1} + M_B^{-1}\right)^{-1}$;

n est la densité moléculaire du mélange ;

T est la température du mélange gazeux ;

σ_{AB} est la longueur caractéristique ;

Ω_D est l'intégrale de collision.

On considère que $D_{AB} = D_{BA}$.

Si n est déterminé par l'équation d'état des gaz parfaits et f_D choisi égal à 1, il est possible de simplifier l'expression de D_{AB}. L'expression obtenue par Fuller et al. est la suivante [Rei87] :

$$D_{AB} = \frac{0,00143 \cdot T^{1,75}}{p \cdot M_{AB}^{1/2} \cdot \left(\Sigma_A^{1/3} + \Sigma_B^{1/3}\right)^2}, \tag{260}$$

où le coefficient de diffusion D_{AB} est exprimé en $cm^2.s^{-1}$;

M_{AB} exprimé en $g.mol^{-1}$.

p est la pression du mélange (bar) ;

T la température du mélange (K) ;

Σ_A est le volume de diffusion de l'espèce A ;

Σ_B est le volume de diffusion de l'espèce B ;

Les volumes de diffusion sont calculés à partir de données expérimentales et sont donnés pour quelques espèces dans [Rei87] (cf. Tableau 18).

L'expression du coefficient de diffusion de la vapeur d'eau dans l'azote en fonction de la température et à 1 atm est :

$$D = 1,22045.10^{-9} \cdot T^{1,75}, \tag{261}$$

avec D exprimé en $m^2.s^{-1}$ et T en K.

Volumes de diffusion atomique			
C	15,9	F	14,7
H	2,31	Cl	21,0
O	6,11	Br	21,9
N	4,54	I	29,8
		S	22,9
Volumes de diffusion de molecules simples			
He	2,67	CO	18,0
Ne	5,98	CO_2	26,9
Ar	16,2	N_2O	35,9
Kr	24,5	NH_3	20,7
Xe	32,7	H_2O	13,1
H_2	6,12	SF_6	71,3
D_2	6,84	Cl_2	38,4
N_2	18,5	Br_2	69,0
O_2	16,3	SO_2	41,8
Air	19,7		

Tableau 18. Volumes de diffusion.

L. Loi de propagation des incertitudes

Soit la variable aléatoire Y exprimée en fonction des $\{X_i\}$. On note $\vec{X} = (X_1, \ldots, X_i, \ldots, X_n)$ et $E(\vec{X}) = \vec{\mu}$:

$$Y = f(X_1, \ldots, X_i, \ldots, X_n). \tag{262}$$

On effectue un développement limité de la fonction f au voisinage de $\vec{\mu}$:

$$Y = f(\vec{\mu}) + \sum_{i=1}^{n} (X_i - \mu_i) \cdot \left. \frac{\partial f}{\partial X_i} \right|_{\vec{X} = \vec{\mu}} + o(X_i - \mu_i)^2, \tag{263}$$

et donc en négligeant les termes d'ordre 2 :

$$E[Y] \cong f(\vec{\mu}), \tag{264}$$

$$\left(Y - f(\vec{\mu})\right)^2 \cong \sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{n} (X_i - \mu_i) \cdot (X_j - \mu_j) \cdot \left. \frac{\partial f}{\partial X_i} \cdot \frac{\partial f}{\partial X_j} \right|_{\vec{X} = \vec{\mu}}. \tag{265}$$

Or $V[Y] = E\left[(Y - E[Y])^2\right]$ et donc :

$$V[Y] \cong \sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{n} E\left[(X_i - \mu_i) \cdot (X_j - \mu_j)\right] \cdot \left. \frac{\partial f}{\partial X_i} \cdot \frac{\partial f}{\partial X_j} \right|_{\vec{X} = \vec{\mu}}, \tag{266}$$

$$V[Y] \cong \sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{n} Cov[X_i, X_j] \cdot \left. \frac{\partial f}{\partial X_i} \cdot \frac{\partial f}{\partial X_j} \right|_{\vec{X} = \vec{\mu}}. \tag{267}$$

Index Biographique

Avogadro, Amedeo (1776-1856)

Né à Turin, il commence par suivre des études de droit puis se décide sur le tard à suivre des études scientifiques. Il occupe dès 1820 jusqu'à sa mort la chaire de physique de Turin créée pour lui. Il énonce en 1811 la loi aujourd'hui connue sous le nom de "loi d'Avogadro" qui indique que deux volumes égaux de gaz différents pris dans les mêmes conditions de pression et de température comportent le même nombre de molécules. Son nom reste alors associé au nombre d'Avogadro donnant le nombre de particules contenues dans une mole.

Boltzmann, Ludwig (1844-1906)

Né à Vienne dans une famille aisée, il entre à l'université de sa ville natale en 1863 où il est l'élève de Josef Stefan. Il conduit une carrière de professeur de physique et de mathématiques durant laquelle ses travaux de recherche le mènent à rapprocher les probabilités et la thermodynamique. C'est donc en partie grâce à Ludwig Boltzmann qu'émergera cette nouvelle discipline qu'est la physique statistique.

Il est à l'origine de la formule célèbre définissant l'entropie statistique aujourd'hui gravée sur sa tombe : $S = k_B \cdot \ln(W)$, où W est le nombre microscopique d'états accessible. Nous lui devons aussi l'équation de Boltzmann qui modélise le comportement d'un gaz. Sa vie restera marquée par les oppositions vives de la communauté scientifique envers ses concepts qui le plongeront dans une profonde dépression. Il mettra fin à ses jours à Vienne en 1906.

Celsius, Anders (1701-1744)

Né à Uppsala en Suède, il devient professeur d'astronomie à l'université de sa ville. En 1737, il participe à l'expédition en Laponie menée par Maupertuis pour mesurer la longueur d'un degré du méridien. Celle-ci permettra de confirmer la prédiction de Newton affirmant que la Terre est aplatie aux pôles. La notoriété acquise lors de cette expédition lui permettra la construction de l'observatoire d'Uppsala en 1740 dont il sera nommé directeur.

Cependant, il est reste connu pour l'élaboration en 1742 d'un thermomètre à mercure basé sur une échelle centésimale des températures dont le point d'ébullition de l'eau est fixé à 0 et le point de congélation fixé à 100. Cette échelle sera inversée après sa mort pour prendre la forme que nous lui connaissons aujourd'hui. Anders Celsius meurt en 1744 d'une tuberculose.

Clapeyron, Benoît Paul Emile (1799-1864)

Né à Paris, il fait ses études à l'école polytechnique. Il quitte Paris en 1820 pour enseigner à Saint-Pétersbourg. A son retour à Paris après la révolution de juillet 1830, il participe activement à l'élaboration de la ligne de chemin de fer reliant Paris à Saint-Germain.

Il développera le travail du physicien Sadi Carnot donnant notamment la traduction graphique d'un cycle de Carnot, connue sous le nom de diagramme de Clapeyron. Il définira la notion de transformation réversible et établira la célèbre formule de Clapeyron donnant la chaleur latente de changement d'état d'un cops pur. Il sera élu membre de l'académie des sciences en 1858.

Dalton, John (1766-1844)

Né en 1766 à Eaglesfield, il devient en 1793 professeur de sciences au New College de Manchester. En 1794, il découvre qu'il ne perçoit pas certaines couleurs et présente un article au sujet de cette particularité aujourd'hui connue sous le nom de daltonisme. Ses travaux en chimie le conduiront à établir la loi des pressions partielles ou loi de Dalton. Il expose sa théorie atomique en

1808 dans « New system of chemical philosophy » qui posera les fondements de la table périodique des éléments que nous connaissons aujourd'hui. Il intègrera la Royal Society en 1830.

Einstein, Albert (1879-1955)

Né à Ulm d'une famille juive peu pratiquante, il est considéré par ses professeurs comme un élève moyennement doué. A 16 ans, écœuré par la discipline militaire et face à l'hostilité de ses professeurs il rejoint ses parents installés en Italie après un revers de fortune. En 1896, il réussi à la deuxième tentative le concours d'entrée à l'Ecole polytechnique de Zurich. Il obtient son diplôme en 1900 mais n'obtient pas de poste à l'université. En 1902, il obtient un poste au Bureau des brevets de Berne, lui offrant la liberté de réfléchir à la physique après ses journées de travail.

La physique traverse à ce moment une grave crise, le principe de relativité énoncé par Galilée est en désaccord avec la théorie de l'électromagnétisme énoncée par Maxwell. De plus, la nature continue de la lumière reste un mystère comparé à la nature discontinue de la matière. C'est dans ce contexte qu'Einstein publie en 1905 dans *Annalen der physik* un article décrivant la lumière comme continue et discontinue à la fois. Il est alors à l'origine du concept de photon. Deux mois plus tard il se propose de résoudre le problème de l'éther. Ce concept introduit pour tenter d'expliquer le paradoxe du principe de relativité par rapport aux équations de Maxwell n'a selon lui pas lieu d'être. Il suppose la vitesse de la lumière constante quel que soit le référentiel. Les conséquences sur la physique sont inattendues, le temps devient relatif à un référentiel. Il ajoute en septembre 1905 un post-scriptum à son article et y démontre la célèbre formule $E=mc^2$ à l'origine de l'utilisation de l'énergie nucléaire. Dès 1907 il travaille à la généralisation de sa théorie et quitte le bureau des brevets. En 1912, il devient professeur à l'Ecole polytechnique de Zurich et y retrouves d'anciens camarades qui lui apporteront l'aide nécessaire au développement de la *relativité générale*. Il perd trois ans suite à une erreur et achève sa théorie en 1915, remplaçant la force d'attraction de Newton par la déformation de l'espace-temps autour d'une masse. La confirmation de sa théorie par l'observation de la déviation de la lumière émise par une étoile derrière le soleil lors d'une éclipse lui vaudra la gloire. Il choisit en 1940 la nationalité américaine et joue un rôle politique important. Il convainc le président Roosevelt de faire développer la bombe atomique avant l'Allemagne, non sans regrets. A la fin de sa vie, il est en opposition avec la vision quantique de la physique qu'il a en partie initiée et alors soutenue par Heisenberg, Pauli ou Bohr.

Fourier, Joseph (1768-1830)

Né à Auxerre, il est orphelin à l'age de 8 ans puis placé à l'Ecole militaire de sa ville natale où il découvre les mathématiques. La révolution française éclate alors qu'il étudie à l'école bénédictine de St Benoit sur Loire. Arrêté en 1794 il ne sera relâché qu'après l'exécution de Robespierre. Il s'installe à Paris puis est nommé professeur de l'Ecole normale. En 1798 il est choisi pour accompagner Napoléon dans sa campagne d'Egypte. En 1801 il est de retour en France et devient préfet de Grenoble. En 1815, suite à la marche de Napoléon sur Grenoble, Fourier est nommé préfet du Rhône mais se fera révoquer quelques jours plus tard. En 1817 il est élu à l'académie des sciences tout en menant ses travaux sur la diffusion de la chaleur à l'aide de séries trigonométriques (séries de Fourier). En 1826, il est élu à l'Académie française et succède à Laplace à la présidence du conseil de perfectionnement de l'Ecole polytechnique. Il décède en 1830 des suites d'une maladie contractée en Egypte.

Gauss, Carl Friefrich (1777-1855)

Né à Brunswick en Allemagne, il étudie d'abords les langues anciennes puis s'orientera à 17 ans vers des études de mathématiques. En 1795, il découvre le théorème des résidus quadratiques. En 1799, l'université de Helmstedt lui décerne le titre de docteur pour sa thèse dans laquelle il démontre que tout polynôme sur le corps des nombres complexes à au moins un zéro. Il n'a que 19 ans quand il découvre la construction d'un polygone à 17 cotés à la règle et au compas. Cette découverte majeure dans la théorie euclidienne des polygones est publiée en 1801 dans son traité « Disquisitones arithmeticae ». Cette même année il réussit à prédire la réapparition de l'astéroïde Cérès. Il accepte en

1806 un poste d'astronome à Göttingen. Ses travaux sur le magnétisme sont remarquables et c'est pourquoi son nom est aujourd'hui encore utilisé pour l'unité d'induction magnétique.

Joule, James Prescott (1818-1889)

Né à Salford en Angleterre, il quitte la fabrique de bière dont il est directeur pour se consacrer aux sciences. Il devient alors élève du physicien John Dalton. Suite à ses recherches en électromagnétisme il découvre à 22 ans le phénomène de saturation magnétique. Ses travaux les plus célèbres sont cependant ceux sur l'énergie. Il formule en 1841 la loi donnant le dégagement de chaleur dans un conducteur électrique (effet Joule). En 1850, il devient membre de la Royal Society. En 1852, sa collaboration avec William Thomson aboutira à la découverte de l'effet Joule-Thomson.

Kelvin, sir William Thomson (1824-1907)

Né à Belfast en Irlande, il obtient en 1844 son diplôme de l'université de Cambridge avec les honneurs. Dès la fin de ses études il travaille à Paris dans le laboratoire de Henri-Victor Regnault. De retour au Royaume-Uni il obtient la chaire de « philosophie naturelle » de l'université de Glasgow, il n'a alors que 22 ans. Il en démissionne en 1899 pour « laisser la place aux jeunes ».

En 1848, il élabore l'échelle des températures absolues qui porte aujourd'hui son nom. De 1852 à 1862 il travaille en collaboration avec James Prescott Joule et découvre l'effet Joule-Thomson qui prévoit le refroidissement d'un gaz subissant une détente. Il travaille aussi dans des domaines tels que l'électricité ou l'hydrodynamique. Ses recherches joueront notamment un grand rôle dans le développement de la télégraphie. Ses inventions lui vaudront dans ce domaine gloire et fortune. Il est nommé président de la Royal Society de 1890 à 1895 et est fait chevalier par la reine Victoria en 1866 pour son travail sur le câble transatlantique. Décoré de l'ordre du Mérite en 1902 il décède à Netherhall en 1907.

Kronecker, Léopold (1823-1891)

Né à Liegnitz d'une famille aisée, ses enseignants détectent en lui un don pour les sciences et l'incitent à étudier les mathématiques. Il soutient sa thèse de doctorat en 1845 sous la direction de Dirichlet puis retourne dans sa ville natale afin d'y faire prospérer les affaires familiales et se marier. A l'abri du besoin par la fortune amassée, il retourne à Berlin en 1855 pour reprendre ses recherches. Il n'enseigne pas mais ses travaux en algèbre linéaire sont remarquables. Il est élu membre de l'académie des sciences de Berlin en 1861 et enseignera à l'université de cette ville dès 1863. Sa vision des mathématiques l'oppose vivement à ses contemporains comme Weierstrass ou Cantor.

Laplace, Pierre Simon (1749-1827)

Né à Beaumont-en-Auge en Normandie, il devient professeur de mathématiques à l'Ecole royale militaire de Paris à l'age de 20 ans avec le soutient de d'Alembert. L'essentiel de son travail est dans l'élaboration de sa théorie de mécanique céleste qui motivera en partie sa théorie des probabilités. En mathématiques il est à l'origine de la loi normale et en électromagnétisme il établit la loi de Laplace. Son travail en cosmologie et l'ouvrage « Mécanique céleste » lui vaudra le surnom de « Newton français ». Politiquement opportuniste, il saura s'attirer les faveurs de Napoléon et ensuite de Louis XVIII qui le nommera marquis et pair de France.

Maxwell, James Clerk (1831-1879)

Né à Edimbourg en Ecosse, il suit des études de mathématiques à l'université de Cambridge. Il obtient à 25 ans une chaire de philosophie naturelle à Aberdeen. Il occupe le poste de professeur au King's College de Londres de 1860 à 1865. Il se retire ensuite pendant cinq ans pour étudier avant d'être nommé directeur du laboratoire Cavendish en 1871.

Au début de sa carrière il s'intéresse à la dynamique des gaz et donne la répartition des vitesses des molécules d'un gaz (distribution de Maxwell). Ses travaux les plus importants se feront en électromagnétisme. S'inspirant des travaux de Faraday il introduit la notion de champ. Dans son traité

d'électricité et de magnétisme publié en 1873 il expose les équations modélisant le comportement des champs électromagnétiques. Définissant la lumière comme une onde électromagnétique, ce qui sera vérifié par Heinrich Rudolph Hertz, il jette les fondements indispensables au développement de la radio et à l'émergence de la théorie de la relativité.

Pascal, Blaise (1623-1662)

Né à Clermont-Ferrand en Auvergne. Après le décès de sa mère alors qu'il n'a que 3 ans, il est élevé par son père juriste et mathématicien. A 12 ans il découvre que la somme des trois angles d'un triangle est égale à 180°. En 1640, dans son "Essai sur les coniques" il énonce le théorème de Pascal. En 1642, il développe la "Pascaline", machine à calculer destinée à aider son père dans son travail de comptabilité. De 1646 à 1654, il multiplie les expériences sur le vide dont il démontre l'existence et invente la presse hydraulique. Dès 1650 il travail sur le calcul infinitésimal et sur les suites de nombres entiers. Dans son "Traité sur le triangle arithmétique" il énonce pour la première fois le principe du raisonnement par récurrence. Depuis toujours très pieux, il se convertit totalement au jansénisme et s'installe au monastère de Port Royal en 1655. Il se consacre alors principalement à la religion. En 1658 il résout certain nombre de problèmes liés aux cycloïdes. Il meurt en 1662 dans la souffrance, probablement d'un cancer de l'estomac.

http://www.infoscience.fr

Index

AFNOR, 15
Air humide, 19, 62
Air saturé, 19
Air sec, 19
ANRT, 16
Banc gravimétrique, 40
BIPM, 15
BNM, 15, 16, 39
Bögel, 22, 32, 33, 34
Box-Muller, 95, 96
capacité calorifique, 26, 38, 61, 65, 66
CCT, 15
CGPM, 15, 24
chaleur, 16, 25, 26, 27, 38, 49, 53, 54, 60, 61, 62, 63, 64, 73, 74, 107, 117, 129, 156, 157
chaleur latente, 26, 27, 38, 49, 53, 54, 63, 64, 74, 107, 155
chaleur sensible, 53
CIPM, 15
Clapeyron, 27, 155
coalescence, 37, 52
coefficient de corrélation, 81
Coefficient de diffusion, 68, 151
coefficient psychrométrique, 38
coefficients de sensibilité, 94
COFRAC, 15
condensation, 16, 23, 36, 37, 44, 46, 49, 51, 52, 54, 110, 117, 145
Condition de Lindeberg, 84
conductivité thermique, 60, 61, 66, 67, 68
Conservation de la masse, 56, 57
Conservation de la quantité de mouvement, 58
Conservation de l'énergie, 59
Convergence en loi, 83
correction, 37, 39, 52, 87, 88, 89, 90, 103, 111, 112, 113, 151
covariance, 81
degré de saturation, 69, 70, 71
Densité de probabilité, 80
dérive, 37, 39, 52, 88, 90, 91
Diagramme psychrométrique, 26, 128
diffusion enthalpique, 61
DRIRE, 15
écart normalisé, 112, 113
effet Poynting, 50
effet Raoult, 50
EIPT-68, 22, 27, 29, 30, 32, 92, 142
EIT-90, 20, 24, 28, 29, 30, 33, 92, 127, 131, 142
enceinte climatique, 45, 46
Enthalpie, 25
Espérance mathématique, 80
Estimateur, 85
évaporation, 37, 49, 54, 107, 129
exactitude, 34, 35, 36, 39
Facteur d'augmentation, 22, 31, 33, 133, 142
Facteur d'élargissement, 87
Fick, 57
fluide newtonien, 58
Fonction de répartition, 80
Fourier, 60, 156
Fraction molaire, 19

Fraction volumique, 19
gaz parfaits, 20, 38, 52, 64, 66, 150, 151
Générateur d'air humide, 41, 42, 43
Goff, 32
Greenspan, 31, 32, 33, 34, 44, 142
Guildner, 27, 30, 92
Hardy, 29, 30, 33, 131, 142, 143
Hill-Wichmann, 95, 96
Humidité absolue, 22
Humidité relative, 22, 23
Humidité spécifique, 22, 62, 63
Hygromètres à condensation, 36
Hygromètres à variation d'impédance, 35
Hygromètres mécaniques, 34
Hyland, 31, 32, 141
IAF, 15
IAPWS, 29, 30, 132
ILAC, 15
Incertitude élargie, 86
Incertitude-type, 86, 88, 90, 91, 92, 93, 98, 112
Indépendance, 81
Intervalle de confiance, 85, 98
ISO, 15
Laplace, 62, 83, 146, 147, 156, 157
Lennard-Jones, 31
LNE, 15, 16, 45, 46, 107, 112, 113, 117
Loi de Kelvin, 51
Loi de propagation des incertitudes, 84, 153
Loi normale, 82, 83
Loi uniforme, 82
Maxwell-Boltzmann, 49, 50
mesurage, 37, 38, 79, 85, 86
mesurande, 35, 39, 79, 86
moment centré, 81
Monte-Carlo, 94
moyenne empirique, 83, 85, 88, 90, 91, 98, 108, 109
n-échantillon, 85, 94
niveau de confiance, 85, 86
OIML, 15
Pression de vapeur, 20, 21, 27, 29, 53, 127, 131
Propagation des distributions, 94, 99, 100
Pruss, 29, 131, 132
Psychromètres, 37
Rapport de mélange, 19
rayon de Kelvin, 52
répétabilité, 35, 88, 90
résolution, 29, 35, 88, 90, 111, 151
Reynolds, 55, 59
Rusby, 30
saturateur, 16, 41, 42, 44, 49, 54, 55, 59, 62, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 87, 88, 89, 90, 91, 100, 101, 107, 109, 110, 117, 144, 145
SDM, 15
semi-imperméable, 63
Solutions salines, 44
Sonntag, 20, 28, 29, 30, 31, 92, 117, 131
statistique, 49, 85, 86, 94
Stimson, 27, 28, 30, 92
température sèche, 23, 24, 37, 38, 41, 54, 117
Température thermodynamique, 24, 25
Théorème central limite, 83

théorème de Gauss, 56, 57, 58, 60
traçabilité, 15, 39, 40, 41, 117
Type A, 86
Type B, 86
Van der Waals, 49
Variable aléatoire, 79
variance, 80, 81, 82, 84, 86, 88, 90, 98
variance empirique, 86
viriel, 27, 31, 133, 135, 136, 138, 141
Wagner, 29, 30, 131, 132
Wexler, 27, 28, 29, 30

RESUME

Aujourd'hui, les hygromètres de référence sont raccordés aux étalons de température par l'intermédiaire des générateurs d'air humide. Afin de permettre l'étalonnage d'hygromètres pour des températures de rosée positives allant jusque 90 °C, un prototype de générateur d'air humide a été réalisé. Le modèle de transfert de masse et de chaleur en deux dimensions établi dans ce cadre est présenté. L'incertitude type composée sur la température de rosée est estimée en utilisant la loi de propagation des incertitudes puis par propagation des distributions. L'étalonnage d'un hygromètre de référence a été réalisé entre 20 °C et 80 °C afin de valider les résultats obtenus.

Mots clés : facteur d'augmentation, générateur d'air humide, hygrométrie, incertitude, pression de vapeur, transfert de chaleur, transfert de masse.

ABSTRACT

Nowadays reference hygrometers are linked to temperature standards via humid gas generators. To allow hygrometers calibration for positives temperatures up to 90 °C, a prototype has been carried out. The mass and heat transfer developed model is introduced. The dew point temperature uncertainty is estimated using the uncertainties propagation law then using the propagation of distributions. A reference hygrometer calibration has been realized between 20 °C and 80 °C to validate results.

Key words : enhancement factor, heat and mass transfer, humid gas generator, hygrometry, uncertainty, vapour pressure.