

THESE DE DOCTORAT

Présentée au

Conservatoire National des Arts et Métiers

Dans la spécialité

Systèmes Physiques et Métrologie

par

Bertrand BLANQUART

Étude et réalisation d'un nouveau générateur d'air humide ;
vers la définition d'une référence en température de rosée.

Soutenue le 16 mars 2001

Devant la commission d'examen composée de

M. Claude Basdevant	Rapporteur
M. Yves Hermier	
M. Marc Himbert	Directeur de thèse
M. François Lepoutre	
M. Jacques Méricoux	
Mme Joëlle Ovarlez	Rapporteur
M. Martin Raynaud	Rapporteur

REMERCIEMENTS

Ce travail est le fruit d'une collaboration entre l'Institut National de Métrologie (BNM-INM, Conservatoire National des Arts et Métiers, Paris) et le Centre Technique des Industries Aérauliques et Thermiques (CETIAT, Villeurbanne). Je tiens à exprimer ma reconnaissance à MM. Claude Raison et Bernard Stalder, directeurs du CETIAT, qui m'ont accueilli dans leur établissement ainsi qu'à M. Marc Himbert, directeur du BNM-INM, qui a assuré avec M. François Lepoutre la direction de ce travail.

Mme Joëlle Ovarlez et M. Claude Basdevant, du Laboratoire de Météorologie Dynamique de l'École Polytechnique ; M. Martin Raynaud, du département de Génie Énergétique de l'INSA de Lyon, ont accepté d'être les rapporteurs de ce travail ; qu'ils trouvent ici l'expression de ma plus grande reconnaissance pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail.

Je tiens également à exprimer ma gratitude à MM. Yves Hermier et Jacques Méricoux, qui ont accepté de faire partie du jury et qui, tout au long de ce travail, m'ont fait partager leur passion, l'un pour la thermométrie et l'autre pour l'hygrométrie.

Je suis reconnaissant à Bernard Créton de m'avoir ouvert les portes de l'hygrométrie, à Georges Bonnier et Éliane Renaot pour leur accueil au laboratoire de thermométrie, à Daniel Marchal, Gérald Perrin et François Battistoni qui m'ont apporté leur soutien pour les calculs et simulations numériques, à Isabelle Care et Jean Vincent qui m'ont initié aux calculs d'incertitudes, au personnel du Département Métrologie et des Services Techniques du CETIAT, qui m'ont fait partager leurs savoir-faire et tours de main, ainsi qu'à l'ensemble du personnel qui m'a accueilli chaleureusement.

Pour leur amitié et leur soutien, un grand merci à Guillaume, Hélène, Sophie, Jérôme, Sylvie, Thierry, Isabelle, Matthieu, Aurélie, Géraldine, Pierre, Claire, Charles, aux habitants du jardin des Pierres Plantées, à Jean Capo, à Benoît et à mes parents, et une pensée toute particulière (énorme !) pour Laurence.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	11
I - MESURE DE L'HUMIDITÉ DANS L'AIR	15
I.1 Définitions relatives à l'air humide	17
I.1.1 Rapport de mélange	18
I.1.2 Pression partielle de vapeur d'eau	18
I.1.3 Saturation	19
I.1.4 Température de rosée (de gelée)	20
I.1.5 Humidité relative	20
I.1.6 Température humide	20
I.1.7 Coefficients de sensibilité	20
I.2 Pression de vapeur et température de rosée	22
I.2.1 Définition de la pression de vapeur saturante	22
I.2.2 Relation entre la température de rosée et la pression de vapeur	23
I.2.3 Facteur d'augmentation	30
I.2.4 Écart entre la température de gelée et la température de rosée	31
I.3 Instruments de mesure	32
I.3.1 Hygromètres mécaniques	32
I.3.2 Psychromètres	33
I.3.3 Hygromètres électrolytiques	33
I.3.4 Hygromètres à variation d'impédance	34
I.3.5 Hygromètres à condensation	34
I.4 Chaîne métrologique en hygrométrie	35
I.4.1 Référence primaire gravimétrique	35
I.4.2 Les générateurs d'air humide	37
I.4.3 Comparaison des générateurs	39
I.4.4 Générateur à deux températures à recirculation totale du CETIAT	51
I.5 Vers une référence en température de rosée	56
II - MESURE DE LA TEMPÉRATURE	57
II.1 Définition de la température	59
II.1.1 Points fixes	60
II.1.2 Thermomètre à résistance de platine	60
II.1.3 Fonction d'interpolation	62
II.1.4 Incertitudes	63

II.2 Première fonction : mesure de la température de référence	65
II.2.1 Étalonnage de la chaîne de mesure de la température de référence	66
II.2.2 Incertitudes de la chaîne de référence	69
II.3 Deuxième fonction : étude du générateur	70
II.3.1 Thermistances	70
II.3.2 Estimation des écarts de température	73
II.4 Conclusion	78
III - UN NOUVEAU GÉNÉRATEUR POUR LA RÉFÉRENCE EN TEMPÉRATURE DE ROSÉE	79
III.1 De la cellule idéale au générateur d'air humide	81
III.2 Étude de la cellule sans écoulement d'air	84
III.2.1 Réglage et maintien de la température dans le bain thermostaté	84
III.2.2 Implantation du thermomètre de référence	88
III.2.3 Étude de la phase liquide ou solide	90
III.2.4 Étude de la phase gazeuse	98
III.2.5 Échanges entre la cellule et le bain	103
III.2.6 Conclusion	105
III.3 Étude de la cellule avec écoulement d'air	105
III.3.1 Régime d'écoulement	106
III.3.2 Pertes de charge	107
III.3.3 Allure de l'interface	109
III.3.4 Distribution de la température dans la cellule	111
III.3.5 Interprétation des mesures de température de rosée	121
III.4 Conclusion	124
IV - RÉSULTATS ET INCERTITUDES	125
IV.1 Description du dispositif	127
IV.2 Bilan provisoire des incertitudes	130
IV.2.1 Modélisation de la température de rosée	130
IV.2.2 Incertitude-type de mesure de la température de référence	131
IV.2.3 Estimation de l'incertitude sur la correction C	133
IV.2.4 Fuites et reproductibilité du générateur	134
IV.2.5 Tableau récapitulatif des incertitudes	135
CONCLUSION	137
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	141
ANNEXES	149

Table des figures

Figure 1 - Diagramme de phase de l'eau	19
Figure 2 - Diagrammes des coefficients de sensibilité	21
Figure 3 - Pression de vapeur d'eau en phase pure en fonction de la température	30
Figure 4 - Écart entre la température de gelée q_i et la température de rosée q_w	32
Figure 5 - Hygromètre à condensation - Schéma de principe	34
Figure 6 - Saturateur "à plateaux" - Schéma de principe	42
Figure 7 - Saturateur "Wexler" - Schéma de principe	42
Figure 8 - Saturateur "deux pressions" - Schéma de principe	43
Figure 9 - Saturateur "serpentin" - Schéma de principe	43
Figure 10 - Saturateur "chicanes" - Schéma de principe	44
Figure 11 - Intercomparaison européenne : domaine de température de rosée de 0 °C à + 80 °C	50
Figure 12 - Intercomparaison européenne : domaine de température de rosée de - 75 °C à + 20 °C	50
Figure 13 - Schéma de principe du banc du CETIAT pour l'étalonnage des hygromètres à condensation	51
Figure 14 - Plan du saturateur du CETIAT - 14a : Vue de profil ; 14b : vue de dessus	52
Figure 15 - Composantes de l'incertitude du générateur à recirculation totale	55
Figure 16 - Propagation des incertitudes sur le domaine $W < 1$	65
Figure 17 - Dérive de la chaîne de mesure de température sur 13 mois	69
Figure 18 - Thermistances : résistance R (en k Ω) en fonction de la température q (en °C)	71
Figure 19 - Puissance dissipée par effet Joule dans les thermistances	73
Figure 20 - Thermistances : allure du coefficient de sensibilité dq / dR	74
Figure 21 - Thermistances : écart de linéarité	75
Figure 22 - Gradients de température dans le bain - Comparaison des méthodes d'estimation	76
Figure 23 - Estimation de la variation du gradient de température	77
Figure 24 - Schéma de principe du bain thermostaté à débordement	84
Figure 25 - Cellule et thermomètre	85
Figure 26 - Schéma du couvercle du bain	86
Figure 27 - Régulation du bain thermostaté (deux heures)	86
Figure 28 - Régulation du bain thermostaté (dix heures)	87
Figure 29 - Cellule au repos : écoulement du liquide du bain	88
Figure 30 - Distribution de la température dans la cellule	89
Figure 31 - Position du thermomètre par rapport à l'interface	89
Figure 32 - Cellule au repos	90
Figure 33 - Allure de la glace - photo	94
Figure 34 - Allure de la glace - schéma	94
Figure 35 - Allure de la glace - vue en coupe	95
Figure 36 - Allure de la glace - formation du cône	95
Figure 37 - Prise en glace - évolution de la température	96
Figure 38 - Coefficient de diffusion de la vapeur d'eau dans l'air	99
Figure 39 - Diffusion dans la cellule	99
Figure 40 - Rapport de concentration C/C_0 pour $D = 0,1 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ($q_d \approx - 80 \text{ °C}$)	101
Figure 41 - Rapport de concentration C/C_0 pour $D = 0,2 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ($q_d \approx + 20 \text{ °C}$)	101
Figure 42 - Evolution de la température du bain lors d'un échelon de consigne de + 5 °C à - 40 °C	103
Figure 43 - Puissance liée au changement de phase (évaporation / condensation) dans la cellule	104
Figure 44 - Ecoulement dans la cellule	106
Figure 45 - Perte de charge et écart de température de rosée	108
Figure 46 - Écart de température entre la cellule de saturation et le circuit externe	111
Figure 47 - Pré-échangeur, cellule et implantation des thermistances dans le volume de travail	112
Figure 48 - Écart $T_m - T_0$ en fonction de la température de consigne	113
Figure 49 - Température de rosée et température dans la cellule	115
Figure 50 - Influence de l'arrêt / mise en route de l'écoulement d'air	116
Figure 51 - Evolution des températures dans la cellule	117
Figure 52 - Evolution des écarts de température dans la cellule	118

Figure 53 - Ecart types des thermistances et du thermomètre de référence	119
Figure 54 - Ecart de température mesuré en entrée de cellule	120
Figure 55 - Ecart entre la température de rosée mesurée et la température de référence	121
Figure 56 - Ecart $T_{d,lue} - T_{ref}$	122
Figure 57 - Circuit externe	128
Figure 58 - Cellule (prototype démontable)	129
Figure 59 - Cellule et pré-échangeur dans le bain (vue en coupe)	129
Figure 60 - Générateur d'air humide	130
Figure 61 - Auto-échauffement en situation	132
Figure 62 - Comparaison des incertitudes	136
Figure 63 - Schéma de principe du banc à dilution de l'Air Liquide	161

Table des tableaux

Tableau 1 - Relation de Huang - Incertitudes en fonction de la température	29
Tableau 2 - Domaines et incertitudes de mesure des bancs gravimétriques	36
Tableau 3 - Intercomparaison européenne : domaines de température et incertitudes	49
Tableau 4 - Points fixes	60
Tableau 5 - Valeurs de W et incertitudes de réalisation des points fixes	64
Tableau 6 - Etalonnage du thermomètre Tinsley de référence - Résultats bruts et résultats corrigés	67
Tableau 7 - Valeurs de $W(i)$ et incertitudes d'étalonnage	68
Tableau 8 - Intensité du courant de mesure dans les thermistances	72
Tableau 9 - Prise en glace	96
Tableau 10 - Rapport des concentrations pour $x = 0$	102
Tableau 11 - Mesure de l'efficacité de la cellule	123
Tableau 12 - Incertitude sur la mesure de température	135
Tableau 13 - Incertitude sur la correction C	135
Tableau 14 - Composition de l'air sec [Hcp95]	151
Tableau 15 - Coefficients de la relation de pression de vapeur saturante en phase pure de Wexler (eau liquide)	152
Tableau 16 - Coefficients de la relation de pression de vapeur saturante en phase pure de Wexler (glace)	152
Tableau 17 - Coefficients de la relation de pression de vapeur saturante en phase pure de Hardy (eau liquide)	153
Tableau 18 - Coefficients de la relation de pression de vapeur saturante en phase pure de Hardy (glace)	153
Tableau 19 - Coefficients de la relation de pression de vapeur saturante en phase pure IAPWS 97	154
Tableau 20 - Pression de vapeur saturante en phase pure au-dessus d'une surface d'eau ($q > 0$ °C)	155
Tableau 21 - Pression de vapeur saturante en phase pure au-dessus d'une surface d'eau ($q < 0$ °C)	156
Tableau 22 - Pression de vapeur saturante en phase pure au-dessus d'une surface de glace	157
Tableau 23 - Facteur d'augmentation ($q > 0$ °C)	158
Tableau 24 - Facteur d'augmentation ($q < 0$ °C)	159
Tableau 25 - Domaine de température de rosée de - 60 °C à 0 °C	162
Tableau 26 - Domaine de température de rosée de 0 °C à + 80 °C	162
Tableau 27 - Domaine de température de rosée de - 60 °C à 0 °C	163
Tableau 28 - Domaine de température de rosée de 0 °C à + 80 °C	163
Tableau 29 - Domaine de température de rosée de - 60 °C à + 80 °C	163
Tableau 30 - Coefficients A_i , B_i , C_i et D_i des relations de définition de la température	165
Tableau 31 - Incertitude-type au point triple de l'eau	166
Tableau 32 - Incertitude-type au point fixe de l'argon	167
Tableau 33 - Incertitude-type au point fixe du mercure	168
Tableau 34 - Incertitude-type au point fixe du gallium	169
Tableau 35 - Incertitude-type au point fixe de l'indium	170

Symboles latins

A_w	Coefficient psychrométrique	-
B'	Coefficient du viriel (1 ^{er})	-
C	Correction sur la température de rosée	°C
C	Concentration	
C'	Coefficient du viriel (2 ^{ème})	-
D	Diamètre	m
D	Coefficient de diffusion	m ² .s ⁻¹
e	Pression de vapeur d'eau en phase pure	Pa
e'	Pression de vapeur d'eau dans l'air	Pa
e'_i	Pression de vapeur d'eau dans l'air au-dessus de la glace	Pa
e'_w	Pression de vapeur d'eau dans l'air au-dessus de l'eau liquide	Pa
f	Facteur d'augmentation	-
k	Facteur d'élargissement	-
l	Chaleur latente	J.kg ⁻¹
l	Longueur	m
m	Masse	kg
M	Masse molaire	kg.mol ⁻¹
n	Nombre de moles	-
p	Pression	Pa
q	Débit	m ³ .s ⁻¹
R	Résistance électrique	ohm
R	Constante des gaz parfaits	J.K ⁻¹ .mol ⁻¹
r	Rapport de mélange	-
T	Température	K
T_d	Température de rosée	K
T_r	Température de gelée	K
T_w	Température humide	K
U	Incertitude	-
U	Humidité relative	%
u	Incertitude-type	-
V	Vitesse	m.s ⁻¹
W	Résistance réduite	-
x	Fraction molaire	-
X	Rapport de pont	-
Z	Facteur de compressibilité de l'équation des gaz réels	

Symboles grecs

d	Rapport des masses molaires	-
q	Température	°C
l	Conductivité thermique	W.m ⁻¹ .K ⁻¹
m	Viscosité dynamique	kg.m ⁻¹ .s ⁻¹

Indices

a	air sec
c	chambre d'essai
D	diamètre
d	dew
f	frost
i	ice
lue	valeur lue
m	moyen
patm	à la pression atmosphérique
ref	référence
s	saturateur
t	thermomètre
v	vapeur d'eau
w	water
0,01 °C	point triple de l'eau
90	EIT-90

Nombres adimensionnels

Bi	Biot
Nu	Nusselt
Pe	Peclet
Pr	Prandtl
Re	Reynolds

Sigles et abréviations

BNM-INM	Bureau National de Métrologie – Institut National de Métrologie (France)
CETIAT	Centre Technique des industries Aérauliques et Thermiques (France)
IAPWS	International Association for the Properties of Water and Steam
IMGC	Istituto di Metrologia « G. Colonnetti » (Italie)
INTA	Instituto Nacional de Tecnica Aeroespacial (Espagne)
LMD	Laboratoire de Météorologie Dynamique (France)
MIKES	Centre for Metrology and accreditation (Finlande)
NBS	National Bureau of Standards (USA)
NIST	National Institute of Standards (USA)
NMi	Van Swinden Laboratorium BV (Pays Bas)
NPL	National Physics Laboratory (Grande-Bretagne)
OFMET	Swiss Federal Office of Metrology (Suisse)
PTB	Physikalisch-Technische Bundesanstalt (Allemagne)

INTRODUCTION

L'humidité de l'air, ou teneur en vapeur d'eau de l'air, intervient dans de nombreux processus biologiques et physico-chimiques. Il est nécessaire de mesurer cette grandeur pour l'étude ou la prévision de phénomènes naturels (météorologie, environnement) et pour le contrôle de procédés dans de nombreux secteurs industriels (chimie, pharmacie, santé, aéronautique, électricité, électronique, télécommunications, bâtiment etc.). La teneur en vapeur d'eau et ses variations dans le temps influencent les corps organiques et les propriétés électriques ou électroniques de certains matériaux. Cette influence peut être un facteur indésirable dans certaines applications, mais procure en contrepartie une grande richesse de moyens de détection. En conséquence, il existe de nombreux instruments de mesure, reposant sur des principes différents, depuis l'hygromètre à cheveux pour le contrôle d'ambiance jusqu'à l'hygromètre à condensation utilisé en laboratoire. La qualité des résultats fournis par ces différents instruments est assurée par un système de références (étalons). Ainsi, pour toute mesure d'humidité, on peut garantir la traçabilité aux références nationales et déterminer une incertitude associée.

Au sommet de la chaîne métrologique de la mesure d'humidité, le paramètre primaire, reconnu comme fondamental et susceptible d'être réalisé physiquement, est le rapport de mélange (rapport de la masse de vapeur d'eau à la masse d'air sec). La mesure directe du rapport de mélange, effectuée au moyen d'un banc gravimétrique, consiste à séparer l'air sec et la vapeur d'eau et à les peser séparément. Dans les applications de la mesure d'humidité, le rapport de mélange varie de quelques microgrammes à quelques dizaines de grammes de vapeur d'eau par kilogramme d'air sec, soit un rapport supérieur à 10^6 entre les plus faibles et les plus fortes teneurs. Les bancs gravimétriques sont utilisés pour valider les générateurs d'air humide qui constituent les références secondaires. Par ailleurs, l'instrument utilisé pour comparer les références secondaires et pour les raccordements au plus haut niveau de la chaîne métrologique est l'hygromètre à condensation. Cet instrument, raccordé métrologiquement aux références secondaires (générateurs d'air humide), mesure la température de rosée ; il sera décrit au paragraphe I.3.5 page 34. En pratique, le paramètre utilisé dans les laboratoires d'étalonnage n'est donc pas le rapport de mélange mais la température de rosée.

Le domaine de mesure de température de rosée correspondant aux applications industrielles va de -100 °C à $+100\text{ °C}$ environ ; la grande majorité des besoins étant actuellement compris entre -80 °C et $+80\text{ °C}$. Parmi les bancs gravimétriques existants, les bancs couvrant le domaine le plus large sont celui du NIST⁽¹⁾ (de -30 °C à $+30\text{ °C}$) et celui du NPL⁽²⁾ (de -60 °C à $+60\text{ °C}$) ; ils ne couvrent pas totalement les besoins actuels.

La référence primaire doit donc évoluer pour couvrir l'ensemble du domaine, tout en minimisant les incertitudes. Actuellement, les travaux concernant les bancs gravimétriques ne sont pas poursuivis et les laboratoires nationaux consacrent leurs efforts de recherche à la conception et la mise au point de bancs d'étalonnage des hygromètres à condensation.

(1) National Institute of Standards and Technology, USA (anciennement NBS - on utilisera dans ce document l'appellation NIST y compris pour les travaux antérieurs au changement de dénomination).

(2) National Physics Laboratory, UK.

Une comparaison entre huit laboratoires européens, sur le domaine de température de rosée de - 75 °C à + 80 °C, a montré que les générateurs d'air humide basés sur des principes de fonctionnement différents présentent des résultats très proches pour les températures de rosée positives [Int98]. Cependant, pour les températures de gelée comprises entre - 50 °C et 0 °C, les résultats sont moins concluants. En effet, les incertitudes des générateurs sont plus importantes aux températures négatives et les écarts entre les générateurs sont également plus importants. Ces écarts restent inexplicables et sont pour certains supérieurs aux incertitudes, de sorte qu'il est indispensable de mener des travaux dans le domaine des températures négatives, pour comprendre les écarts obtenus et réduire les incertitudes.

L'objet de cette étude est d'accéder à une détermination directe de la température de rosée, sans raccordement à la référence gravimétrique. Ce document présente la réalisation et la mise au point d'un nouveau générateur d'air humide, sur la gamme de - 80 °C à + 15 °C, ainsi que l'estimation de l'incertitude associée à la température de rosée de l'air humide généré.

Dans le premier chapitre, on rappelle les définitions des grandeurs relatives à l'air humide et les principes de fonctionnement des instruments utilisés pour la mesure de l'humidité dans l'air. La chaîne métrologique en hygrométrie et les différents types de générateurs d'air humide utilisés en pratique pour l'étalonnage des hygromètres à condensation sont également décrits. La comparaison des différents principes de générateurs sur le plan théorique et pratique est suivie de la présentation du cas particulier du banc d'étalonnage du CETIAT⁽³⁾, basé sur le principe du générateur à deux températures à recirculation totale. Enfin, les méthodes mises en œuvre par les différents laboratoires nationaux pour estimer les incertitudes des générateurs d'air humide sont présentées.

Le chapitre II est consacré à la mesure de la température, avec un rappel de la définition de l'échelle de température, des points fixes et de l'instrument d'interpolation sur le domaine de température qui nous intéresse. Deux finalités de la mesure de la température sont différenciées et l'on recherche pour chacune d'elles la solution technique appropriée.

Le chapitre III décrit la réalisation pratique du nouveau générateur d'air humide, construit autour d'une cellule « idéale » reposant sur la définition théorique de la température de rosée. Les contraintes techniques dues à la mesure de température d'une part et à l'étalonnage des hygromètres d'autre part sont intégrées et présentées progressivement pour conduire à la réalisation pratique du dispositif. Les écarts entre la cellule idéale et la réalisation pratique sont estimés par une approche théorique des échanges de masse et de chaleur dans le dispositif, couplée aux résultats expérimentaux obtenus sur le premier prototype.

Un premier bilan des incertitudes du dispositif constitue le chapitre IV ; des possibilités de réduction des incertitudes de la température de rosée sont proposées.

(3) Centre Technique des Industries Aéronautiques et Thermiques – Villeurbanne, France.

CHAPITRE I

MESURE DE L'HUMIDITÉ DANS L'AIR

La mesure de l'humidité dans l'air fait intervenir différents paramètres, parmi lesquels la concentration en vapeur d'eau, le rapport de mélange, la température de rosée, la température humide ou bien encore l'humidité relative. Nous rappelons ici les définitions des principaux paramètres utilisés en pratique, ainsi que les relations qui permettent de passer de l'un à l'autre. Nous présenterons ensuite les instruments utilisés pour la mesure de l'humidité de l'air, puis les moyens d'étalonnage et le raccordement métrologique à la référence primaire [Cre00, Cre95]. Ces éléments montreront la nécessité de faire évoluer les moyens d'étalonnage au niveau de la référence primaire et l'orientation des travaux scientifiques en cours.

I.1 Définitions relatives à l'air humide

L'air humide est un mélange d'air sec et de vapeur d'eau. L'air sec est lui-même un mélange de gaz en proportions plus ou moins variables⁽⁴⁾, mais dont la composition varie très peu au regard des variations de la teneur en eau. Nous considérerons donc par la suite que l'air sec est un gaz de composition constante. L'air humide étant un mélange de deux constituants, air sec et vapeur d'eau, il est défini à partir de trois paramètres : la température, la pression et un paramètre décrivant les proportions de chacun des deux constituants du mélange. Par définition, ce dernier est la fraction molaire x_i de chacun des constituants i du mélange. Si on note x_v la fraction molaire de la vapeur d'eau et x_a celle de l'air sec, on peut écrire :

$$x_v = \frac{n_v}{n_v + n_a}, \quad x_a = \frac{n_a}{n_v + n_a} \quad (1.)$$

et
$$x_v + x_a = 1 \quad (2.)$$

où $n_v = \frac{m_v}{M_v}$ est le nombre de moles de vapeur d'eau et $n_a = \frac{m_a}{M_a}$ est le nombre de moles d'air sec ;

m_a est la masse d'air sec, m_v est la masse de vapeur d'eau, M_a est la masse molaire de l'air sec et M_v la masse molaire de la vapeur d'eau.

(4) Voir l'annexe A page 151

I.1.1 Rapport de mélange

Par définition, le rapport de mélange noté r est le rapport entre la masse de vapeur d'eau et la masse d'air sec contenues dans l'air humide [Har65] :

$$r = \frac{m_v}{m_a} \quad (3.)$$

Pour un air humide donné, le rapport de mélange est le rapport de deux masses, il est donc indépendant de la température et de la pression. A partir des relations (1) et (3), on peut écrire la fraction molaire x_v en fonction du rapport de mélange :

$$x_v = \frac{r}{r + \delta} \quad (4.)$$

où δ est le rapport des masses molaires de la vapeur d'eau M_a et de l'air sec M_v :

$$\delta = \frac{M_v}{M_a} = \frac{18,01528}{28,96455} \quad (5.)$$

Remarque : pour la mesure de l'humidité dans un gaz autre que l'air, la valeur de δ se calcule de la même manière, c'est-à-dire comme le rapport des masses molaires de la vapeur d'eau et du gaz.

I.1.2 Pression partielle de vapeur d'eau

Dans un mélange de gaz parfaits, les pressions partielles sont dans le rapport des fractions molaires (relation de Dalton). La pression partielle de vapeur d'eau e' s'écrit en fonction de la fraction molaire de la vapeur d'eau et de la pression totale sous la forme suivante :

$$e' = x_v p \quad (6.)$$

où x_v est la fraction molaire de la vapeur d'eau et p est la pression totale.

De même, la pression partielle de l'air sec est p_a , qui s'écrit en fonction de la fraction molaire de l'air sec et de la pression totale :

$$p_a = x_a p \quad (7.)$$

La pression totale de l'air humide est la somme de la pression partielle de la vapeur d'eau et de la pression partielle de l'air sec :

$$p = e' + p_a \quad (8.)$$

En combinant les relations (1) à (8), on obtient l'expression du rapport de mélange en fonction de la pression partielle de vapeur :

$$r = \ddot{a} \cdot \frac{e'}{p - e'} \quad (9.)$$

I.1.3 Saturation

En dessous de son point critique, caractérisé par une température de 374,15 °C et une pression de 22,128 MPa, l'eau peut exister sous trois états : gazeux, liquide et solide, représentés en fonction de la température et de la pression sur le diagramme de phase figure 1. La phase gazeuse peut coexister avec la phase condensée, que cette dernière soit liquide ou solide. La surface de séparation entre les deux phases est l'interface, dont la courbure modifie les conditions d'équilibre.

Pour définir la saturation, on se place dans le cas d'une interface plane. Pour une pression et une température données, l'air humide est dit saturé en vapeur d'eau s'il existe un état d'équilibre indifférent entre la phase gazeuse (vapeur) et la phase condensée (liquide ou solide) à la même pression et à la même température. A la saturation, la pression partielle de la vapeur d'eau est la pression de vapeur saturante et la quantité d'eau sous forme vapeur dans l'air est maximale : tout apport d'eau se traduit par l'apparition de la phase condensée (eau liquide ou glace, en fonction de la température).

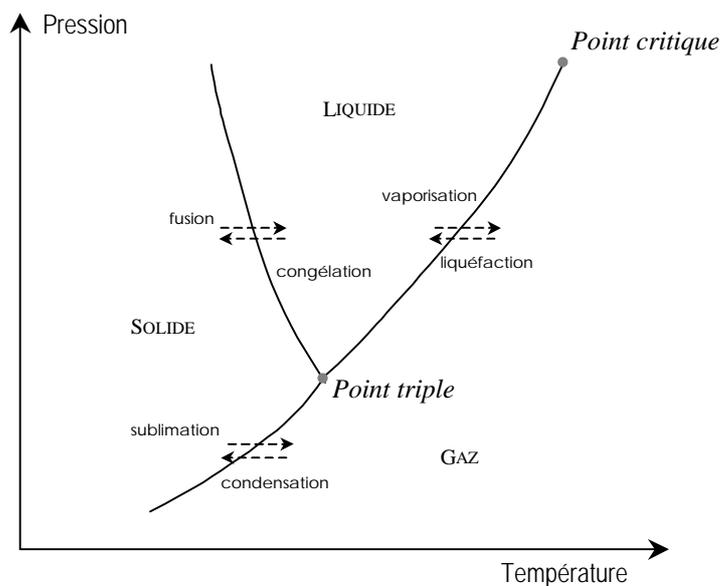


Figure 1 - Diagramme de phase de l'eau

I.1.4 Température de rosée (de gelée)

La température thermodynamique du point de rosée T_d 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 [Afn00]. La température de gelée T_f est définie pour la saturation par rapport à la glace. Les relations qui existent entre la température de rosée, la température de gelée et la pression de vapeur saturante font l'objet du paragraphe I.2 page 22.

I.1.5 Humidité relative

Par définition, l'humidité relative U_w est le rapport des fractions molaires de vapeur d'eau dans l'air humide considéré (x_v) et dans l'air humide saturé (x_s), pris dans les mêmes conditions de température et de pression :

$$U_w = 100 \cdot \left(\frac{x_v}{x_s} \right)_{p,T} = 100 \cdot \frac{e'(T_d, p)}{e'(T, p)} \quad (10.)$$

I.1.6 Température humide

La température humide T_w est la température d'équilibre d'une masse d'eau s'évaporant dans l'air humide, l'énergie nécessaire à l'évaporation étant prélevée uniquement sur l'air humide. La température humide est particulièrement utile dans les calculs impliquant des transformations adiabatiques, que l'on rencontre notamment dans les applications impliquant un processus d'évaporation. La température humide théorique définie ici est approchée, en pratique, par la température mesurée sur le bulbe humide d'un psychromètre⁽⁵⁾.

I.1.7 Coefficients de sensibilité

Comme on l'a vu, on peut décrire l'humidité dans l'air par son humidité relative, sa température de rosée, sa température humide ou son rapport de mélange. Les relations entre ces différents paramètres permettent de passer de l'un à l'autre. Par exemple, on peut calculer l'humidité relative à partir de la température de rosée ou à partir de la température humide. Cependant, l'évaluation des incertitudes sur le paramètre calculé doit tenir compte de la relation utilisée pour passer de la grandeur d'entrée (mesurée) à la grandeur calculée.

Pour chaque relation entre deux paramètres, on peut calculer le coefficient de sensibilité, qui est de la forme suivante :

$$S = \frac{\Delta X}{\Delta Y} \quad (11.)$$

où X est la grandeur calculée et Y est la grandeur d'entrée.

(5) Voir le paragraphe I.2.2 page 23.

En raison de l'allure de la courbe de saturation en fonction de la température (figure 1 page 19), la température a généralement une grande influence sur les coefficients de sensibilité.

On peut par exemple déterminer le coefficient de sensibilité pour l'humidité relative, calculée à partir de la température de rosée (figure 2a) ou à partir de la température humide (figure 2b).

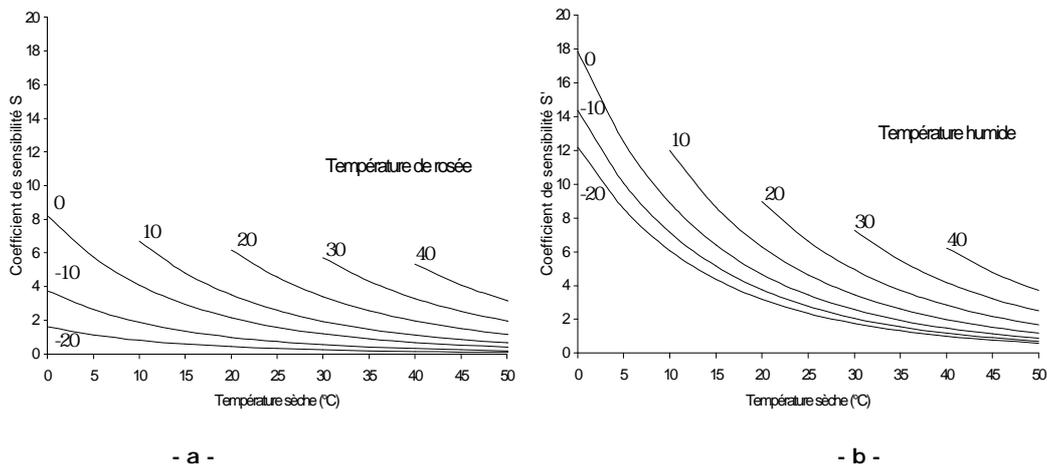


Figure 2 - Diagrammes des coefficients de sensibilité

(calculs faits à la pression atmosphérique)

On définit les coefficients de sensibilité suivants :

$$S = \frac{\Delta U_w}{\Delta T_d} \text{ et } S' = \frac{\Delta U_w}{\Delta T_w}$$

Sur une grande partie du domaine de température sèche, le coefficient de sensibilité S de l'humidité relative en fonction de la température de rosée (figure 2a) est plus petit que le coefficient de sensibilité S' calculé avec la température humide (figure 2b).

Lorsqu'on calcule un paramètre de l'air humide à partir d'un autre, mesuré, la relation de propagation des incertitudes fait intervenir le coefficient de sensibilité. Ainsi, si la température humide et la température de rosée sont mesurées avec la même incertitude, l'incertitude sur l'humidité relative (calculée) sera plus grande si elle est calculée à partir de la température humide. La température de rosée est donc un paramètre plus « fin » que la température humide pour la détermination de l'humidité relative.

I.2 Pression de vapeur et température de rosée

La température de rosée est la température pour laquelle la pression de vapeur saturante est égale à la pression de vapeur partielle dans l'air humide. Nous précisons ici les relations entre la température de rosée, la température de gelée et la pression de vapeur saturante.

I.2.1 Définition de la pression de vapeur saturante

La pression de vapeur saturante est définie pour un système en équilibre : tous les paramètres décrivant le système restent constants tant que les conditions extérieures ou les conditions aux limites ne changent pas. L'équilibre thermique se traduit par une température constante et uniforme ; l'équilibre mécanique se traduit par une pression constante et l'absence de forces non compensées. En effet, les accélérations, tourbillons, vagues, gradients de pression, de température ou de concentration à l'intérieur du système peuvent introduire des changements spontanés du système, contradictoires avec la définition de l'équilibre.

L'équilibre peut être stable ou métastable. Dans le premier cas, le système soumis à une perturbation extérieure revient à son état d'équilibre initial. Dans le second cas, le système soumis à une perturbation évolue vers un état d'équilibre différent de l'état d'équilibre initial. Ainsi, l'eau surfondue est à l'état liquide à une température inférieure à sa température de solidification. C'est un équilibre métastable, la moindre perturbation entraîne instantanément la solidification.

Dans un système comprenant la phase gazeuse et la phase condensée, le concept d'équilibre entraîne que le nombre de molécules quittant la phase condensée pour aller dans la phase gazeuse doit être égal au nombre de molécules venant de la phase gazeuse vers la phase condensée. A l'équilibre, la pression exercée par la vapeur sur l'interface de la phase condensée est la pression de vapeur saturante en phase pure, qui ne dépend que de la température. Pour un équilibre au-dessus de l'eau liquide, la température d'équilibre du système est la température de rosée. Pour un équilibre au-dessus de la glace, la température d'équilibre du système est la température de gelée.

D'après ces définitions, la relation entre la pression de vapeur en phase pure et la température de rosée est bijective : à une valeur de pression de vapeur en phase pure correspond une et une seule valeur de la température de rosée et à une valeur de la température de rosée correspond une et une seule valeur de la pression de vapeur en phase pure. La relation entre la température de gelée et la pression de vapeur en phase pure est également bijective. Cependant, l'eau liquide peut exister en équilibre métastable en dessous de 0 °C. La température de rosée au-dessus de l'eau liquide est donc définie également pour les températures négatives, de sorte que pour ces températures, il existe deux équilibres de pression de vapeur : au-dessus de l'eau liquide et au-dessus de la glace. Il est alors indispensable de connaître l'état - solide ou liquide - de la phase condensée pour qualifier le système.

Par la suite, sauf indication contraire et dans la mesure où la confusion entre température de rosée et température de gelée ne nuit pas à la compréhension, nous utiliserons dans ce document le terme « température de rosée » de manière générique.

I.2.2 Relation entre la température de rosée et la pression de vapeur

a / Mesures de la pression de vapeur saturante en phase pure

Les premières mesures de la pression de vapeur au-dessus de l'eau liquide ont été réalisées par Regnault en 1847, puis par Fischer en 1886 pour les mesures au-dessus de la glace. Malgré le grand nombre d'expérimentateurs qui par la suite ont réalisé des mesures pendant près d'un siècle (Juhlin, Marvin en 1891) jusqu'aux valeurs les plus récentes de Stimson en 1969, les valeurs disponibles à l'heure actuelle présentent de fortes dispersions [Son98, Hua98, Wex76].

La valeur de référence de la pression de vapeur en phase pure au point triple de l'eau ($611,657 \pm 0,010$ Pa, avec un facteur d'élargissement $k=3^{(6)}$) a été mesurée par Guildner, Johnson et Jones en 1976.

Pour les températures négatives, les valeurs expérimentales les plus récentes sont issues des travaux de Marti et Mauersberger en 1993 et concernent uniquement la pression de vapeur au-dessus de la glace, pour les températures comprises entre 170 K et 273,16 K [Mar93]. Les auteurs mesurent la pression de vapeur saturante en phase pure dans une cellule en verre raccordée à une sphère, elle-même connectée à un capteur de pression. La cellule est plongée dans un bain thermostatique régulé à $\pm 0,01$ °C. Dans les conditions de l'expérience, la glace formée est de la glace de type « hexagonale Ih »⁽⁷⁾. Une mesure rigoureuse de la pression de vapeur de l'eau en phase pure nécessite de tenir compte des impuretés de la glace. A cet effet, le dispositif est relié à un spectromètre de masse qui détecte les impuretés dans la phase vapeur. La valeur de la pression de vapeur de l'eau est la valeur mesurée, corrigée de la pression de vapeur des impuretés. L'incertitude sur la mesure de la pression est de $\pm 0,2$ %, l'incertitude de mesure de la température est de $\pm 0,01$ °C. Sur la base des résultats expérimentaux, une relation de la forme $\log p = A/T + B$ est ajustée par interpolation aux moindres carrés. Cette relation présente une incertitude de l'ordre de ± 2 % sur la détermination de la pression de vapeur d'eau saturante [Mar93].

b / Formulations de la pression de vapeur saturante en phase pure

Une forme générale de la relation de pression de vapeur saturante en phase pure a été établie par Magnus en 1844. Depuis son établissement, la forme de la relation a été conservée, en modifiant les coefficients numériques pour tenir compte de nouvelles valeurs expérimentales disponibles ou pour se rapprocher des valeurs numériques obtenues par d'autres relations [Buc81, Gof46]. La température étant le seul paramètre de cette relation, les évolutions de la définition de l'échelle de température (notamment celles de 1968 et de 1990) ont été suivies de nouveaux calculs des coefficients [Son90]. Dans ce document, les températures sont exprimées dans l'Échelle Internationale de Température de 1990⁽⁸⁾, en Kelvin (K) ou en degrés celsius (°C) selon les sources utilisées et les usages en vigueur.

(6) Sauf mention contraire, comme dans ce cas particulier, le facteur d'élargissement pour les incertitudes est $k = 2$.

(7) Voir le paragraphe III.2.3 page 91.

(8) Échelle Internationale de Température établie en 1990 (EIT-90) remplaçant l'Échelle Internationale Pratique de Température définie en 1968 (EIPT-68).

Sur le domaine de température de - 45 °C à + 60 °C, la pression de vapeur saturante en phase pure au-dessus de l'eau liquide est e_w :

$$\ln(e_w) = \ln 611,2 + \frac{17,62 \cdot \theta}{243,12 + \theta} \quad (12.)$$

où θ est exprimée en °C et e_w en Pa, avec une incertitude relative inférieure à $\pm 0,3$ %.

Sur le domaine de température de - 65 °C à 0,01 °C (température du point triple de l'eau), la pression de vapeur saturante en phase pure au-dessus de la glace est e_i :

$$\ln(e_i) = \ln 611,2 - \frac{22,46 \cdot \theta}{272,62 + \theta} \quad (13.)$$

où θ est exprimée en °C et e_i en Pa, avec une incertitude relative inférieure à $\pm 0,5$ %.

c / Établissement de la relation de pression de vapeur au-dessus de la glace par Wexler

En 1971, Wexler et Greenspan ont établi une relation pour la pression de vapeur au-dessus de l'eau liquide [Wex71], révisée en 1976 pour tenir compte des nouvelles valeurs disponibles de la pression de vapeur au point triple [Wex76].

A titre d'illustration, nous présentons ci-dessous un résumé de l'établissement de la relation pour la pression de vapeur au-dessus de la glace, réalisé par Wexler en 1977 [Wex77] :

L'établissement de la relation est basé sur la relation de Clausius-Clapeyron, appliquée à la transition de phase entre la phase condensée et la vapeur :

$$\frac{dp}{dT} = \frac{l}{T(v - v'')} \quad (14.)$$

où p est la pression de vapeur saturante, v le volume spécifique de la vapeur saturée, v'' celui de la glace et l est la chaleur latente de sublimation.

L'équation d'état pour la vapeur saturée s'exprime sous la forme :

$$pv = ZRT \quad (15.)$$

où Z est le facteur de compressibilité et R la constante des gaz parfaits.

En combinant les relations (14) et (15) et en remarquant que le rapport des volumes spécifiques v''/v est largement inférieur à 1, on obtient :

$$\frac{dp}{p} = \frac{l}{ZRT^2} \left(1 + \frac{v''}{v} \right) dT \quad (16.)$$

Les pressions p_1 et p_2 sont les pressions de vapeur saturante aux températures T_1 et T_2 ; l'intégration de la relation précédente entre ces deux pressions conduit à l'expression suivante :

$$\int_{p_1}^{p_2} d(\ln p) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{l}{ZRT^2} \left(1 + \frac{v''}{v} \right) dT \quad (17.)$$

En connaissant un couple de valeurs (p_1, T_1), par exemple au point triple de l'eau, on peut calculer la pression de vapeur p_2 pour toute valeur de T_2 . Pour mener ce calcul, il faut connaître le facteur de compressibilité de la vapeur d'eau, son volume spécifique, le volume spécifique de la glace et la chaleur latente de changement d'état.

• Facteur de compressibilité

Le facteur de compressibilité Z est basé sur l'équation d'état (15), il peut être mis sous la forme d'une série en puissances de p :

$$Z = (1 + B' \cdot p + C' \cdot p^2 + \dots) \quad (18.)$$

où B' et C' sont les coefficients du viriel. Seuls les deux premiers coefficients sont conservés, le troisième ayant une contribution de l'ordre de 10^{-6} au point triple et inférieure à 10^{-6} aux températures négatives. Les deux premiers coefficients sont déterminés expérimentalement aux hautes températures, puis extrapolés aux faibles températures. Le deuxième coefficient augmente rapidement quand la température diminue, mais la diminution de pression de vapeur saturante étant rapide, la vapeur saturée se comporte de plus en plus comme un gaz parfait quand la température diminue. Pour le premier coefficient du viriel, Wexler utilise la formulation suivante, de Keyes, établie en 1969 :

$$B' = \left[\frac{0,44687}{T} - \left(\frac{565,965}{T^2} \right) 10^{\frac{100800}{34900+T^2}} \right] \cdot 10^{-5} \quad (19.)$$

• Volume spécifique de la vapeur d'eau

Le volume spécifique de la vapeur d'eau est calculé à partir de l'équation d'état (15) et des coefficients du viriel décrits ci-dessus.

• Volume spécifique de la glace

Le volume spécifique de la glace v'' est basé sur les mesures expérimentales de la densité de la glace et du coefficient de dilatation linéique α , en considérant uniquement la glace hexagonale ordinaire, pour laquelle les mesures de densité sont réalisées à 0 °C sous 1 atmosphère. La valeur retenue par Wexler (0,91671 g.ml⁻¹) a été déterminée par Ginnings et Corrucini en 1947.

Wexler utilise le coefficient d'expansion linéaire de la glace issu des résultats expérimentaux de Dantl en 1962 et La Placa et Post en 1960 :

$$\alpha \cdot 10^6 = -7,6370 + 0,227097 \cdot T \quad (20.)$$

En combinant ces résultats, Wexler obtient l'expression suivante pour le volume spécifique de la glace (exprimé en cm³.g⁻¹, à 0 °C, sous 1 atm) :

$$v''_{Pa,T} = 1,069989 - 0,249933 \cdot 10^{-4} \cdot T + 0,371606 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 \quad (21.)$$

Le volume spécifique ainsi obtenu à la pression de 101325 Pa doit être ramené à la pression de saturation, par l'intermédiaire du coefficient de compressibilité isotherme k , exprimé en Pa⁻¹, obtenu par régression sur les valeurs expérimentales obtenues par Leadbetter en 1963 :

$$k = (8,875 + 0,0165 \cdot T) \cdot 10^{-11} \quad (22.)$$

L'expression du volume spécifique de la glace en fonction de la température et de la pression est alors :

$$v''_{P,T} = v''_{Pa,T} \cdot (1 - (8,875 + 0,0165 \cdot T) \cdot (p - 101325) \cdot 10^{-11}) \quad (23.)$$

• Chaleur latente

La chaleur latente de sublimation l correspond à la différence entre l'enthalpie de la glace et l'enthalpie de la vapeur d'eau. L'enthalpie de la glace est calculée à partir de sa chaleur spécifique, déterminée expérimentalement en fonction de la température et de la chaleur latente de fusion à 0 °C. Wexler utilise la valeur mesurée par Osborne en 1939 à la pression atmosphérique ($l_{\text{patm}} = 333,535 \text{ J.g}^{-1}$) et la ramène ensuite à la pression de vapeur du point triple ($l_{0,01^\circ\text{C}} = 333,430 \text{ J.g}^{-1}$). L'enthalpie de la vapeur d'eau fait également intervenir sa chaleur spécifique en fonction de la température, qui est issue de l'équation des gaz parfaits et de corrections incluant le deuxième coefficient du viriel.

• Intégration

La relation de la pression de vapeur saturante en phase pure en fonction de la température, obtenue à partir des relations précédentes, est une formulation implicite que Wexler résout par itérations successives.

Le développement présenté ici pour la pression de vapeur au-dessus de la glace est identique dans sa forme au cas de l'eau liquide, réalisé par Wexler et Greenspan [Wex71]. Ce développement montre le nombre et la diversité des sources de valeurs expérimentales nécessaires et met en évidence les difficultés rencontrées pour l'évaluation de l'incertitude.

• Incertitudes

Wexler propose une estimation des incertitudes sur la détermination des coefficients de la relation en tenant compte des incertitudes expérimentales (quand elles sont connues des différents expérimentateurs) ou à partir des écarts observés entre différentes sources.

L'incertitude relative est donnée en fonction de la température et varie entre 16 ppm (au point triple) et 5000 ppm (à - 100 °C). Pour les températures positives, les valeurs de pression de vapeur obtenues par la relation de Wexler sont en accord avec les résultats expérimentaux de Stimson [Wex77]. Par contre, pour les températures négatives, les écarts entre les valeurs calculées et les valeurs mesurées dépassent largement les incertitudes de la relation de pression de vapeur.

La relation de pression de vapeur en phase pure dépend étroitement de la température. Après le changement d'échelle de température (de l'EIPT-68 à l'EIT-90), Sonntag a mis à jour les relations établies par Wexler et obtenu les relations suivantes [Son90] :

- Sur la plage de température de 223 à 373,15 K, la pression de vapeur en phase pure au-dessus de l'eau liquide e_w en fonction de la température T (en K) est donnée par :

$$\ln(e_w) = -6096,9385 \cdot \frac{1}{T} + 21,2409642 - 2,711193 \cdot 10^{-2} T + 1,673952 \cdot 10^{-5} T^2 + 2,433502 \cdot \ln(T) \quad (24.)$$

Les incertitudes sont inférieures à $\pm 0,3$ % sur le domaine de température de 223 K à 273 K ; elles sont inférieures à $\pm 0,005$ % sur le domaine de température de 273 K à 373 K.

- Sur la plage de température de 173,15 à 273,16 K (point triple de l'eau), la pression de vapeur en phase pure au-dessus d'une surface plane de glace e_i en fonction de la température T (en K) est donnée par :

$$\ln(e_i) = -6024,5282 \cdot \frac{1}{T} + 29,32707 + 1,0613868 \cdot 10^{-2} T - 1,3198825 \cdot 10^{-5} T^2 - 0,49382577 \cdot \ln(T) \quad (25.)$$

Les incertitudes sont inférieures à $\pm 0,5$ % sur le domaine de température de 173,15 à 273,16 K.

d / Température de rosée en fonction de la pression de vapeur saturante en phase pure

Les relations permettant de calculer la température de rosée ou de gelée en fonction de la pression de vapeur saturante, données par Sonntag [Son98], sont présentées ci-dessous dans le cas de l'eau liquide (température de rosée) et dans le cas de la glace (température de gelée).

• Température de rosée en fonction de la pression de vapeur

La variable y est définie par $y = \ln\left(\frac{e_w}{611,213}\right)$, où e_w est exprimé en Pa. La température de rosée q_d , exprimée en °C, est donnée par l'une des deux relations suivantes :

- Pour $y \geq 0$,

$$\dot{e}_d = 13,715 \cdot y + 8,4262 \cdot 10^{-1} \cdot y^2 + 1,9048 \cdot 10^{-2} \cdot y^3 + 7,8158 \cdot 10^{-4} \cdot y^4 \quad (26.)$$

- Pour $y < 0$,

$$\dot{e}_d = 13,7204 \cdot y + 7,36631 \cdot 10^{-1} \cdot y^2 + 3,32136 \cdot 10^{-2} \cdot y^3 + 7,78591 \cdot 10^{-4} \cdot y^4 \quad (27.)$$

L'incertitude sur la température de rosée est inférieure à $\pm 0,01$ °C de - 75 °C à + 100 °C.

• Température de gelée en fonction de la pression de vapeur

La variable y est définie par $y = \ln\left(\frac{e_i}{611,153}\right)$, où e_i est exprimée en Pa. La température de gelée q_f , exprimée en °C, est donnée par :

$$\dot{e}_f = 12,1197 \cdot y + 5,25212 \cdot 10^{-1} \cdot y^2 + 1,92206 \cdot 10^{-2} \cdot y^3 + 3,8403 \cdot 10^{-4} \cdot y^4 \quad (28.)$$

L'incertitude sur la température de gelée est inférieure à $\pm 0,01$ °C de - 80 °C à 0,01 °C.

e / Travaux récents

Parmi les travaux les plus récents concernant la relation entre la pression de vapeur en phase pure et la température, on peut citer les travaux de Huang en 1998 [Hua98]. Celui-ci propose une nouvelle correction des relations de Wexler, pour tenir compte du changement d'échelle de température, en exprimant la pression de vapeur saturante dans l'EIT-90 sous la forme d'un développement en série de Taylor d'ordre 2 de la pression de vapeur exprimée dans l'échelle de température de 1968.

Huang a également mené une comparaison entre ces valeurs et les valeurs obtenues par les formulations de l'IAPWS⁽⁹⁾, dont la forme est présentée en annexe B. Cette formule est valide sur le domaine de 190 K à 273,15 K et elle est extrapolée sur le domaine de 173,17 K à 190 K.

(9) International Association for the Properties of Water and Steam

Les incertitudes maximales de ces formulations sont présentées dans le tableau 1 [Hua98] :

Température (K)	Incertitudes maximales (%)
$T < 250$ (glace)	0,5
$250 < T < 273,15$ (glace)	0,1
$273,16 < T < 300$ (eau liquide)	0,03
$300 < T < 373,15$ (eau liquide)	0,02

Tableau 1 - Relation de Huang - Incertitudes en fonction de la température

Hardy propose également une nouvelle correction des relations de Wexler pour tenir compte du changement d'échelle de température. Sa formulation conserve la forme originale des relations de Wexler, avec de nouveaux coefficients k_i calculés à partir de la relation de passage de l'EIPT-68 à l'EIT-90 proposée par Rusby. Hardy détermine également une relation inverse permettant de calculer la température de rosée ou de gelée à partir de la pression de vapeur d'eau, ainsi que de nouveaux coefficients pour le calcul du facteur d'augmentation (ce dernier est défini au paragraphe I.2.3 page suivante) [Har98].

f / Conclusion

Les mesures directes de la pression de vapeur en phase pure en fonction de la température sont, pour la plupart, antérieures à 1970 et présentent des dispersions importantes. Les différentes formulations, basées sur la relation de Clausius-Clapeyron, sont comparables entre elles, mais les incertitudes sur la pression de vapeur au-dessus de l'eau liquide et plus particulièrement au-dessus de la glace, restent relativement importantes. Comme on l'a vu, la mise en place théorique de la relation à partir de l'équation de Clausius-Clapeyron n'est pas directe et fait appel à des valeurs expérimentales provenant de différentes sources, affectées de corrections pour les ramener aux conditions adéquates de température et de pression. Les mesures étant antérieures au dernier changement d'échelle de température, les travaux les plus récents portent sur l'établissement des corrections nécessaires pour exprimer les valeurs dans l'EIT-90.

L'ordre de grandeur des écarts entre les relations est une manière d'estimer le niveau de connaissance actuel de la relation entre la pression de vapeur saturante et la température. Les écarts entre les formulations de Huang, de Sonntag et de l'IAPWS sont inférieurs à 0,01 % sur le domaine de température de - 10 °C à + 100 °C et inférieurs à 0,03 % sur le domaine de température de - 100 °C à - 10 °C [Hua98].

Les écarts entre les mesures expérimentales directes de la pression de vapeur et les valeurs obtenues par les différentes relations se traduisent par des écarts de l'ordre de plusieurs centièmes de degrés aux températures négatives. Ces écarts permettent d'apprécier la difficulté de la réalisation expérimentale des mesures de la pression de vapeur saturante en phase pure.

Les formulations présentées précédemment peuvent être considérées comme équivalentes ; nous utiliserons les relations de Wexler corrigées par Sonntag - équations (24) et (25) - représentées sur la figure 3, qui sont couramment utilisées dans les laboratoires d'étalonnage. Les tables de valeurs numériques sont présentées en annexe C.

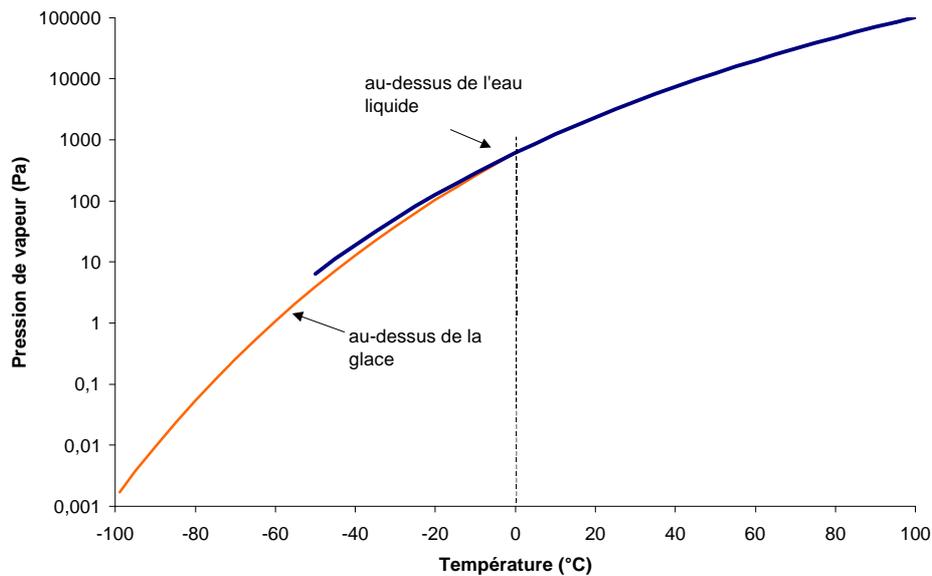


Figure 3 - Pression de vapeur d'eau en phase pure en fonction de la température

I.2.3 Facteur d'augmentation

Contrairement à la vapeur d'eau, l'air sec ne se comporte pas comme un gaz parfait. La pression de vapeur d'eau dans l'air est différente de la pression de vapeur en phase pure. L'écart entre la pression de vapeur en phase pure et la pression de vapeur dans l'air humide est quantifié par le « facteur d'augmentation » noté f et défini par la relation suivante [Hy175] :

$$f = \frac{e'}{e} = \frac{x_v P}{e} \quad (29.)$$

où le terme e' est la pression de vapeur réelle au-dessus de la phase condensée et e est la pression de vapeur en phase pure dans les mêmes conditions de température et de pression.

La détermination expérimentale du coefficient d'augmentation f consiste à saturer l'air dans des conditions connues de température et de pression, ce qui permet de calculer e_s , et à mesurer x_v en séparant la vapeur d'eau de l'air sec au moyen d'un banc gravimétrique. Les mesures ont été réalisées à -20, -10, +30, +40, +50 et +70 °C par Hyland [Hy175]. La mesure du facteur d'augmentation f sur l'ensemble du domaine de température et de pression requiert un grand nombre d'expériences faisant appel au banc gravimétrique (dont nous verrons plus loin que l'utilisation est délicate et coûteuse).

Aussi, Hyland a préféré une autre approche : par définition, le coefficient d'augmentation décrit l'écart entre la phase pure et l'air humide ; il est donc relié aux coefficients du viriel de l'équation d'état (voir l'équation d'état (15)). A partir de quelques valeurs de f déterminées expérimentalement, on peut calculer les coefficients du viriel puis calculer les valeurs de f pour toutes les valeurs de température et de pression. En effectuant le calcul pour un grand nombre de valeurs de température et de pression sur l'ensemble du domaine et en extrapolant jusqu'à -100 °C d'une part et +100 °C d'autre part, Hyland

a établi des tables de valeurs du facteur f . A partir des tables ainsi produites, il donne une relation pour f_w (au-dessus de l'eau liquide) et pour f_i (au-dessus de la glace).

En tenant compte des changements d'échelle de température, ces relations sont les suivantes [Son90] :

- Le facteur d'augmentation f_w s'écrit en fonction de e_w (en Pa) et de q (en °C) sous la forme suivante :

$$f_w = 1 + \frac{10^{-6} e_w}{273 + \dot{e}} \left[(38 + 173 \cdot e^{-\dot{e}/43}) \left(1 - \frac{e_w}{p} \right) + (6,39 + 4,28 e^{-\dot{e}/107}) \left(\frac{p}{e_w} - 1 \right) \right] \quad (30.)$$

- Le facteur d'augmentation f_i s'exprime en fonction de e_i (en Pa) et de q (en °C) sous la forme suivante :

$$f_i = 1 + \frac{10^{-7} e_i}{273 + \dot{e}} \left[(2100 - 65 \cdot \dot{e}) \left(1 - \frac{e_i}{p} \right) + \left(109 - 0,35 \cdot \dot{e} + \frac{\dot{e}^2}{338} \right) \left(\frac{p}{e_i} - 1 \right) \right] \quad (31.)$$

Les valeurs de f_w et f_i pour différentes températures et pressions figurent en annexe D page 158. A la pression atmosphérique, les valeurs de f_w et f_i sont relativement constantes et proches de l'unité (aux environs de 1,004). De manière générale, f varie plus avec la pression qu'avec la température.

A la pression atmosphérique, les incertitudes estimées pour le facteur d'augmentation augmentent quand la température diminue et passent de $\pm 0,001$ % vers $+ 90$ °C à environ $\pm 0,06$ % vers $- 50$ °C. A l'heure actuelle, aucune estimation de l'incertitude sur la valeur de f n'est disponible pour les températures inférieures à $- 50$ °C [Hy175].

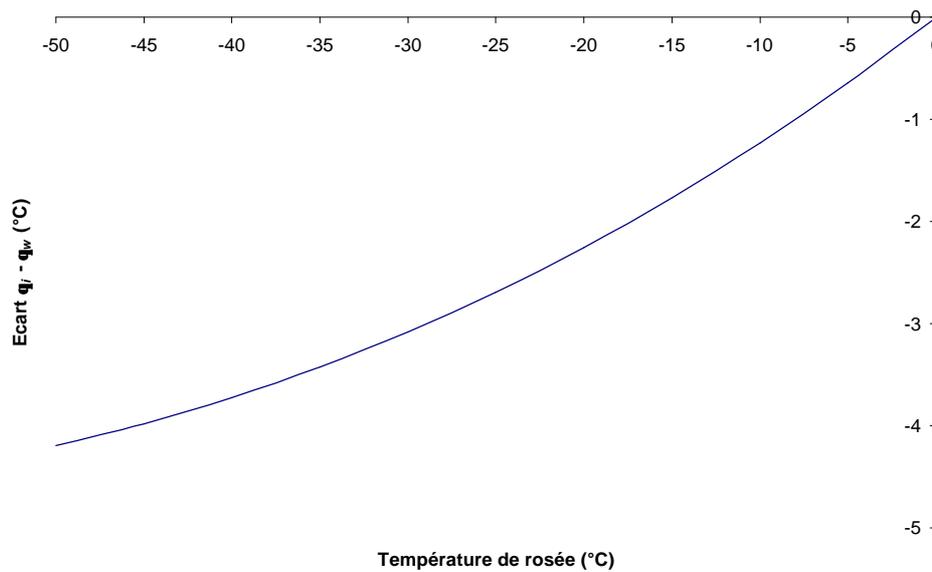
1.2.4 Écart entre la température de gelée et la température de rosée

La pression partielle de vapeur d'eau dans l'air humide à la température T et à la pression p est notée $e'_{w,i}(T, p)$. L'indice w ou i est choisi en fonction de la phase (w pour l'eau liquide ; i pour la glace), qui est supposée connue. Elle est obtenue par la relation suivante :

$$e'_{w,i}(T, p) = f_{w,i}(T, p) \cdot e_{w,i}(T) \quad (32.)$$

Connaissant la pression partielle de vapeur, la température de rosée est obtenue à partir de la relation (26) ou (27) ; la température de gelée est obtenue à partir de la relation (28).

Dans la mesure où il est possible d'obtenir de l'eau liquide, en surfusion, à des températures négatives, il est indispensable de déterminer si l'équilibre de pression de vapeur est au-dessus de la glace ou au-dessus de l'eau liquide. En effet, pour la même pression de vapeur, il existe un écart entre la température de rosée et la température de gelée. Cet écart est représenté sur la figure 4 ; on constate qu'il est loin d'être négligeable.

Figure 4 - Écart entre la température de gelée q_j et la température de rosée q_w

I.3 Instruments de mesure

Dès le XV^e siècle, l'effet de l'humidité a été observé sur la variation de masse de certains matériaux, ou encore sur la modification du son des instruments de musique à cordes. Au XVIII^e siècle, le changement de longueur de certaines fibres organiques (les cheveux par exemple) en fonction de l'humidité relative a été utilisé sur les premiers hygromètres gradués [Sau83].

Les instruments décrits ci-après, dont le psychromètre et l'hygromètre à condensation, tout comme l'ancêtre du banc gravimétrique, ont été mis au point au cours du XIX^e siècle et comparés entre eux dès 1845, notamment par Regnault [Jam59]. Plus récemment, au cours du XX^e siècle, les progrès en matière de mesure de température ont d'abord conduit à l'amélioration des psychromètres, puis à celle des hygromètres à condensation à partir de 1970 [Cre95, Has85].

I.3.1 Hygromètres mécaniques

La longueur de certaines fibres hygroscopiques (cheveux, coton, nylon etc.) varie en fonction de la quantité d'eau qu'elles peuvent capter dans le milieu où elles se trouvent. Cette quantité d'eau dépend du rapport des pressions partielles de vapeur d'eau et d'air sec, donc de l'humidité relative du milieu (voir paragraphe I.1.5). Dans les hygromètres mécaniques, la variation de longueur des fibres est transmise à un stylet sur une échelle de lecture graduée en humidité relative.

L'hygromètre mécanique fonctionne sur une plage de 20 % à 100 % d'humidité relative, pour des températures sèches de -10 °C à +70 °C environ, avec une incertitude de mesure de ± 10 %. En raison de cette incertitude et de sa fragilité, son utilisation est limitée au contrôle d'ambiance à poste fixe.

I.3.2 Psychromètres

Le psychromètre est constitué de deux thermomètres. Le premier thermomètre mesure la température ambiante T (« température sèche »), tandis que le deuxième thermomètre, recouvert d'un manchon de gaze mouillée, est refroidi par l'évaporation de l'eau du manchon et mesure la température du bulbe humide. Cette dernière est une approximation de la température humide T_w définie au paragraphe I.1.6. L'évaporation est d'autant plus forte que le milieu ambiant a une faible teneur en vapeur d'eau ; la différence de température entre les deux thermomètres est donc une indication de l'humidité de l'air.

A partir de la température humide T_w et de la température sèche T , on calcule la pression de vapeur saturante e'_w avec la relation suivante :

$$e'_w(p, T_d) = e'_w(p, T_w) - A_w \cdot p \cdot (T - T_w) \quad (33.)$$

A_w est appelé coefficient psychrométrique ; sa valeur dépend des échanges de chaleur et de masse autour du thermomètre mouillé. Une approche théorique montre que ce coefficient dépend notamment de la chaleur latente de vaporisation de l'eau, de sa chaleur spécifique et du coefficient de diffusion de la vapeur d'eau dans l'air. En pratique, le coefficient A_w dépend également de la géométrie du bulbe humide et de la vitesse d'air autour du bulbe, donc du type de psychromètre, du type de mouillage et de mèche et des conditions d'utilisation [Act98-2].

A partir de la mesure de la température sèche et de la température humide, le psychromètre est essentiellement utilisé pour déterminer l'humidité relative, sur le domaine de température de 0 °C à + 100 °C. L'incertitude de détermination de l'humidité relative est de l'ordre de quelques % ; elle dépend notamment des incertitudes de mesure des deux thermomètres.

La température humide est particulièrement utile dans les applications relatives à la météorologie, domaine qui a largement contribué au développement des instruments et des références en hygrométrie. Ainsi, bien que la température mesurée ne soit qu'une approximation de la température humide théorique, le psychromètre a longtemps été considéré comme l'instrument de référence pour la mesure de l'humidité dans l'air.

I.3.3 Hygromètres électrolytiques

La vapeur d'eau du milieu est absorbée par un film d'anhydride phosphorique dans lequel sont noyées des électrodes. L'eau absorbée est dissociée par électrolyse. La quantité d'électricité passant à travers le film dépend de la quantité d'eau absorbée, suivant la loi de Faraday (96500 Coulombs dissocient 9 g d'eau) [Afm00]. L'hygromètre électrolytique mesure une concentration en vapeur d'eau en $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, que l'on exprime ensuite souvent en rapport de volume.

L'incertitude de mesure est de l'ordre de $\pm 5\%$ de la mesure exprimée sous forme de concentration, dans la plage de mesure de 1 à 30 000 ppm-volume, soit environ de - 75 °C à + 25 °C en température de rosée. L'hygromètre électrolytique est donc plus spécialement adapté à la mesure des faibles humidités.

I.3.4 Hygromètres à variation d'impédance

Certains corps hygroscopiques voient leurs propriétés électriques varier en fonction de l'humidité du milieu. La variation de résistance électrique ou de capacité en fonction de l'humidité est utilisée dans les hygromètres à variation d'impédance. Dans le cas de l'hygromètre capacitif, le capteur est un condensateur dont le diélectrique est hygroscopique ; la variation de capacité de l'élément sensible est transformée en une information représentative de l'humidité relative. Dans le cas de l'hygromètre résistif, c'est la variation de résistance du matériau hygroscopique qui est utilisée.

L'incertitude de mesure de l'humidité relative est de l'ordre de $\pm 2\%$ à $\pm 5\%$, pour une température sèche comprise entre $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $+100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ces hygromètres, qui permettent de travailler sur un large domaine et sont relativement faciles à mettre en œuvre, sont utilisés dans de nombreuses applications industrielles.

I.3.5 Hygromètres à condensation

L'hygromètre à condensation mesure la température de rosée, qui est par définition la température à laquelle il faut refroidir l'air humide pour voir apparaître l'eau liquide sous forme de condensat (voir paragraphe I.1.4). Le schéma de principe de l'hygromètre à condensation est présenté sur la figure 5. La tête de mesure est constituée d'un miroir ❶, à l'intérieur duquel est située une sonde de température, d'un émetteur ❷ et d'un récepteur optique ❸. Le faisceau émis est réfléchi vers le récepteur par le miroir. Ce dernier est refroidi, le plus souvent par un élément à effet Peltier ❹. Par définition de la température de rosée, lorsque la température du miroir atteint la température de rosée de l'air, ce dernier se couvre de condensat. Le faisceau lumineux réfléchi par le miroir est alors atténué par le condensat et la diminution du signal réfléchi est détectée par le récepteur optique. La température de la surface du miroir correspondant à l'apparition du condensat est alors la température de rosée. Le refroidissement du miroir est asservi à la détection optique de manière à conserver une épaisseur constante de condensat.

L'hygromètre à condensation fonctionne sur un très large domaine de température de rosée (de $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ à $+90\text{ }^{\circ}\text{C}$), avec des incertitudes de mesure de $\pm 0,2\text{ }^{\circ}\text{C}$ à $\pm 0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$.

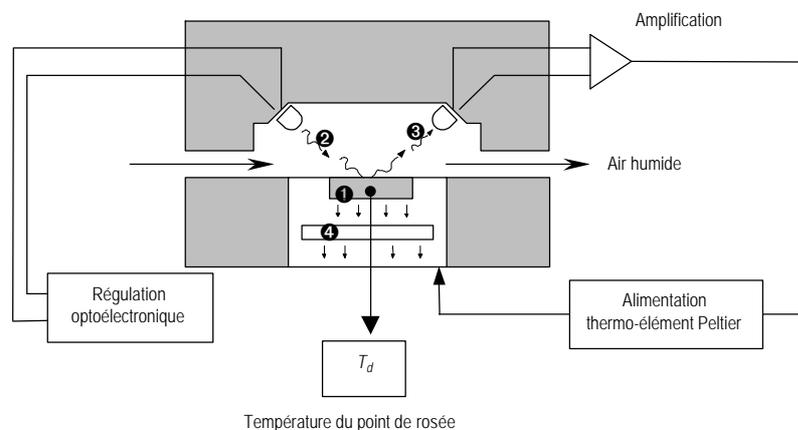


Figure 5 - Hygromètre à condensation - Schéma de principe

❶ miroir ❷ émetteur ❸ récepteur optique ❹ élément Peltier

Comparativement aux instruments de mesure présentés précédemment, l'hygromètre à condensation fonctionne sur le domaine de température de rosée le plus large, avec des incertitudes faibles sur l'ensemble du domaine. Ce type d'instrument présente une bonne sensibilité et une bonne reproductibilité (la valeur annoncée par les constructeurs est de l'ordre de $\pm 0,05$ °C pour les modèles les plus performants), qualités essentielles des instruments de transfert. L'hygromètre à condensation est donc aujourd'hui l'instrument utilisé pour les transferts de la chaîne métrologique vers les utilisateurs, mais également pour les comparaisons entre laboratoires de référence.

I.4 Chaîne métrologique en hygrométrie

Dans le cas d'un hygromètre mécanique ou d'un hygromètre à variation d'impédance par exemple, la nécessité de l'étalonnage est évidente, puisqu'il faut convertir l'information sur la variation de longueur, de capacité ou de résistance en information sur la variation d'humidité.

Pour un psychromètre, la détermination du coefficient du psychromètre $A_w^{(10)}$ exige un étalonnage en humidité, en plus d'un éventuel étalonnage en température des deux thermomètres.

Dans le cas d'un hygromètre à condensation, la température mesurée est celle de la sonde de température, située dans le miroir, et non celle de l'équilibre entre la phase vapeur et la phase condensée. L'écart entre la température mesurée et la température de rosée est une erreur systématique. Bien que minime, cette erreur rend indispensable l'étalonnage de l'hygromètre en température de rosée [Cre94, Cre92].

Ainsi, quel que soit l'hygromètre et quelle que soit la grandeur mesurée par celui-ci, un étalonnage est nécessaire, justifiant l'existence d'une chaîne métrologique pour la mesure de l'humidité. Au sommet de celle-ci, la référence primaire garantit le fonctionnement des installations secondaires qui sont utilisées pour l'étalonnage des capteurs. Pour l'étalonnage des hygromètres, la référence primaire est actuellement le banc gravimétrique et les installations secondaires sont les générateurs d'air humide.

I.4.1 Référence primaire gravimétrique

Le paramètre de la référence primaire est le rapport de mélange, déterminé par une méthode gravimétrique. Cette méthode a été imaginée par Brunner au début du XIX^e siècle [Jam59] et utilisée notamment par Regnault en 1845 et par quelques laboratoires nationaux de 1960 à 1990. Cette méthode, destinée à l'étalonnage des hygromètres, a aussi été utilisée pour d'autres applications telles que la mesure de la densité de la vapeur d'eau, de la pression de vapeur saturante de la vapeur d'eau dans l'air [Wex61] ou encore du facteur d'augmentation [Hyl75].

La vapeur d'eau est séparée de l'air sec par un système de dessiccation. Sur le premier modèle de Brunner [Jam59], comme sur le modèle du NIST développé en 1964, le système de dessiccation comprend trois tubes en U successifs. Ces tubes sont remplis de produits dessiccants ($Mg(ClO_4)_2$, P_2O_5) qui retiennent la vapeur d'eau. Le premier tube retient la plus grande partie de l'eau, le deuxième retient un éventuel surplus (dû par exemple à un débit d'air trop important), tandis que le troisième sert de détecteur en cas de dysfonctionnement (mauvaise absorption des deux premiers tubes ou rétro-diffusion accidentelle de vapeur d'eau depuis l'aval du circuit) [Wex60]. La masse d'eau contenue dans l'échantillon d'air humide est la différence de masse des deux premiers tubes avant et après

(10) Voir le paragraphe I.3.2 page 33.

l'opération. Dans l'installation du NPL, développée en 1985, la vapeur d'eau est retenue dans un piège cryogénique qui est pesé avant et après l'opération [Bel98]. Une pesée directe sur une balance à double plateau [Kos77] ou un calcul à partir des mesures du volume, de la température et de la pression de l'enceinte [Wex60], donne la valeur de la masse d'air sec.

Si le principe du banc gravimétrique est simple, les sources d'erreur sont par contre nombreuses. En effet, le débit d'air doit être suffisamment faible pour que l'absorption dans les tubes de dessiccation soit complète (environ 1 l.mn⁻¹). Les dessiccants (sous forme de matériau granulaire) doivent être disposés de manière à ne pas introduire une trop grande perte de charge. De plus, la durée de l'échantillonnage dépend de la quantité d'eau minimale à collecter. Par exemple, elle peut atteindre plusieurs dizaines d'heures pour l'installation du NIST, avec une masse d'eau recueillie de 0,2 g à la température de rosée de - 30 °C. Ainsi, la masse d'eau collectée aux faibles teneurs en vapeur d'eau est relativement petite et la mesure doit être faite en tenant compte de la correction de la pression atmosphérique, du changement de masse du volume interne, de l'adsorption de vapeur d'eau sur les faces externes des tubes, des gradients thermiques etc.

Le banc gravimétrique permet de déterminer le rapport de mélange moyen d'un échantillon d'air humide, mais il n'est jamais utilisé pour une mesure instantanée. Il est alimenté par un générateur d'air humide qui doit produire de l'air humide à débit constant, avec une humidité réglable et stable. Depuis les premiers travaux de Wexler [Wex48, Wex52], différents types de générateurs ont été mis au point et utilisés. Dans un premier temps, les générateurs étaient destinés à alimenter le banc gravimétrique puis, dans un second temps, ces générateurs ont été utilisés indépendamment du banc gravimétrique, comme références secondaires. En effet, l'utilisation du banc gravimétrique est délicate et coûteuse en temps ; les laboratoires ayant développé une telle installation ne l'utilisent que très rarement, exclusivement pour valider les générateurs d'air humide [Wex61]. Parmi les cinq installations gravimétriques importantes (États-Unis, Grande-Bretagne, Japon, Allemagne, Pologne), seul le banc du NPL (Grande-Bretagne) semble encore en activité ; les installations du NIST et du laboratoire polonais ont été démantelées.

Le tableau 2 présente les domaines de mesure et les incertitudes pour trois installations gravimétriques. Les bancs allemand et japonais, non présentés dans le tableau, sont très proches de l'installation du NIST [Hei99, Sch84].

	Domaines de mesure		Incertitudes de mesure	
	Rapport de mélange	Température de rosée (ou de gelée)	Rapport de mélange	Température de rosée
Pologne [Kos77]	2,95 à 16,55 g.kg ⁻¹	- 3 °C à + 22 °C	± 0,0108 % à ± 0,027 %	± 0,002 °C à ± 0,003 °C
USA (NIST) [Wex65]	0,19 à 27 g.kg ⁻¹	- 30 °C à + 30 °C	± 0,127 %	± 0,012 °C à ± 0,021 °C
UK (NPL) [Bel98, Pou85]	0,01 à 155 g.kg ⁻¹	- 60 °C à + 60 °C	± 0,015 % à ± 1,27 %	± 0,003 °C à ± 0,093 °C

Tableau 2 - Domaines et incertitudes de mesure des bancs gravimétriques

A partir du rapport de mélange, les relations établies au paragraphe I.1 permettent de calculer tous les paramètres de l'air humide, dont la température de rosée. On peut notamment convertir l'incertitude sur le rapport de mélange en incertitude sur la température de rosée et obtenir des valeurs de quelques millièmes de degré (tableau 2). Cependant, cette incertitude sur la température de rosée ne tient pas compte de l'incertitude sur la relation entre la température de rosée et la pression de vapeur, qui peut aller jusqu'à $\pm 0,01$ °C (voir les équations 24 et 25, paragraphe I.2.2), ni de l'incertitude sur le facteur d'augmentation (voir paragraphe I.2.3).

I.4.2 Les générateurs d'air humide

Au XVIII^e siècle, De Saussure invente l'hygromètre à cheveux, premier appareil gradué sensible aux variations de l'humidité relative dans l'air. Pour graduer l'hygromètre, celui-ci est placé sous une cloche étanche contenant une éponge humide. L'air contenu sous la cloche est saturé, la graduation de l'hygromètre est 100 %. L'autre extrémité de la gamme est obtenue dans un récipient contenant des matériaux dessiccants, de manière à obtenir un air très sec ; la graduation de l'hygromètre est 0 % [Sau83]. Wexler a amélioré la méthode en remplaçant la cloche par un système comprenant un « saturateur » et une chambre d'essai [Wex48], mais le principe est inchangé : pour produire une humidité connue et maîtrisée, on se place sur la courbe de saturation, dans des conditions connues de température et de pression.

Dans le saturateur, l'air échange de la vapeur d'eau (par évaporation ou par condensation) avec une surface suffisamment importante d'eau liquide ou de glace pour parvenir à la saturation en sortie de saturateur. Si l'échange est suffisant, la pression partielle de vapeur d'eau dans le saturateur est la pression de vapeur saturante et la température du saturateur est alors la température de rosée de l'air humide. Pour décrire l'ensemble de la gamme d'humidité, l'air saturé est ensuite amené à une autre valeur d'humidité par ajout d'air sec en quantité connue (*générateur à mélange* ou à dilution), ou par variation de la pression et/ou de la température (*générateur à deux pressions*, *générateur à deux températures*). Tous les types de générateurs ont été développés dès les années 1950, essentiellement par le NIST⁽¹¹⁾. Par contre, bien que le paramètre primaire soit le rapport de mélange, il n'existe pas - pour les domaines courants d'humidité - de « générateur de rapport de mélange », dans lequel l'humidité est obtenue par mélange d'une masse d'eau et d'une masse d'air sec.

a / Le générateur à mélange

Le générateur à mélange fonctionne en circuit ouvert. L'air sec initial est réparti en deux débits dont l'un seulement passe dans le saturateur, puis les deux sont mélangés. Le générateur à mélange fournit donc une température de rosée comprise entre la température de rosée de l'air sec initial et la température du saturateur. Il exige un haut niveau de maîtrise du débit et un air initial très sec pour les faibles températures de rosée [Ste98, Tak98, Rau98].

(11) cf. note 1 page 13

Sans tenir compte des corrections de pression ni du facteur d'augmentation, la pression de vapeur obtenue avec un générateur à mélange est la suivante :

$$e_w(T_d) = \frac{q_s \cdot e_w(T_s) + q_c \cdot e_w(T_c)}{q_s + q_c} \quad (34.)$$

où T_s est la température du saturateur, T_c la température de rosée du gaz sec, q_c le débit d'air sec et q_s le débit d'air saturé. A partir de la pression de vapeur, on peut calculer la température de rosée.

L'incertitude du générateur à mélange dépend de la mesure des débits q_s et q_c d'air humide saturé et de gaz sec, ainsi que de l'efficacité du saturateur et de la dessiccation du gaz sec. L'incertitude de mesure des bancs existants est comprise entre $\pm 0,1$ °C et ± 1 °C.

b / Le générateur à deux pressions

L'air est saturé à une pression p_s donnée puis détendu à une pression p_c dans la chambre d'essai ($p_c < p_s$). Si le saturateur et la chambre d'essai sont sensiblement à la même température et sans tenir compte du facteur d'augmentation, l'humidité relative dans la chambre d'essai s'écrit sous la forme :

$$U = 100 \cdot \frac{p_c}{p_s} \quad (35.)$$

où p_c est la pression dans la chambre d'essai et p_s la pression dans le saturateur. Si le saturateur et la chambre d'essai ne sont pas à la même température, un terme correctif doit être introduit dans l'équation précédente, qui s'écrit alors sous la forme suivante :

$$U = 100 \cdot \frac{p_c}{p_s} \cdot \frac{f(p_s)}{f(p_c)} \cdot \frac{e_w(T_s)}{e_w(T_c)} \quad (36.)$$

où T_s est la température du saturateur et T_c la température dans la chambre d'essai. Par son principe, le générateur à deux pressions ne fonctionne qu'en circuit ouvert. Il est apprécié dans les laboratoires d'étalonnage car il offre un temps de réponse très court à un changement de consigne lorsque la température reste constante. Les incertitudes sont dues à l'efficacité de la saturation, à la régulation et à la mesure des températures et des pressions. Rapportées à la température de rosée, elles sont comprises entre $\pm 0,02$ °C (pour les installations de référence du NIST et du PTB⁽¹²⁾ par exemple) et $\pm 0,1$ °C. Les générateurs à deux pressions actuels couvrent le domaine de température de rosée de - 70 °C à + 70 °C [Ben98-1, Ben98-2].

(12) PTB : Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Allemagne.

c / Le générateur à deux températures

L'air est saturé à la température T_s dans le saturateur puis chauffé à une température supérieure T_c dans la chambre d'essai. L'air humide peut ensuite être réintroduit partiellement ou totalement dans le circuit. En raison des pertes de charge dans le circuit, la pression P_c dans la chambre d'essai est inférieure à la pression P_s dans le saturateur, de sorte qu'il est nécessaire d'appliquer une correction de pression. L'humidité relative dans la chambre d'essai est donnée par la même équation que pour le générateur à deux pressions. Cependant, le rapport des pressions absolues intervient ici à titre correctif tandis que le rapport des pressions partielles de vapeur d'eau, qui était un terme correctif dans l'équation du générateur à deux pressions, devient ici prépondérant :

$$U = 100 \cdot \frac{P_c}{P_s} \cdot \frac{f(P_s)}{f(P_c)} \cdot \frac{e_w(T_s)}{e_w(T_c)} \quad (37.)$$

Par son principe, le générateur à deux températures est le plus simple des générateurs. En effet, il est basé sur le contrôle de la température du saturateur et de la chambre d'essai, contrôle qui est également indispensable pour le générateur à mélange et pour le générateur à deux pressions. Par contre, le changement de consigne d'humidité s'effectue par changement de la température du saturateur, ce qui entraîne une mise en régime relativement longue. L'incertitude de mesure rapportée à la température de rosée va de $\pm 0,03$ °C à $\pm 0,15$ °C environ ; elle dépend de l'efficacité de la saturation et de la régulation de la température du saturateur et de la chambre d'essai [Gro98, Lov00, Zvi98, Hei96-2, Cro95, Cro89]

Pour l'étalonnage des hygromètres à condensation, la chambre d'essai devient inutile, l'hygromètre est directement branché sur le circuit du générateur.

Pour réduire les temps de mise en régime, le premier générateur à deux températures à recirculation totale de Wexler, en 1950, comprenait plusieurs saturateurs maintenus chacun à une température différente. Un dispositif permettait de mettre la chambre d'essai en relation avec l'un ou l'autre des saturateurs. Ce dispositif a cependant été abandonné par la suite au profit d'un générateur à deux pressions.

I.4.3 Comparaison des générateurs

Après avoir décrit les différents principes utilisés pour les générateurs d'air humide, on s'intéresse aux comparaisons que l'on peut faire entre les générateurs. La première approche est une comparaison théorique basée sur l'équation décrivant le fonctionnement de chacun des principes décrits ci-dessus. La deuxième approche est une comparaison des solutions techniques mises en œuvre dans les laboratoires pour la réalisation pratique de générateurs. Enfin, la troisième approche est la comparaison des générateurs par l'intermédiaire d'instruments de transfert (hygromètres à condensation).

a / Comparaison théorique des différents principes

En combinant les relations (34), (36) et (37) ci-dessus et en écrivant la pression de vapeur $e'_w(T_d, p)$ en sortie de générateur pour chacun des cas, on peut obtenir une équation générale pour la pression de vapeur dans la chambre d'essai d'un générateur qui combinerait les trois principes. L'équation obtenue est de la forme suivante [Hei99] :

$$e'_w(T_d, p) = \frac{e'_{ws}(T_s, p) \cdot p_c \cdot q_s}{p_s \cdot (q_s + q_c)} \quad (38.)$$

On écrit ensuite l'incertitude sur la pression de vapeur $e'_w(T_d, p)$ en appliquant l'équation de propagation des incertitudes, dont la forme générale est la suivante :

$$U^2(e'_w(T_d)) = \sum_i \left(\frac{\partial Y}{\partial x_i} \right)^2 \cdot (U(x_i))^2 \quad (39.)$$

où U désigne ici l'incertitude (ne pas confondre avec l'humidité relative). A partir des relations (38) et (39) et des relations entre les paramètres de l'air humide vues au paragraphe I.1, on peut déterminer l'incertitude sur le paramètre fourni par le générateur (température de rosée, humidité relative etc.) pour chacun des trois principes de générateur. En remplaçant dans la relation (39) les termes $U(x_i)$, qui représentent les incertitudes sur les paramètres mesurés sur le générateur (température, pression etc.), par des valeurs numériques, on peut comparer les niveaux d'incertitudes de chaque principe de générateur [Hua98-2, Hua96]. Pour le choix des valeurs numériques des incertitudes, Lovell-Smith propose d'utiliser les meilleures valeurs obtenues actuellement dans les différents laboratoires [Lov00]. L'analyse complète, menée par Lovell-Smith, montre que le choix du générateur dépend du paramètre de sortie :

- le générateur qui présente les incertitudes les plus faibles pour la température de rosée est le générateur à deux températures, les incertitudes de la relation de pression de vapeur saturante et du facteur d'augmentation pénalisent le générateur à deux pressions et le générateur à mélange [Lov00] ;
- pour la mesure de l'humidité relative, le générateur à deux pressions et le générateur à mélange présentent sur une grande partie du domaine de meilleures incertitudes que le générateur à deux températures, pénalisé par les incertitudes de la relation de pression de vapeur saturante.

Pour le générateur à deux pressions, une même température de rosée peut être obtenue pour différentes valeurs de la température du saturateur, en jouant sur le facteur de détente. Pour le générateur à mélange, le réglage du mélange permet également d'obtenir une même température de rosée pour différentes températures du saturateur. Pour ces deux types de générateurs, certains réglages sont plus favorables que d'autres, d'une part en fonction de l'allure théorique de la courbe de saturation, d'autre part en fonction des performances technologiques propres au générateur. Ces deux types de générateurs sont donc plus souples à utiliser et présentent des temps de mise en régime plus courts que le générateur à deux températures, ils présentent donc des avantages certains en pratique. D'une manière générale, quel que soit le paramètre recherché, le générateur à mélange est pénalisé par les incertitudes

sur les débits tandis que le générateur à deux pressions est pénalisé par l'incertitude sur le facteur d'augmentation.

En conclusion, nous retiendrons que c'est le générateur à deux températures qui présente les incertitudes « potentielles » les plus faibles pour produire le paramètre température de rosée. Bien que l'analyse théorique complète n'ait été développée que très récemment par Lovell-Smith, les résultats présentés ci-dessus sont connus depuis les travaux de Wexler en 1950 et ont servi de base à l'élaboration du générateur à recirculation totale du LMD [Ova84] puis à celui du CETIAT. De nombreux laboratoires, dont le NIST, ont cependant préféré développer des générateurs à deux pressions ou à mélange, montrant ainsi que le choix du principe de générateur n'est pas uniquement imposé par la recherche des incertitudes les plus faibles mais résulte d'un compromis qui intègre d'autres contraintes, telles que le temps de mise en régime ou les solutions techniques disponibles.

b / Comparaison des solutions techniques

Quel que soit leur principe de fonctionnement, les générateurs d'air humide ont tous en commun un certain nombre d'éléments, dont un générateur de température, un pré-échangeur, un saturateur et une chaîne de mesure de la température, chacun de ces éléments assurant une fonction particulière. Nous présentons ici la fonction de chacun d'entre eux et les principales solutions techniques mises en œuvre sur les installations existantes. Cette présentation ne se veut pas exhaustive mais a pour objet de montrer les tendances générales d'une part et les particularités éventuelles de certaines installations d'autre part.

• Générateur de température

Pour la plupart des générateurs d'air humide, le maintien en température est assuré par un bain thermostaté. Dans certains cas, lorsque les générateurs sont constitués de nombreux échangeurs et saturateurs, le bain thermostaté est développé en fonction des besoins propres du dispositif, il peut alors être de grandes dimensions [Wex52, Mar98]. Cependant, un bain de grandes dimensions présente en général une homogénéité moindre, qui peut être améliorée par un brassage en plusieurs points [Pra98], ou en concevant le bain de telle sorte que les éléments chauffants et refroidissants de ce dernier soient éloignés du saturateur [Bel92]. Sur les installations les plus récentes, le bain thermostaté est souvent un modèle commercial, de type « bain à débordement », qui assure une bonne homogénéité et une bonne stabilité, mais offre un volume de travail réduit [Fla98].

Quel que soit le modèle de bain, le liquide choisi doit être compatible avec la gamme de température (viscosité, point éclair, toxicité, etc.). Pour les températures positives, l'eau est généralement le liquide le plus apprécié. Pour les températures négatives, le choix se porte souvent sur de l'alcool (éthanol) ou sur des huiles silicones ; dans ce cas, la pollution du liquide par la vapeur d'eau ambiante entraîne une dégradation des propriétés physiques, notamment de la viscosité, qui nuit à l'homogénéité et à la stabilité du bain [Ste98]. Ce phénomène peut être réduit en assurant une étanchéité minimale entre le liquide du bain et le milieu environnant ou en changeant régulièrement le liquide du bain.

Dans le cas des bancs destinés aux faibles températures de rosée, plusieurs laboratoires proposent une solution différente, sans bain thermostaté. Le générateur est placé dans une double enveloppe tirée au vide [Sca98, Ste98] dont la température est régulée par effet Peltier. Ce système permet de réduire les écarts de température à environ $\pm 1,25$ mK [Sca98].

Les échanges thermiques entre le bain thermostaté et les autres éléments du générateur sont peu détaillés dans les différentes publications ; ils sont souvent ramenés à une incertitude sur l'homogénéité et la stabilité du bain lui-même, pénalisant ainsi le bilan des incertitudes.

- **Saturateur**

Le rôle du saturateur est d'amener l'air à la saturation en vapeur d'eau, à la température de consigne. Sur les premiers générateurs, le saturateur était conçu comme un échangeur de matière uniquement, dimensionné pour favoriser l'évaporation de l'eau. Ainsi, les saturateurs décrits par Wexler dès 1948 sont inspirés des échangeurs à plateaux utilisés essentiellement en génie des procédés, dans lesquels l'air entre par le haut de la colonne, passe sur une succession de plateaux horizontaux et sort par le bas de la colonne.

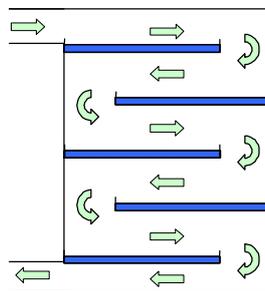


Figure 6 - Saturateur "à plateaux" - Schéma de principe

→ Ecoulement de l'air ■ Eau liquide ou glace

Un tel dispositif ne permet pas d'obtenir un bon contrôle de la température et Wexler conçoit dès 1950 un nouveau type de saturateur, sous la forme d'un tube vertical partiellement rempli d'eau. Pour fonctionner en eau liquide comme en glace, l'air est injecté au-dessus de la surface libre de l'eau. L'injection d'air est tangentielle à la paroi verticale du saturateur, cette disposition ayant pour objet d'améliorer les échanges entre l'air et l'eau et de limiter l'entraînement des gouttelettes. En effet, celles-ci sont entraînées vers la paroi verticale par l'action centrifuge de l'écoulement d'air, de la même manière que dans un cyclone. L'air saturé de vapeur sort par le haut du saturateur où une grille fine recueille les éventuelles gouttelettes encore en suspension dans l'air.

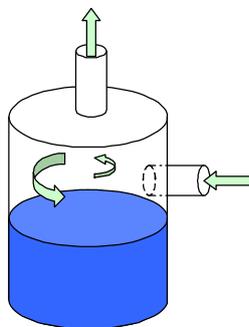


Figure 7 - Saturateur "Wexler" - Schéma de principe

Pour le générateur à deux pressions du NIST, la surface d'échange entre l'air et l'eau est augmentée en plaçant le saturateur en position horizontale : ce dernier est un tube horizontal partiellement rempli d'eau, dont la partie supérieure est remplacée par une plaque horizontale située à 2,5 cm au-dessus du

niveau d'eau. Des plaques verticales (déflecteurs) forcent l'air à venir au contact de la surface d'eau pour favoriser le mélange de l'air et de la vapeur d'eau [Has77]. Cette forme de saturateur a été reprise dans de nombreuses installations, dont le saturateur du générateur à deux températures du NPL [Bel92] et en a inspiré d'autres, de formes plus diverses mais basées sur le même principe [Act98, Hei99].

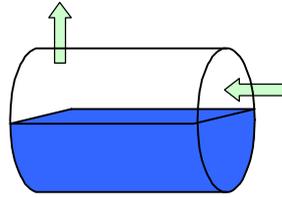


Figure 8 - Saturateur "deux pressions" - Schéma de principe

Dans le cas particulier des températures de rosée négatives, l'interface entre l'air et le givre ou la glace peut être considérée comme plane sans pour autant être horizontale, ce qui autorise d'autres géométries pour le saturateur. Par exemple, ce dernier peut être un long tube cylindrique, de petit diamètre, enroulé en serpentín. Une technique de refroidissement progressif permet de produire une fine couche de glace sur la paroi interne du tube, sur toute sa longueur, de manière à obtenir une grande longueur d'échange entre l'air en écoulement et la glace.

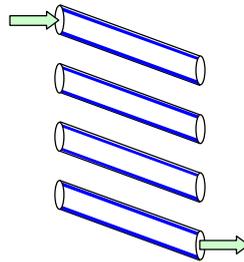


Figure 9 - Saturateur "serpentín" - Schéma de principe

A partir de 1970 pour le générateur du LMD⁽¹³⁾, puis pour d'autres installations par la suite, le saturateur devient plus compact. Cette nouvelle configuration vise à améliorer l'homogénéité en température. Pour conserver une longueur d'échange importante entre l'air et l'eau, des chicanes placées à l'intérieur du saturateur forcent l'air à suivre un trajet le plus long possible. L'eau, liquide ou prise en glace, recouvre le fond du récipient qui peut être de forme circulaire [Cre98, Gro98, Fla98] ou rectangulaire [Act98, Gro98]. Si plusieurs laboratoires ont opté pour le même principe, des différences importantes apparaissent néanmoins. La longueur d'échange varie de 50 cm environ pour le banc à recirculation totale du CETIAT [Cre98] à presque dix fois plus pour le banc en circuit ouvert du NIST [Sca98], en passant par 1,2 m pour le banc à recirculation partielle de l'IMGC [Act98].

(13) Laboratoire de Météorologie Dynamique, France - Voir annexe E page 160.

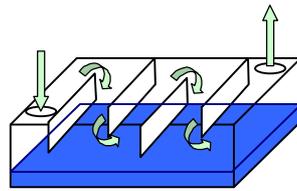


Figure 10 - Saturateur "chicanes" - Schéma de principe

Une autre différence importante entre les saturateurs tient dans l'épaisseur des parois : certains saturateurs ont une paroi fine pour améliorer les échanges entre le saturateur et le bain, d'autres ont une paroi épaisse destinée à améliorer la stabilité et l'homogénéité en température.

Pour les températures de rosée élevées, la charge d'évaporation peut devenir importante et provoquer des instabilités en température si l'échange de masse tout entier est réalisé en un seul endroit. Ce phénomène est minimisé par l'utilisation d'un pré-saturateur. Ce dernier a pour objet de charger l'air en vapeur d'eau, sans toutefois chercher à assurer la saturation. Les températures de rosée concernées étant positives, un système par « bullage » de l'air dans l'eau liquide est souvent utilisé [Act98].

On a vu que pour améliorer l'échange entre l'air et l'eau, certains saturateurs sont munis de déflecteurs qui forcent l'air à venir au contact de la surface d'eau ou de glace [Act98, Gro98]. Ces déflecteurs augmentent donc les pertes de charge, de sorte que la pression nécessaire à l'écoulement de l'air devient plus importante, ce qui peut conduire à une modification de l'allure de la surface d'eau. Celle-ci n'est plus horizontale mais inclinée, avec un assèchement partiel de l'entrée du saturateur et peut conduire à l'obstruction de l'écoulement d'air en sortie de saturateur [Gro98]. Pour éviter l'obstruction, des barres sont installés dans l'eau et les déflecteurs sont dimensionnés à l'aide de calculs itératifs de sorte que les pertes de charge soient constantes le long de l'écoulement.

De manière générale, le métal utilisé pour la construction des saturateurs et de l'ensemble du circuit est de l'acier inoxydable, qui présente une faible adsorption de l'eau. Cependant, la conductivité thermique de l'acier inoxydable est relativement faible, de l'ordre de $15 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Pour minimiser le gradient de température, le cuivre est parfois utilisé (la conductivité thermique du cuivre est de l'ordre de $400 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$). Dans ce cas, la corrosion du cuivre par l'eau impose un traitement de surface à l'or ou au nickel, avec une couche intermédiaire (en argent par exemple) pour éviter la diffusion à long terme de l'or dans le cuivre [Gro98, Sca98].

En conclusion, le saturateur doit présenter simultanément une grande efficacité pour l'échange de vapeur d'eau et une grande homogénéité en température. Ces deux aspects peuvent être contradictoires et l'un ou l'autre est privilégié en fonction, notamment, du principe du générateur. Ainsi, l'efficacité de l'échange entre l'air et l'eau est de moindre priorité sur un générateur à deux températures à recirculation, mais de première importance pour un générateur à deux pressions.

• Pré-échangeur

Que le générateur soit en circuit ouvert ou fermé, l'air en provenance d'une source externe ou du circuit d'alimentation des hygromètres en étalonnage a nécessairement une température supérieure à la température de rosée, de manière à éviter les condensations parasites dans le circuit. Placé dans le générateur de température, juste à l'amont du saturateur, le pré-échangeur a pour but de conditionner

l'air à une température proche de la température du saturateur, de manière à améliorer l'homogénéité de la température dans le saturateur.

Le pré-échangeur est en général un serpentin, qui peut être disposé autour du saturateur [Cre98] ou au-dessus du saturateur [Fla98] dans le volume de travail du bain thermostaté, voire - dans le cas d'un bain à débordement - dans le débordement du bain [Ste98]. Le choix du positionnement relatif du pré-échangeur et du saturateur dépend de la place disponible mais également de l'écoulement du liquide et des gradients de température mesurés dans le bain [Fla98, Pra98].

Diverses solutions sont retenues pour augmenter les échanges thermiques entre le pré-échangeur et le bain thermostaté : des tubes de petit diamètre imposent un régime d'écoulement turbulent de l'air [Gro98, Ste98, Pra98], des tubes de section rectangulaire augmentent la surface d'échange [Mar98]. Dans les rares cas où le calcul de la longueur du pré-échangeur est mentionné, celle-ci est généralement calculée pour l'écart de température maximal entre le milieu ambiant et la température de consigne la plus basse, de manière à ce que l'écart de température entre la sortie du pré-échangeur et le saturateur soit de quelques centièmes de degré au plus [Gro98].

• Mesure de la température

Sur les générateurs d'air humide des différents laboratoires, la température de rosée de référence est mesurée avec des sondes à résistance de platine de 25 ou 100 ohms, ayant une incertitude d'étalonnage comprise entre ± 5 mK et ± 20 mK, parfois plus. La température servant de référence pour l'évaluation de la température de rosée est mesurée directement dans le bain thermostaté [Gro98], sur l'extérieur du saturateur [Fla98], ou encore à l'intérieur du saturateur. Sur le banc du CETIAT par exemple, la température de référence est la température de l'air en sortie de saturateur, mesurée par une sonde de platine (Pt100). Sur d'autres installations, la température de référence est la moyenne de plusieurs sondes placées dans le saturateur, dans l'air et dans l'eau [Act98]. De manière générale, l'introduction des sondes à l'intérieur du saturateur pose une difficulté technique, pour conserver d'une part l'étanchéité du circuit et d'autre part la possibilité de démonter les sondes pour les étalonner (auprès d'une sonde de référence ou dans une cellule de point fixe).

La température de référence est donc mesurée par une ou plusieurs sondes, dans l'air ou dans l'eau, à l'intérieur ou à l'extérieur du saturateur. Dans de nombreux cas, comme on le verra dans le cas particulier du générateur du CETIAT, les incertitudes de mesure de la température représentent une contribution importante du bilan des incertitudes des générateurs d'air humide.

c / Validation des générateurs

Avant de continuer la comparaison des générateurs, en passant à la méthode de comparaison physique utilisant un instrument de transfert, nous nous intéressons aux méthodes mises en œuvre dans les laboratoires pour étudier ou valider les générateurs d'air humide.

En premier lieu, la validation d'un générateur peut être réalisée en comparant la température de référence, évaluée par la méthode précédemment décrite, à la température de rosée mesurée par un hygromètre de transfert étalonné, raccordé à la chaîne gravimétrique. Cependant, le petit nombre de bancs gravimétriques en fonctionnement et leur domaine d'utilisation limité ont conduit à la mise en œuvre d'autres méthodes de validation.

• Approche théorique

Les outils théoriques utilisés pour le dimensionnement du générateur peuvent constituer, dans une certaine mesure, une méthode de validation. Sur le générateur « basses températures » développé au NIST en 1973, Greenspan s'est appuyé sur les travaux théoriques de Johnson [Joh74] pour calculer la longueur minimale du saturateur nécessaire à l'obtention d'un degré de saturation donné. Le banc est destiné aux températures de gelée uniquement et le saturateur est constitué d'un tube de grande longueur comprenant une couche de givre uniforme sur toute la longueur. Dans cette configuration, spécifique aux basses températures, le problème se rapproche du problème de transfert de chaleur dans un tube, traité par Graetz puis Nusselt. La condition de température imposée à la paroi dans le cas du problème thermique est ici remplacée par une condition de concentration imposée à la paroi. Johnson développe l'équation de conservation pour le régime laminaire loin de l'entrée, en régime permanent, en tenant compte de l'influence des pertes de charge. La résolution analytique, par méthode de séparation de variables, aboutit à une fonction f donnant l'écart de concentration entre l'air et la paroi.

La solution est recherchée sous la forme :

$$f = \Phi \cdot e^{-\alpha z/a} \quad (40.)$$

avec

$$\Phi = \sum_{i=0}^{\infty} A_i \cdot \left(\frac{r^2}{a^2} \right)^i \quad (41.)$$

où r est le rayon, a le rayon du tube, A_i sont les coefficients à déterminer, α représente le terme de diffusion dans la direction axiale z . Par cette relation, une fois les coefficients A_i déterminés, l'écart entre la concentration à la paroi et la concentration dans l'air, à une distance z donnée, est relié aux paramètres suivants : diamètre, vitesse moyenne de l'écoulement, perte de charge et coefficient de diffusion de la vapeur d'eau dans l'air.

Dans les conditions du dispositif expérimental de Greenspan, par exemple, le calcul est le suivant :

- le rayon du tube est $a = 4$ mm,
- la vitesse est de l'ordre de $0,71 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$,
- le coefficient de diffusion $D = 0,1 \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ (à la température de $-80 \text{ }^\circ\text{C}$),

Alors,

- pour une longueur de tube de 29 cm, le degré de saturation est $1 - \frac{1}{e}$.
- pour une longueur de 5 m (≈ 17 fois plus grande), le degré de saturation est de l'ordre de $1 - e^{-17}$, soit 99,999996 % [Gre73].

La pression partielle de vapeur étant négligée dans l'équation de conservation, ce développement théorique est limité aux basses températures de rosée, pour lesquelles la pression partielle de vapeur est

faible devant la pression totale. Johnson indique que des calculs sommaires permettent d'estimer que l'influence de la pression partielle de vapeur est négligeable dans ce cas, mais ne peut pas être négligée dans le cas des températures positives. Il signale également qu'un calcul plus complet devrait tenir compte de la distribution axiale des températures et de l'équilibre entre la chaleur de sublimation à l'interface et la conduction dans la paroi du saturateur et dans la couche de givre.

Les résultats de ce développement théorique ont été utilisés par la suite sur d'autres installations, dont le générateur « basses températures » développé au NPL. Dans ce dernier, le saturateur a la même forme, mais le régime d'écoulement y est turbulent. On pourrait penser que les échanges sont favorisés, de sorte que le calcul par la relation de Johnson surestime la longueur minimale pour un degré de saturation donné.

L'approche théorique de Greenspan présentée ci-dessus est limitée à un cas simple dont la résolution est analytique. Pour d'autres configurations géométriques, ou avec des hypothèses de travail moins simplificatrices, la résolution analytique n'est pas applicable et il faut recourir à des outils de calcul numérique. Nous n'avons trouvé aucun travail référencé dans le domaine concernant une résolution numérique, que ce soit par un code de calcul commercial ou par un modèle développé pour cet usage particulier ; la plupart des travaux de dimensionnement ou de validation des générateurs reposent sur une approche expérimentale.

L'analyse précédente, consistant à estimer la longueur minimale du saturateur pour un degré de saturation donné, est nécessaire dans le cas d'un générateur en circuit ouvert, où l'air doit parvenir à saturation en un seul passage. Dans ce cas, c'est l'efficacité du saturateur qui est recherchée. Dans le cas d'un générateur en circuit fermé, avec recirculation de l'air, le rôle du saturateur est un peu différent. Il peut en effet être considéré comme une cellule de mise en équilibre de la pression de vapeur d'eau dans le circuit. Le saturateur est alors dimensionné pour que l'écoulement d'air ne perturbe pas outre mesure l'équilibre du système : en particulier, la vitesse d'air doit être minimale [Act98, Hei99]. Dans ce cas, la longueur d'échange n'est pas un paramètre critique. Une cellule de dimensions réduites, ou présentant une surface d'échange faible, est théoriquement possible. En pratique, une longueur d'échange suffisante est justifiée par la réduction des temps de mise en régime et par la réduction de l'influence des fuites.

• Approche expérimentale

La validation du générateur peut être réalisée en utilisant un hygromètre à condensation, pourvu que celui-ci ne soit utilisé que pour détecter des écarts de température de rosée et non des valeurs « absolues ». Utilisé sous cette forme, l'hygromètre n'a donc pas besoin d'être étalonné mais il doit être caractérisé de manière à évaluer ses performances, notamment en matière de résolution et de répétabilité.

La validation expérimentale du générateur du NPL, composé de plusieurs modules identiques en série, consiste à comparer la température de rosée en sortie du saturateur en fonction du nombre de modules utilisés. Lorsque l'ajout d'un module supplémentaire ne modifie pas la température de rosée, c'est que l'efficacité du saturateur complet est satisfaisante [Bel92]. Les auteurs de l'étude constatent d'ailleurs que, contrairement au résultat attendu en extrapolant les résultats du régime laminaire au régime turbulent, les mesures expérimentales montrent que l'efficacité du saturateur diminue quand la vitesse d'écoulement de l'air augmente.

Une autre méthode de validation repose sur la définition de la saturation : lorsque l'air est saturé à une température et une pression données, la pression de vapeur saturante ne dépend que de la température et de la pression (par le facteur d'augmentation). Ainsi, si un autre paramètre tel que le débit, la température initiale ou encore la concentration initiale modifie la température de rosée en sortie de saturateur, c'est que la saturation n'est pas totale. La méthode consiste donc à faire varier le débit d'air initial, sa température ou sa température de rosée, en enregistrant en continu la température de rosée lue par un hygromètre à condensation en sortie du générateur.

Cette méthode, comme la précédente, est plus facile à mettre en œuvre avec un générateur fonctionnant en circuit ouvert et utilise un hygromètre à condensation. Les deux méthodes consistent à comparer un écart de température de rosée, de sorte que l'étalonnage de l'instrument auprès d'une référence n'est pas nécessaire *stricto sensu* ; elles restent cependant tributaires des performances de l'instrument en matière de sensibilité et de reproductibilité.

Pour éviter l'utilisation d'un hygromètre à condensation, une autre méthode est utilisée par Actis [Act98]. Elle est basée sur la même approche théorique : si la température de rosée en sortie de saturateur est modifiée par une variation de débit ou de température, cela signifie que les échanges dans le saturateur ont été perturbés. La modification des échanges est accompagnée d'une modification de la distribution des températures dans le saturateur. Actis mesure la température en six points : un couple de sondes de température est placé en entrée, un couple au milieu et un couple en sortie de saturateur. Pour chaque couple de sondes, une sonde est immergée dans l'eau et l'autre est positionnée juste au-dessus de la surface libre. Un écart de température entre les sondes placées dans l'air est un indicateur de la mise en régime du système : quand le régime stabilisé est atteint, les températures dans l'air en entrée, au milieu et en sortie sont égales. Un écart de température entre les sondes placées dans l'eau et une différence significative entre les trois couples de sondes sont interprétés comme un déséquilibre de l'échange de masse, avec prédominance de l'évaporation ou de la condensation.

Si cette méthode présente l'avantage de ne pas recourir à un hygromètre à condensation, elle est cependant limitée par les incertitudes des sondes de température (dans son étude, Actis considère que les températures sont égales quand les sondes présentent un écart inférieur à $\pm 0,01$ °C [Act98]).

Un deuxième inconvénient de cette méthode est lié à la taille du saturateur. Ce dernier doit être suffisamment grand pour pouvoir introduire les sondes, ce qui pénalise l'homogénéité en température. Ainsi, cette méthode est également décrite par Heinonen, mais la taille du dispositif expérimental ne permet pas d'insérer les sondes de température [Hei99].

Bien que cette dernière méthode présente une difficulté expérimentale, liée au compromis nécessaire entre la taille des sondes de température et leur incertitude de mesure, on retient que la mesure des variations de la distribution des températures dans le saturateur, suite à une variation volontaire d'un paramètre, est un outil d'étude et de validation du générateur. Cette méthode repose uniquement sur une mesure de température ; elle est donc indépendante de toute mesure d'humidité, à l'inverse de la méthode de comparaison physique décrite ci-dessous.

d / Comparaison physique des générateurs

Des comparaisons physiques entre les générateurs des laboratoires nationaux sont réalisées à l'aide d'instruments de transfert. Huit laboratoires d'hygrométrie ont participé à la première inter-comparaison européenne, de 1995 à 1998 [IntT98]. Parmi ces huit laboratoires, deux disposent de bancs à deux pressions (PTB, INTA⁽¹⁴⁾), quatre disposent de bancs à deux températures à recirculation partielle (NPL, IMGCC⁽¹⁵⁾, MIKES⁽¹⁶⁾, NMI⁽¹⁷⁾) et deux laboratoires sont équipés de bancs à deux températures à recirculation totale (OFMET⁽¹⁸⁾, CETIAT). Les possibilités des laboratoires sont présentées dans le tableau 3 :

Laboratoire / Pays	Domaines de température	Incertitudes de mesure
NPL / Grande-Bretagne (*)	- 75 °C < q_d < + 82 °C	$U = \pm 0,03$ °C à $\pm 0,15$ °C
	1 °C < q_d < + 82 °C	$U = \pm 0,04$ °C à $\pm 0,08$ °C
CETIAT / France	- 60 °C < q_d < + 85 °C	$U = \pm 0,10$ °C jusqu'à - 20 °C $U = \pm 0,05$ °C au-dessus de - 20 °C
	- 75 °C < q_d < 0 °C	$U = \pm 0,14$ °C
IMGCC / Italie (*)	- 15 °C < q_d < + 90 °C	$U = \pm 0,045$ °C jusqu'à + 65 °C $U = \pm 0,10$ °C au-dessus de + 65 °C
	- 70 °C < q_d < + 20 °C	$U = \pm 0,3$ °C à $\pm 0,1$ °C
OFMET / Suisse (*)	- 20 °C < q_d < + 80 °C	$U = \pm 0,1$ °C à $\pm 0,5$ °C
	MIKES / Finlande	- 40 °C < q_d < + 77 °C
VSL -NMI / Pays-Bas	- 50 °C < q_d < + 55 °C	$U = \pm 0,10$ °C jusqu'à 0 °C $U = \pm 0,04$ °C au-dessus de 0 °C
	PTB / Allemagne	- 50 °C < q_d < + 70 °C
INTA / Espagne	- 70 °C < q_d < + 20 °C	$U = \pm 0,16$ °C à $\pm 0,08$ °C jusqu'à - 10 °C $U = \pm 0,08$ °C au-dessus de - 10 °C

Tableau 3 - Intercomparaison européenne : domaines de température et incertitudes

(*) : laboratoires ayant un banc spécifique aux basses températures de rosée

Pour couvrir l'étendue du domaine de température de rosée, deux hygromètres à condensation ont circulé d'un laboratoire à un autre. Pour s'assurer du bon fonctionnement des hygromètres suite au transport d'un laboratoire à un autre, les deux hygromètres sont comparés l'un à l'autre en trois points (0 °C, + 10 °C et + 20 °C). L'écart maximum observé entre les deux hygromètres est compris entre 0,05 °C (à + 20 °C) et 0,09 °C (à 0 °C).

Les incertitudes des bancs d'étalonnage sont comprises entre $\pm 0,02$ °C et $\pm 0,16$ °C. Elles sont donc du même ordre de grandeur que les écarts observés entre les deux hygromètres ayant servi à la comparaison [Int98, Mac98].

Par ailleurs, on n'observe pas de corrélation directe entre le principe de fonctionnement des générateurs et les incertitudes. Malgré la diversité des installations (principes de génération différents) et les améliorations successives qui y ont été apportées, toutes présentent des incertitudes plus importantes aux températures négatives.

(14) INTA : Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial, Espagne

(15) IMGCC : Istituto di Metrologia « Gustavo Colonnelli », Italie

(16) MIKES : Centre for Metrology and accreditation, Finlande

(17) NMI : Van Swinden Laboratorium BV, Pays bas

(18) OFMET : Swiss Federal Office of Metrology, Suisse

Les écarts entre les générateurs sont de l'ordre de quelques centièmes à quelques dixièmes de degrés sur l'ensemble du domaine de température de rosée. Pour les températures positives, représentées sur la figure 11, les écarts sont inférieurs aux incertitudes des générateurs. Pour les températures négatives, représentées sur la figure 12, les écarts entre générateurs sont plus importants, voire pour certains supérieurs aux incertitudes présentées dans le tableau 3.

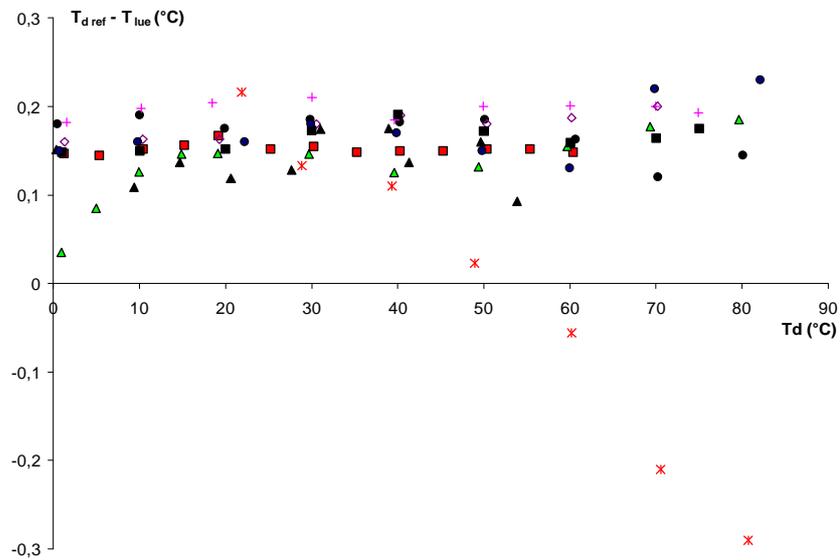


Figure 11 - Intercomparaison européenne : domaine de température de rosée de 0 °C à + 80 °C

• NPL initial ■ CETIAT ▲ IMGC * OFMET + MIKES ◊ PTB ▲ NMi ■ INTA ● NPL final

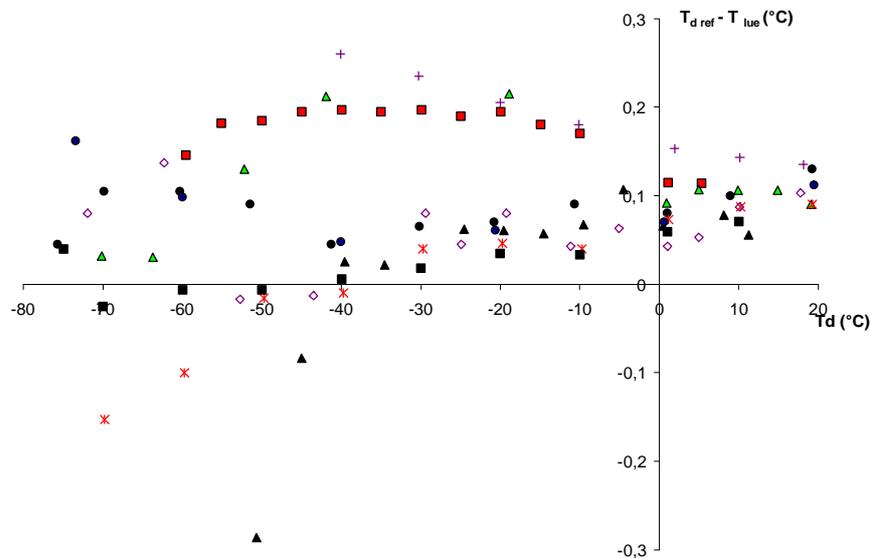


Figure 12 - Intercomparaison européenne : domaine de température de rosée de - 75 °C à + 20 °C

• NPL initial ■ CETIAT ▲ IMGC * OFMET + MIKES ◊ PTB ▲ NMi ■ INTA ● NPL final

D'une manière générale, l'utilisation de l'hygromètre à condensation aux températures négatives est réputée plus délicate, mais cette cause n'a pas été retenue comme suffisante pour justifier les écarts observés et ceux-ci sont restés inexpliqués à l'issue des travaux de comparaison [Int98, Hei99].

Les écarts observés entre les générateurs sont du même ordre de grandeur que les incertitudes des instruments servant à la comparaison, de sorte que ces résultats ne peuvent pas renseigner sur les causes des écarts constatés, ni mettre en évidence les différences éventuelles entre les différents principes de générateurs.

Ainsi, si la comparaison théorique nous invite à choisir le générateur à deux températures, qui présente les incertitudes potentielles les plus faibles pour la mesure du paramètre température de rosée, la comparaison physique montre que les générateurs actuels présentent des performances annoncées comparables en matière d'incertitudes, quel que soit leur principe de fonctionnement. Ce constat confirme que les incertitudes des générateurs dépendent tout autant des solutions techniques mises en œuvre pour leur réalisation, et des moyens d'étude utilisés pour l'estimation des incertitudes, que du principe de générateur retenu.

I.4.4 Générateur à deux températures à recirculation totale du CETIAT

Nous nous intéressons maintenant au générateur à deux températures à recirculation totale du CETIAT, laboratoire pilote de la chaîne métrologique en hygrométrie en France depuis 1980. Ce générateur couvre actuellement le domaine de température de rosée de -60 °C à $+80\text{ °C}$. Le laboratoire de l'Air Liquide dispose d'un générateur à mélange couvrant le domaine de température de -100 °C à -20 °C , qui constitue depuis 1994 la référence nationale sur la plage de température de gelée de -100 °C à -60 °C ⁽¹⁹⁾.

a / Générateur à deux températures

Le banc d'étalonnage est un générateur d'air humide à deux températures à recirculation totale, dont le schéma de principe est présenté sur la figure 13. On retrouve sur cette installation les différents éléments constitutifs des générateurs d'air humide, décrits pages 41 à 44 : bain thermostaté, pré-échangeur, saturateur, mesure de la température.

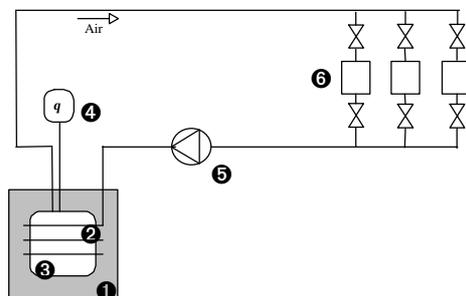


Figure 13 - Schéma de principe du banc du CETIAT pour l'étalonnage des hygromètres à condensation

- ① bain thermostaté ② pré-échangeur ③ saturateur ④ mesure de la température
- ⑤ pompe de circulation d'air ⑥ hygromètres en étalonnage

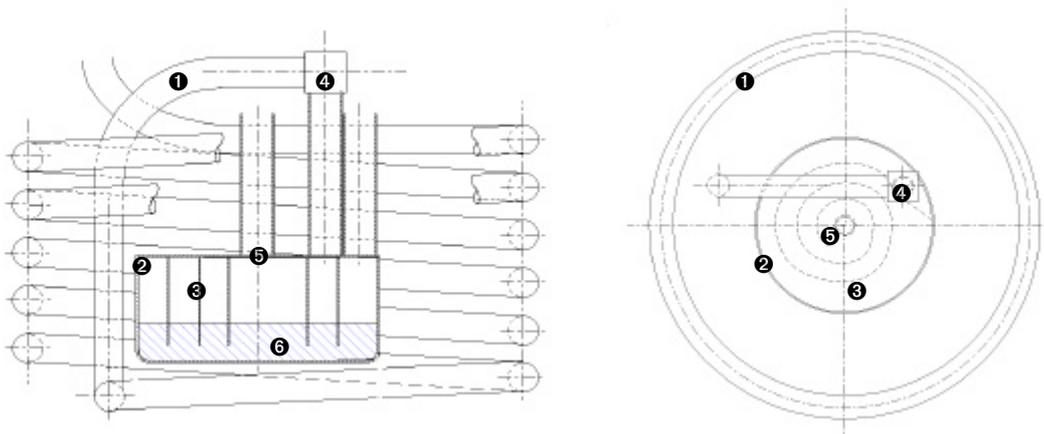
(19) Voir annexe E page 160.

Le pré-échangeur (figure 13, repère ❷) et le saturateur (figure 13, repère ❸) sont représentés en détail sur la figure 9.

- Le pré-échangeur est un serpentin en acier inoxydable de diamètre extérieur 12,7 mm, dont la longueur développée est d'environ 4 m (six spires superposées, d'un diamètre d'enroulement de 205 mm environ).
- Le saturateur est un cylindre en acier inoxydable 316 L, de diamètre intérieur 100 mm. Il contient environ 100 ml d'eau déminéralisée, ce qui correspond à une hauteur d'eau d'environ 13 mm, pour une hauteur totale du saturateur de 50 mm environ. A l'intérieur du cylindre, une paroi interne contraint l'air à suivre un trajet en spirale (repère ❹ de la figure 14), dont la longueur totale est d'environ 50 cm [Cre94-2].

Les dimensions du pré-échangeur et du saturateur sont issues d'essais successifs sur différentes installations. La paroi interne qui contraint l'air à suivre une trajectoire en spirale est inspirée de laveurs d'air de forme analogue, qui présentent une grande efficacité d'échange.

La température de référence est mesurée dans l'air, en sortie du saturateur, par une sonde à résistance de platine Pt100 (non représentée sur la figure 14, elle est placée au niveau du repère ❺) reliée à un multimètre. Une deuxième sonde de température, immergée dans l'eau ou la glace, sert de contrôle de mise en régime : les mesures ne sont effectuées que lorsque les températures de l'air et de l'eau sont stabilisées, avec un écart entre elles inférieur à $\pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$ (valeur définie de manière empirique).



- a -

- b -

Figure 14 - Plan du saturateur du CETIAT - 14a : Vue de profil ; 14b : vue de dessus

❶ pré-échangeur ❷ saturateur ❸ paroi interne (en forme de spirale)

❹ arrivée d'air ❺ sortie d'air ❻ eau ou glace

b / Raccordement de la chaîne française

De 1980 à 1993, le raccordement métrologique à la référence primaire (gravimétrique) était assuré par un étalon de transfert à miroir refroidi, associé à un générateur d'air humide à recirculation totale. L'hygromètre a été développé par le CETIAT pour présenter des performances accrues en termes de sensibilité et de fidélité. Dans une première version, le refroidissement du miroir était assuré par un circuit d'huile pour éviter les problèmes de collage du miroir sur l'élément Peltier. La sonde de température était placée dans l'huile et non dans le miroir, pour faciliter le démontage de la sonde en vue de son étalonnage. L'émetteur et le récepteur optique étaient placés loin de la chambre de mesure, donc à température constante (indépendante de la température du miroir) et le signal optique transmis par fibre optique. Enfin, la nature du condensat était observée visuellement au moyen d'une lunette, pour éviter l'ambiguïté entre la buée et le givre aux températures négatives.

Ce premier étalon de transfert a été étalonné au NIST en octobre 1978, sur le domaine de température de -5 °C à $+25\text{ °C}$, auprès du générateur à deux pressions « Mark-2 » lui-même raccordé au banc gravimétrique. Les incertitudes du générateur étaient alors de $\pm 0,04\text{ °C}$ entre -30 °C et 0 °C et de $\pm 0,02\text{ °C}$ entre 0 °C et $+30\text{ °C}$.

Sur un deuxième étalon, l'amélioration du refroidissement a permis de repousser la limite inférieure du domaine couvert à la température de rosée de -20 °C . Les incertitudes ont été réduites par une modification du système d'observation du condensat et l'intégration de la sonde de température dans le miroir. L'incertitude de reproductibilité était alors de l'ordre de $\pm 0,02\text{ °C}$. Ce deuxième étalon de transfert a été étalonné dans les mêmes conditions en Juin 1983, sur le domaine de température de rosée de -20 °C à $+25\text{ °C}$. La combinaison des incertitudes de l'étalonnage et de l'étalon de transfert donnaient pour ce dernier des valeurs d'incertitude estimées à $\pm 0,03\text{ °C}$ entre 0 °C et $+25\text{ °C}$ et $\pm 0,05\text{ °C}$ entre -20 °C et 0 °C .

Jusqu'en 1993, la référence du CETIAT était cet étalon de transfert à miroir refroidi ; le générateur à recirculation était utilisé uniquement pour stabiliser la valeur de l'humidité dans le circuit. La température de l'air en sortie du saturateur et la température de rosée lue par l'étalon de transfert ont été comparées pendant plusieurs années sur le domaine de température de -60 °C à $+20\text{ °C}$. La bonne concordance des résultats a conduit à considérer la température de l'air en sortie du saturateur comme référence en température de rosée, avec une incertitude inférieure à $\pm 0,08\text{ °C}$.

Depuis 1994, la référence est donc la température de l'air en sortie de saturateur, référence qui a été établie en observant la concordance entre la valeur de la température mesurée dans le saturateur et la température de rosée indiquée par l'étalon de transfert sur le domaine de température de -60 °C à $+80\text{ °C}$. Les installations de référence actuelles couvrent donc un domaine plus grand que le domaine de raccordement à la référence gravimétrique.

c / Incertitudes

Pour le générateur du CETIAT, l'incertitude globale est la composition quadratique des trois contributions indépendantes suivantes :

- mesure de la température de rosée,
- génération de l'air humide (ou « efficacité du saturateur »),
- caractéristiques de la ligne de mesure.

Les tableaux de valeurs des différentes composantes et des facteurs d'élargissement sont donnés en annexe F page 162.

L'incertitude de mesure de la température de rosée comprend les composantes suivantes :

- étalonnage des sondes, composante déterminée au vu du certificat d'étalonnage,
- dérive des sondes, déterminée par un suivi des sondes dans le temps (comparaison des certificats d'étalonnage sur tout l'historique de la sonde)
- erreur de modélisation de la correction d'étalonnage (déterminée par l'écart maximum entre les températures calculées à l'aide du polynôme d'étalonnage et les températures d'étalonnage),
- auto-échauffement des sondes, déterminé par des mesures réalisées avec des courants de différentes intensités,
- fuites thermiques, représentant les couplages thermiques entre les sondes et le milieu environnant.

L'incertitude de génération de l'air humide comprend les composantes suivantes :

- stabilité du bain,
- étanchéité du circuit,
- mesure de pression,
- influence du débit d'air.

Les incertitudes de la ligne de mesure comprennent :

- étalonnage du multimètre,
- erreur de modélisation de la correction d'étalonnage,
- résolution du multimètre,
- dérive du multimètre,
- multiplexeur.

Enfin, il convient de tenir compte de la répétabilité et de la reproductibilité du générateur :

- répétabilité,
- reproductibilité.

Le graphique suivant (figure 15) présente les incertitudes dans l'ordre d'analyse des incertitudes de l'installation ; il montre l'importance relative de chacune des composantes d'incertitude pour deux domaines de température de rosée, de -60 °C à 0 °C et de 0 °C à $+80\text{ °C}$. Les incertitudes de la ligne de mesure, négligeables devant les autres contributions, ne sont pas représentées.

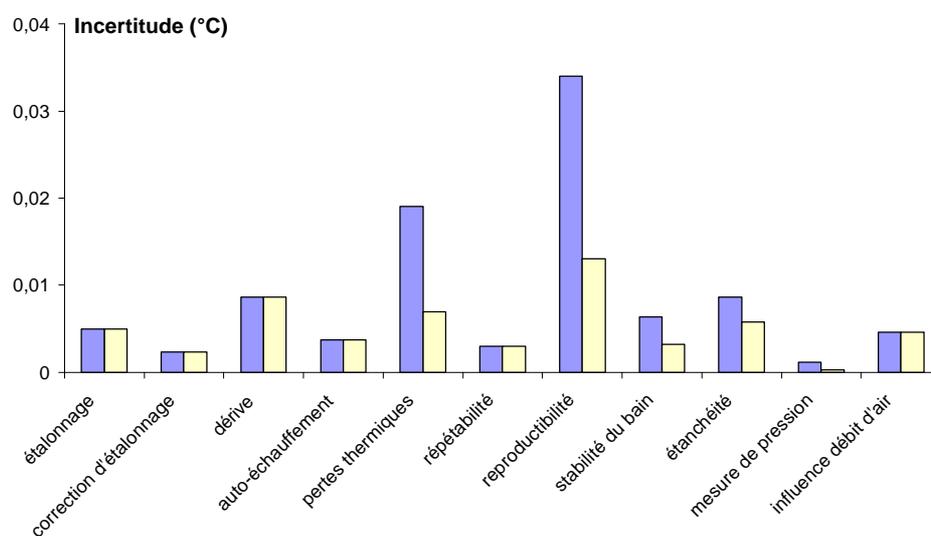


Figure 15 - Composantes de l'incertitude du générateur à recirculation totale

■ - 60°C à 0°C ■ 0°C à + 80°C

Sur l'ensemble du domaine de température de rosée, la composante la plus importante est la reproductibilité.

Les deux contributions suivantes, par ordre d'importance, sont les pertes thermiques et la dérive des sondes de références, toutes deux dues à la mesure de la température.

L'étanchéité du circuit vient en quatrième position, suivie de l'influence du débit d'air et de la stabilité du bain.

Par ailleurs, les incertitudes dues à la reproductibilité, aux pertes thermiques, à la stabilité du bain et à l'étanchéité sont très influencées par la température, avec des incertitudes deux à trois fois plus importantes pour les températures négatives.

Sur l'ensemble du domaine de température, les incertitudes de mesure de la température (comportant l'étalonnage, la dérive, la correction d'étalonnage, l'auto-échauffement et les pertes thermiques) représentent plus de 50 % de l'incertitude globale. La réduction des incertitudes du générateur passe donc nécessairement par une réduction des incertitudes de mesure de la température.

I.5 Vers une référence en température de rosée

En début de chapitre, un rappel théorique a montré que quatre paramètres sont principalement utilisés pour décrire l'humidité dans l'air : le rapport de mélange, la température de rosée, l'humidité relative et la température humide. Cette dernière a longtemps été la grandeur thermodynamique de référence, notamment en raison de la simplicité de l'appareil permettant de la mesurer (psychromètre) et de ses applications directes dans les calculs relatifs aux processus d'évaporation. Les progrès de la physique des matériaux et de l'électronique ont permis le développement des hygromètres à variation d'impédance et des hygromètres à condensation, entraînant la généralisation de l'utilisation de l'humidité relative et de la température de rosée. Ainsi, hormis dans le cas du banc gravimétrique ou de l'hygromètre électrolytique, le rapport de mélange n'est pas mesuré directement ; dans les applications nécessitant son utilisation, il est calculé à partir de la mesure d'un autre paramètre (en général la température de rosée).

Parmi les instruments de mesure de l'humidité dans l'air, l'hygromètre à condensation présente actuellement les meilleures performances pour le transfert de la référence sur l'ensemble du domaine de température de rosée. En conséquence, les travaux de l'ensemble des laboratoires nationaux portent sur la réduction des incertitudes des générateurs d'air humide destinés à l'étalonnage des hygromètres à condensation. Différents types de générateurs sont utilisés (deux températures, deux pressions, mélange), dont le paramètre de réglage commun à tous est la température de rosée. Parmi ces générateurs, très peu ont été comparés directement à un banc gravimétrique et dans le meilleur des cas sur un domaine très restreint.

La comparaison des générateurs sur la base théorique proposée par Lovell-Smith [Lov00] conduit à privilégier le générateur à deux températures, qui présente les meilleures incertitudes potentielles pour la température de rosée. Cependant, les comparaisons des générateurs actuellement en fonctionnement dans différents laboratoires nationaux montrent d'une part que les contraintes techniques peuvent conduire à préférer un autre principe de fonctionnement et d'autre part que tous les générateurs réalisés présentent des incertitudes plus importantes sur le domaine des températures négatives. Par ailleurs, pour les températures positives comme pour les températures négatives, une grande part des incertitudes est due à la mesure de la température proprement dite.

Au travers de l'étude bibliographique menée sur les travaux en cours dans les laboratoires nationaux, deux axes de développement apparaissent :

- d'une part, l'extension du domaine de température de rosée vers les températures inférieures à -80 °C [Ste99, Sca97, Mor97],
- d'autre part, la réduction des incertitudes des générateurs par une approche plus théorique de leur comportement [Hei99, Act99, Mam98]. et l'amélioration des moyens de comparaisons entre générateurs [Hei99-2].

Ce deuxième axe s'appuie notamment sur une meilleure compréhension du fonctionnement des générateurs. Dans ce sens, un outil émergent dans les laboratoires est le couplage entre une approche théorique des échanges de chaleur et de masse dans le générateur et l'analyse de mesures de température réalisées en différents points du dispositif [Hei99, Act99]. Dans le cadre de notre étude, qui vise à réduire les incertitudes sur le domaine de température de rosée de -80 °C à $+15\text{ °C}$, nous proposons d'approfondir cette approche par une étude des techniques de mesure de température et des moyens d'analyse des mesures obtenues.

CHAPITRE II

MESURE DE LA TEMPÉRATURE

Dans la plupart des générateurs d'air humide, y compris les installations à recirculation totale, le pré-échangeur et le saturateur sont initialement conçus pour optimiser les échanges de chaleur ou de masse, puis les sondes de température sont introduites dans le système. Selon la configuration et la place disponible, le nombre de sondes est plus ou moins important et celles-ci sont introduites à l'intérieur du saturateur ou placées dans le bain thermostaté, à l'extérieur du saturateur. Pour assurer l'étanchéité du système, l'implantation des sondes dans le saturateur demande un montage particulier, qui conduit à utiliser des sondes à résistance de platine de type Pt100. L'incertitude sur la mesure de la température de référence du générateur doit tenir compte de la qualité métrologique des sondes et de leur étalonnage, le plus souvent réalisé par comparaison dans un bain thermostaté. Cette incertitude est donc nécessairement supérieure aux incertitudes des thermomètres de référence utilisés pour l'étalonnage.

Sur les installations où plusieurs sondes sont insérées dans le saturateur, celles-ci sont positionnées dans l'air et / ou dans l'eau ; elles sont utilisées pour vérifier la mise en régime, pour caractériser le fonctionnement de l'installation et pour valider l'efficacité du saturateur.

Ainsi, les mesures de température ont deux finalités différentes : la première est de donner une valeur de la température de rosée « de référence » du saturateur, la seconde est de fournir un outil d'étude du comportement du saturateur. Après avoir rappelé la définition de la température, nous proposons de distinguer ces deux finalités et de rechercher pour chacune d'elles la solution technique la plus adaptée.

II.1 Définition de la température

La température thermodynamique caractérise l'équilibre thermique d'un système. Elle est définie à partir des quantités de chaleur échangées au cours d'un cycle de Carnot. Suivons un fluide parfait qui évolue de manière réversible entre une source chaude et une source froide en effectuant deux transformations isothermes et deux transformations adiabatiques. Il échange de la chaleur avec les sources au cours des transformations isothermes tandis que le changement de température intervient lors des transformations adiabatiques. Le rapport des quantités de chaleur échangées avec les sources est dans le rapport des températures des sources. Cette relation permet de définir le rapport de deux températures. Il est nécessaire de fixer le niveau de l'une des deux températures à une valeur remarquable, correspondant à un phénomène facilement observable et reproductible. Le repère choisi est le point triple de l'eau (273,16 K). Le Kelvin (K) est alors défini comme étant la fraction $1/273,16^{\text{ème}}$ de la température thermodynamique du point triple de l'eau.

Pour la mesure pratique de la température, celle-ci est repérée sur une échelle, dont la dernière version date de 1990 (EIT-90). L'EIT-90 indique les valeurs de la température pour un certain nombre de points fixes, qui sont des points triples ou des paliers de fusion ou de congélation. En effet, pour une substance donnée à une pression donnée, la température lors du changement de phase est constante tant que les deux phases sont en présence ; au point triple, les trois phases sont en présence, la température et la pression sont définies et constantes. Entre les points fixes (II.1.1), la température est définie par une formule d'interpolation (II.1.3) associée à un instrument de mesure. Du point triple de l'hydrogène (13,80 K) au point de congélation de l'argent (1234,93 K), l'instrument d'interpolation est le thermomètre à résistance de platine étalon (II.1.2).

II.1.1 Points fixes

La mise en place de l'EIT-90 consiste à matérialiser les points fixes et à étalonner aux points fixes les instruments d'interpolation. La matérialisation du point fixe est une cellule étanche contenant le corps pur. Sur le domaine de température qui nous intéresse dans cette étude, les points fixes de définition de l'échelle de température sont les suivants :

Corps	Type de point	Température	
		°C	K
Argon	Point triple	-189,344 2	83,805 8
Mercure	Point triple	-38,834 4	234,315 6
Eau	Point triple	0,01	273,16
Gallium	Fusion	29,764 6	302,914 6
Indium	Fusion, Congélation	156,598 5	429,748 5

Tableau 4 - Points fixes

II.1.2 Thermomètre à résistance de platine

Les propriétés électriques et mécaniques des métaux varient avec la température. On peut définir le coefficient de température α :

$$\alpha = \frac{1}{R} \cdot \frac{dR}{dT} \quad (42.)$$

α dépend du métal et de la température ; il constitue un moyen de caractériser la pureté du métal.

Pour un thermomètre, on recherche un métal dont le coefficient de température α présente les propriétés suivantes :

- suffisamment grand, pour une bonne sensibilité
- linéaire,
- reproductible.

Dans le cas d'un barreau de platine pur, de longueur l et de section s , la variation de résistivité électrique $r(T)$ avec la température est largement supérieure aux variations de longueur et de section dues à la dilatation du platine, de sorte que la variation de résistance électrique $R(T)$ en fonction de la température est proportionnelle à la variation de résistivité, suivant la relation :

$$R(T) = \tilde{n} \cdot \frac{l}{s} = \tilde{n}(T) \cdot \frac{l(T)}{s(T)} \approx \tilde{n}(T) \cdot \frac{l_0}{s_0} \quad (43.)$$

où l_0 et s_0 sont respectivement la longueur initiale et la section initiale du barreau de métal.

Le platine est donc particulièrement adapté à la réalisation de l'élément sensible d'un thermomètre. La variation de longueur et de section du fil avec la température est petite devant la variation de résistivité, mais il est nécessaire d'éviter les différences de contraintes mécaniques. L'élément bobiné est monté « libre de contrainte » dans la gaine : la tenue mécanique de l'élément sensible est assurée par le fil de platine lui-même, ce qui fait du thermomètre étalon à résistance de platine un instrument très sensible aux chocs et aux vibrations.

La mesure de la température se ramène à la mesure de la résistance électrique de l'élément sensible. Le montage électrique est un montage « quatre fils », qui permet de s'affranchir des résistances de ligne.

La mesure de la résistance est réalisée avec un multimètre ou de préférence avec un pont de mesure qui permet de choisir l'intensité du courant envoyé dans l'élément sensible. En effet, le courant nécessaire à la mesure de la résistance provoque un échauffement de l'élément sensible par effet Joule, qui modifie l'équilibre thermique avec le milieu. La quantification de l'effet d'auto-échauffement est possible en extrapolant la résistance qu'aurait l'élément sensible parcouru par un courant nul. En pratique, on utilise souvent les courants de 1 mA et $\sqrt{2}$ mA : l'échauffement par effet Joule est proportionnel au carré de l'intensité du courant (relation $P = R \cdot I^2$) ; en multipliant le courant par $\sqrt{2}$, la puissance dissipée par effet Joule est doublée.

Le pont de mesure permet de mesurer le rapport de pont X défini comme suit :

$$X = \frac{R_t}{R_s} \quad (44.)$$

où R_t est la résistance du thermomètre et R_s la résistance interne du pont de mesure.

La valeur de résistance à courant nul (X_{0mA}) est extrapolée à partir des mesures réalisées avec un courant de 1 mA (X_{1mA}) et avec un courant de $\sqrt{2}$ mA ($X_{\sqrt{2}mA}$) à l'aide de la relation suivante :

$$X_{0mA} = X_{1mA} - (X_{\sqrt{2}mA} - X_{1mA}) \quad (45.)$$

La gaine du thermomètre est en inox ou en quartz ; elle doit être étanche, notamment pour éviter l'introduction de vapeur d'eau qui modifierait les caractéristiques électriques de l'élément sensible. La gaine en quartz, plus fragile, présente l'avantage de limiter les échanges thermiques entre l'élément sensible et le milieu extérieur (fuites thermiques).

II.1.3 Fonction d'interpolation

La fonction d'interpolation de la température entre les points fixes est écrite pour la résistance réduite W , définie par la relation suivante :

$$W = \frac{R(T)}{R_{0,01^{\circ}\text{C}}} \quad (46.)$$

où $R(T)$ est la valeur de la résistance à la température T et $R_{0,01^{\circ}\text{C}}$ est la valeur de la résistance du thermomètre au point triple de l'eau. Pour déterminer la résistance réduite propre au thermomètre W , il faut déterminer $R_{0,01^{\circ}\text{C}}$ par un étalonnage au point triple de l'eau.

La résistance réduite de référence W_r est définie par une relation théorique. Sur la plage de température qui nous intéresse, il existe deux domaines ayant une fonction de référence W_r différente pour chacun d'entre eux :

- pour $T < 273,16$ K, la fonction de référence donnant W_r est de la forme :

$$\ln(W_r(T_{90})) = A_0 + \sum_{i=1}^{12} A_i \left(\left(\ln \left(\frac{T_{90}}{273,16} \right) + 1,5 \right) / 1,5 \right)^i \quad (47.)$$

où T_{90} est la température, exprimée en K, dans l'EIT-90.

- pour $273,16$ K $< T < 1234,94$ K ($961,78$ °C), la fonction de référence donnant W_r est :

$$W_r(T_{90}) = C_0 + \sum_{i=1}^9 C_i ((T_{90} - 754,15) / 481)^i \quad (48.)$$

Les coefficients A_i et C_i sont donnés en annexe G page 164, ainsi que les relations qui permettent de calculer T_{90} à partir de W_r (relations obtenues en inversant les relations (47) et (48)).

En pratique, il existe un écart entre la résistance réduite de référence W_r et la résistance réduite du thermomètre W . L'étalonnage du thermomètre aux points fixes permet de déterminer la fonction écart $F(W)$ propre au thermomètre, définie par :

$$F(W) = W(T_{90}) - W_r(T_{90}) \quad (49.)$$

- Sur le domaine de température compris entre le point de l'argon et celui de l'eau, la fonction écart $F(W)$ est donnée par la relation :

$$F(W) = W(T_{90}) - W_r(T_{90}) = a \cdot (W(T_{90}) - 1) + b \cdot (W(T_{90}) - 1) \cdot \ln(W(T_{90})) \quad (50.)$$

où a et b sont deux coefficients déterminés par l'étalonnage aux points fixes de l'argon et du mercure. L'étalonnage au point triple de l'eau reste indispensable pour obtenir la valeur de $R_{0,01}^{\circ\text{C}}$, nécessaire au calcul de W .

- Sur le domaine de température du point triple de l'eau au point de congélation de l'indium, comprenant le point de gallium, la fonction écart $F(W)$ est donnée par la relation :

$$F(W) = W(T_{90}) - W_r(T_{90}) = a \cdot (W(T_{90}) - 1) \quad (51.)$$

où le coefficient a est obtenu par étalonnage au point fixe de l'indium ou au point fixe du gallium. De même que ci-dessus, l'étalonnage au point triple de l'eau reste indispensable pour obtenir la valeur de $R_{0,01}^{\circ\text{C}}$.

L'étalonnage du thermomètre aux points fixes donne les coefficients de la fonction écart propre au thermomètre. Pour représenter l'EIT-90, le thermomètre étalon doit présenter des caractéristiques métrologiques, notamment de linéarité, qui se traduisent par le respect des deux conditions suivantes :

- La résistance réduite du thermomètre au point de gallium $W(29,7646^{\circ\text{C}})$ doit être telle que :

$$W(29,7646^{\circ\text{C}}) > 1,11807 \quad (52.)$$

- La résistance réduite du thermomètre au point de mercure $W(-38,8344^{\circ\text{C}})$ doit être telle que :

$$W(-38,8344^{\circ\text{C}}) < 0,844235 \quad (53.)$$

II.1.4 Incertitudes

La réalisation des cellules des points fixes et l'étalonnage d'un thermomètre dans une cellule présentent des incertitudes. L'incertitude sur la valeur de référence est estimée par la dispersion entre les différentes cellules du BNM-INM. L'interprétation du palier de changement de phase est également une source d'incertitude et on se place en général dans les limites 20 % - 80 % de la largeur de transition du plateau. De plus, en raison de la taille de l'élément sensible, il existe un écart entre le milieu de l'élément sensible (dont la température est supposée représenter au mieux la température lue par l'ensemble de l'élément sensible) et l'interface solide-liquide qui définit la température de changement de phase. Aussi est-il nécessaire d'effectuer une correction de pression hydrostatique, qui dépend de la géométrie et de la nature du point fixe considéré. Cette correction est affectée de l'incertitude sur la position du milieu de l'élément sensible du thermomètre par rapport à l'interface.

Pour l'étalonnage du thermomètre en rapport de résistances (W), il faut tenir compte de la contribution de l'incertitude au point triple de l'eau, propagée au point fixe considéré. La propagation de l'incertitude du point triple est proportionnelle à W . L'incertitude absolue ainsi propagée est donc plus faible pour les valeurs de W inférieures à 1, correspondant aux températures négatives.

Les incertitudes-types de réalisation des points fixes de l'argon, du mercure, de l'eau, du gallium et de l'indium sont présentées dans le tableau 5.

Corps	Température		$W_r(T_{90})$	Incertitudes-types de réalisation mK
	°C	K		
Argon	-189,344 2	83,805 8	0,215 859 75	0,2
Mercure	-38,834 4	234,315 6	0,844 142 11	0,5
Eau	0,01	273,16	1,000 000 00	0,2
Gallium	29,764 6	302,914 6	1,118 138 89	0,2
Indium	156,598 5	429,748 5	1,609 801 85	0,5

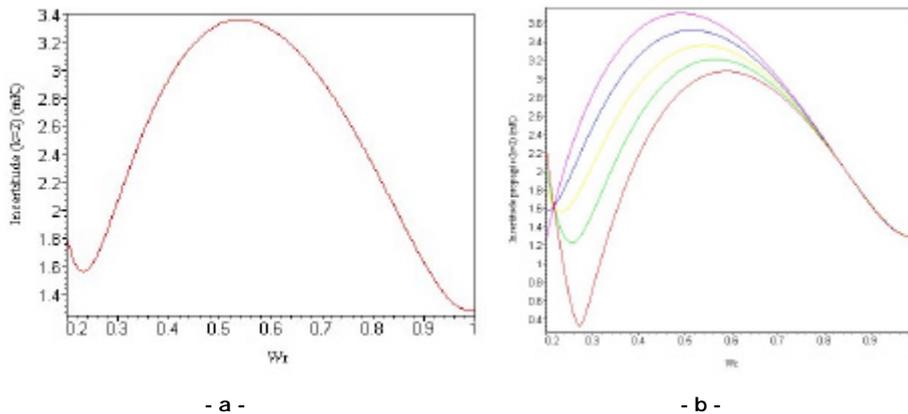
Tableau 5 - Valeurs de W et incertitudes de réalisation des points fixes

Les incertitudes d'étalonnage aux points fixes doivent tenir compte des contributions du thermomètre et de la chaîne de mesure de la résistance du thermomètre, qui peuvent être de l'ordre de 2 à 3 mK. Ces incertitudes comprennent l'incertitude sur la correction d'auto-échauffement du thermomètre, les incertitudes dues aux flux thermiques parasites (couplage de l'élément sensible avec la cellule), la répétabilité à court terme du thermomètre, la répétabilité de la mesure et les incertitudes dues au pont de mesure : résolution, dérive, exactitude du rapport de pont, influence de la température ambiante, etc.

Les incertitudes aux points fixes sont ensuite propagées entre les points fixes, selon la fonction d'interpolation propre à chaque domaine de température :

- Sur le domaine des températures positives, où s'applique l'équation (51), la propagation des incertitudes est linéaire ; elle est proportionnelle à l'incertitude sur $W(\text{Gallium})$ [Ren92].
- Sur le domaine des températures négatives, où s'applique l'équation (50), la propagation des incertitudes est représentée sur la figure 16. La relation de propagation fait intervenir des coefficients de corrélation, difficiles à estimer. La figure 16a présente l'incertitude calculée en supposant nuls tous les coefficients de corrélation ; la figure 16b présente l'incertitude pour des coefficients de corrélation non nuls : on constate une différence non négligeable pour les valeurs de W inférieures à 0,6 [Her90].

La température minimale de notre étude est - 80 °C, qui correspond à une valeur de W de l'ordre de 0,68. A cette valeur de W , l'incertitude propagée est quasiment indépendante du choix des coefficients de corrélation, elle est de l'ordre de 3 mK.

Figure 16 - Propagation des incertitudes sur le domaine $W < 1$

16a : coefficients de corrélation nuls ; 16b : coefficients de corrélation non nuls

II.2 Première fonction : mesure de la température de référence

La première fonction de la mesure de la température est la détermination de la température de référence du générateur, avec des incertitudes de mesure les plus faibles possible. Pour réduire les composantes d'étalonnage et de dérive de la mesure de la température, nous proposons que la mesure de la température de référence du générateur d'air humide soit effectuée avec un thermomètre que l'on puisse étalonner aux points fixes de température et qui soit représentatif de l'EIT-90.

Pour assurer la pérennité du dispositif (en rendant possible et « facile » le remplacement de la sonde par une autre du même modèle) et éviter les contraintes techniques que poseraient la conception et la réalisation de sondes spécialement adaptées à notre application, le thermomètre choisi doit être un modèle commercial relativement courant et ne doit pas subir de modifications importantes qui empêcheraient son étalonnage aux points fixes (par exemple par l'ajout de pièces d'un diamètre supérieur au diamètre des cellules d'étalonnage).

Il existe plusieurs modèles de thermomètres correspondant à ce cahier des charges. Nous avons écarté les modèles de thermomètres trop onéreux ou trop récents, au profit d'un modèle connu, fiable et couramment utilisé dans les laboratoires de thermométrie. Ainsi, le thermomètre choisi est un thermomètre à résistance de platine de marque Tinsley, de type 5187 SA, à gaine quartz. Ce modèle est connu pour présenter de faibles fuites thermiques, mais un auto-échauffement relativement important, de l'ordre de 3 mK [Her94]. L'estimation de l'auto-échauffement nécessite un pont de mesure permettant de réaliser les mesures avec différents courants. D'autre part, l'appareil de mesure de la résistance doit présenter une qualité métrologique compatible avec la qualité du thermomètre. L'appareil choisi est un pont de mesure ASL F700B à courant alternatif, dont les spécifications annoncées par le constructeur pour la mesure de résistance, traduites en température, sont meilleures que le mK. Ces caractéristiques ont été vérifiées lors de l'étalonnage de la chaîne de mesure.

La chaîne de mesure constituée du thermomètre et du pont de mesure est entièrement dédiée à la mesure de la température de référence dans le générateur d'air humide. Elle a été étalonnée aux points fixes du laboratoire de thermométrie primaire du BNM-INM en novembre 1999, avec deux objectifs :

- obtenir une incertitude d'étalonnage inférieure à ± 5 mK ;
- étudier les possibilités d'estimation des incertitudes dues à l'introduction du thermomètre dans le dispositif expérimental constituant le générateur d'air humide.

II.2.1 Étalonnage de la chaîne de mesure de la température de référence

a / Chaîne de mesure et mode opératoire

Lors de l'étalonnage de la chaîne de mesure, celle-ci est complétée d'un enregistreur graphique, qui ne fait pas partie intégrante de la chaîne de mesure, mais qui permet d'affiner l'évaluation des incertitudes d'étalonnage. Pour tous les points fixes, l'enregistrement graphique de l'évolution de la température du thermomètre de référence permet de s'assurer du plateau de changement d'état et notamment de la surfusion pour les plateaux de congélation. Pendant le plateau, des mesures sont réalisées avec un courant de 1 mA puis avec un courant de $\sqrt{2}$ mA pour estimer la correction d'auto-échauffement et l'incertitude associée.

b / Cellules d'étalonnage

Les cellules sont conçues suivant une symétrie cylindrique. Sur chacune d'entre elles, un système assure le centrage du thermomètre. Chaque point fixe est adapté au niveau de température et aux conditions particulières de réalisation (compatibilité des matériaux).

- La cellule de mercure (- 38,8344 °C ; cellule Hg-INM-97/1-INM) est introduite dans un bain d'alcool à débordement, dont le débit est ajusté pour obtenir un débordement homogène et non turbulent.
- Le générateur de température du point d'argon (- 189,3442 °C) est une cuve d'azote liquide sous pression (cryostat n°3), qui fonctionne comme une cocotte-minute : le réglage de la température est obtenu par réglage de la pression (ajout de masses sur la soupape). La cellule est choisie parmi le lot de cellules du BNM-INM : cellule Ar-INM-35-INM.
- Le point triple de l'eau (0,01 °C) est une cellule en verre (cellule 821) immergée dans un bain thermostaté ISOTECH. La cellule est fragile et la réalisation de la glace pour obtenir une interface solide-liquide en eau pure, sans briser la cellule, est délicate. La stabilisation de la température demande une vingtaine d'heures environ.
- Les points fixes du gallium (+ 29,7646 °C) et de l'indium (+ 156,5985 °C) nécessitent une température homogène : une hétérogénéité de la température entraîne un palier plus court ou un palier long présentant une forte dérive. La solution retenue est un four à air chaud à recirculation, fonctionnant un peu comme un bain à débordement (four à air Ga/1 et cellule Ga 42 pour le gallium, four à air 150/450/1 associé à l'ensemble de régulation Reg/1 et cellule In 43 pour l'indium).

Pour les deux points fixes en températures négatives, des précautions particulières sont prises pour éviter la migration de givre depuis le milieu ambiant. Dans le cas du point d'argon, la cellule est soumise à un balayage à l'hélium pendant la mise en place du thermomètre, pour éviter la formation de givre ou de glace dans le fond de la cellule. Pour le point du mercure, le givre formé sur les parois en contact avec le milieu ambiant provoque, lors de la remontée en température, une pollution du bain par migration de l'eau de fonte dans l'alcool. Cet apport d'eau détériore les propriétés physiques du bain et peut conduire à une variation sensible de la valeur de consigne du bain correspondant au changement d'état dans la cellule.

c / Couplages thermiques

L'estimation des fuites thermiques revient à quantifier le couplage thermique entre le thermomètre et la cellule, par rapport au couplage thermique entre le thermomètre et le milieu extérieur (bain par exemple) par la gaine et les connections du thermomètre. Pour cela, selon les possibilités offertes par le dispositif expérimental, on peut soit imposer une variation de la température de consigne du générateur de température, soit déplacer le thermomètre dans la cellule. Si le couplage thermique entre le thermomètre et la cellule est suffisant, la variation de consigne de l'enceinte ou le déplacement de l'élément sensible ne sont pas ressentis par le thermomètre. Si le couplage est extrêmement bon et le thermomètre suffisamment sensible, on doit même pouvoir détecter l'effet sur l'élément sensible de la pression hydrostatique.

L'ajout d'un liquide de contact améliore le couplage thermique entre l'élément sensible et la cellule. La quantité de liquide de contact doit être suffisante pour couvrir l'élément sensible, mais ajustée de manière à éviter le couplage entre la tige du thermomètre et le générateur de température. Suivant la température, on utilise de l'eau ou de l'alcool. Le mélange d'eau et d'alcool provoquant une réaction exothermique, il est nécessaire d'éviter ce mélange dans le doigt de gant, en rinçant au préalable le thermomètre avec le liquide de contact du point fixe considéré.

d / Résultats d'étalonnage

Les résultats d'étalonnage sont présentés dans le tableau 6 ci-dessous.

N° mesure	Température T_{90} (K)	$X(i)$	
		Valeur brute	Valeur corrigée
1	83,805 8	0,054173	0,054169
2	234,315 6	0,211523	0,211519
3	234,315 6	0,211523	0,211519
4	234,315 6	0,211523	0,211519
5	234,315 6	0,211523	0,211519
6	273,16	0,250555	0,250552
7	302,914 6	0,280141	0,280138
8	429,748 5	0,403267	0,403265
9	273,16	0,250553	0,250551
10	429,748 5	0,403266	0,403263
11	302,914 6	0,280138	0,280136
12	273,16	0,250552	0,250550

Tableau 6 - Etalonnage du thermomètre Tinsley de référence - Résultats bruts et résultats corrigés

- Au point triple de l'argon, un palier (dans le sens solide → liquide) a été réalisé (n° 1). La valeur de $X_{(83,805\ 8\ K)}$ a été relevée pour 20 % d'argon liquide formé au cours de la transition de phase.
- Au point triple du mercure, quatre paliers (dans le sens solide → liquide) ont été réalisés (n° 2, 3, 4 et 5) dont deux après retour à température ambiante. Pour chaque palier, la valeur de $X_{(234,315\ 6\ K)}$ a été relevée pour 20 % de mercure liquide formé au cours de la transition de phase.

- Trois mesures (n° 6, 9 et 12) ont été effectuées au point triple de l'eau. Entre chaque mesure, le thermomètre a été porté à la température des points fixes de l'indium et du gallium. On observe une légère dérive au point triple de l'eau à la suite du passage au point fixe de l'indium.
- Au point de gallium, deux paliers (dans le sens solide → liquide) ont été réalisés (n° 7 et 11). Pour chaque palier, la valeur de $X_{(302,914\ 6\ \text{K})}$ a été relevée pour un pourcentage de métal en phase liquide compris entre 5 et 20 %.
- Au point d'indium, deux paliers ont été réalisés (mesure n° 8 dans le sens solide → liquide et mesure n° 10 dans le sens liquide → solide). La première valeur de $X_{(429,748\ 5\ \text{K})}$ a été relevée pour un pourcentage de métal en phase liquide compris entre 5 et 20 %, la seconde pour un pourcentage de métal en phase liquide compris entre 90 et 75 %.

Les valeurs brutes ont été corrigées pour tenir compte de l'auto-échauffement du thermomètre à résistance de platine et de la pression hydrostatique dans les cellules thermométriques.

Les valeurs de $X(i)$ permettent de calculer les rapports $W(i)$:

$$W(i) = \frac{X(i)}{X_{273,16\ \text{K}}} \quad (54.)$$

Les bilans d'incertitude de l'étalonnage en chacun des points fixes figurent en annexe H. Les résultats sont présentés dans le tableau 7 ci-dessous.

Corps	Température T_{90} (en K)	W (sans unité)	Incertitude élargie sur T_{90} (en mK, avec $k=2$)
Argon	83,805 8	0,216 199 7	1,6
Mercure	234,315 6	0,844 213 4	1,8
Eau	273,16	1	1,4
Gallium	302,914 6	1,118 083 3	1,6
Indium	429,748 5	1,609 511 6	2,4

Tableau 7 - Valeurs de $W(i)$ et incertitudes d'étalonnage

Les incertitudes mentionnées ici sont les incertitudes d'étalonnage de la chaîne de mesure, qui tiennent compte des différentes sources d'incertitude de l'étalonnage. Elles ne tiennent pas compte de la dérive à long terme de la chaîne de mesure ni des incertitudes dues à son utilisation dans des conditions différentes de celles de l'étalonnage. L'estimation de la dérive est présentée dans le paragraphe suivant.

II.2.2 Incertitudes de la chaîne de référence

Sur l'ensemble du domaine de température, les incertitudes d'étalonnage de la chaîne de mesure de la température de référence, comprenant l'étalonnage aux points fixes et la propagation entre les points fixes, sont inférieures à ± 5 mK. L'incertitude de dérive de la chaîne de mesure est estimée par un suivi mensuel au point de gallium de novembre 1999 à décembre 2000. Les rapports de pont relevés sont présentés sur la figure 17. Pour ce suivi mensuel, le point de gallium est préféré au point triple de l'eau pour deux raisons pratiques : d'une part, la cellule du point de gallium est moins fragile que la cellule du point triple de l'eau et d'autre part, sa mise en œuvre ne nécessite que deux à trois heures de mise en régime. Le point de gallium et le point triple de l'eau étant à des températures proches, on estime qu'une dérive ou une variation accidentelle de la résistance du thermomètre au point fixe du gallium peut être considérée comme une bonne approximation de la variation au point triple de l'eau. La valeur maximale de l'écart mesuré sur un an d'utilisation intensive du thermomètre est de 2 mK. Le nombre de valeurs mesurées (supérieur à 10) est suffisant pour estimer un écart-type et évaluer l'incertitude due à la dérive par une méthode de type statistique. Le détail du traitement des incertitudes est présenté dans le chapitre IV.

La vérification du rapport de pont obtenu au point de gallium permet également d'estimer l'auto-échauffement, dont la valeur moyenne est de 3 mK et dont l'écart type représente une estimation de l'incertitude sur la correction d'auto-échauffement.

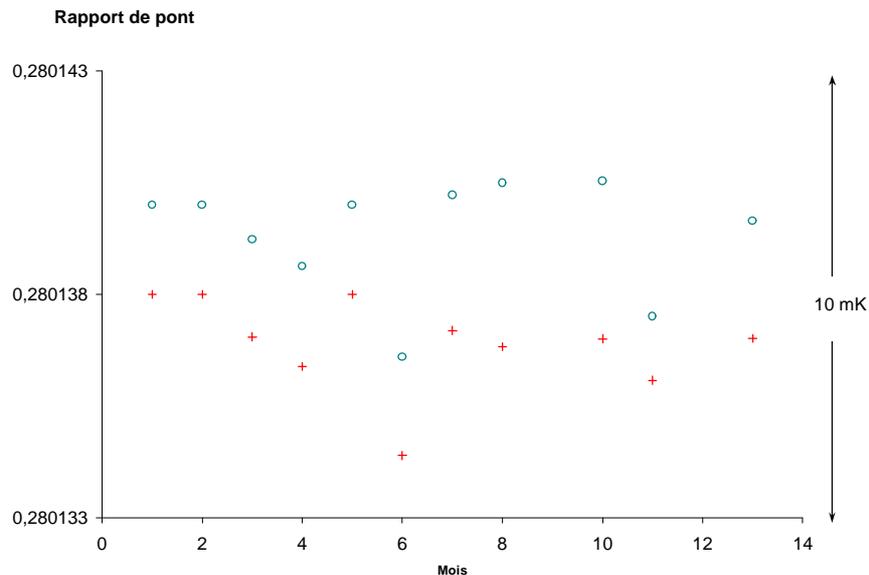


Figure 17 - Dérive de la chaîne de mesure de température sur 13 mois

+ courant 1 mA o courant $\sqrt{2}$ mA

Les valeurs de W aux points fixes du mercure et du gallium (voir le tableau 7) satisfont les critères requis ($W(29,7646^\circ\text{C}) > 1,11807$ et $W(-38,8344^\circ\text{C}) < 0,844235$), indiqués page 63, pour que le thermomètre soit considéré comme un instrument d'interpolation de l'EIT-90.

II.3 Deuxième fonction : étude du générateur

La deuxième finalité des mesures de température est l'étude du comportement du générateur. Cette méthode est basée sur l'observation de la réponse de sondes de température placées en différents points du saturateur, suite à une perturbation volontaire d'un paramètre tel que le débit ou la température en entrée de saturateur. Il est donc nécessaire d'introduire les sondes dans le saturateur dont les dimensions sont limitées par le volume de travail du bain et par les contraintes imposées par la mesure de la température de référence. Ainsi, le diamètre maximal de la cellule est d'environ 60 mm, pour une hauteur de l'ordre d'une dizaine de centimètres. L'un des problèmes majeurs est la taille des sondes et le passage des fils de raccordement électrique. Les sondes doivent perturber le moins possible le comportement du saturateur, tant au niveau thermique qu'au niveau de l'écoulement d'air. D'après les résultats relevés dans la bibliographie, les écarts de température dans le saturateur sont de quelques centièmes de degrés : les sondes de température doivent donc présenter une résolution meilleure que 0,01 °C. De plus, elles doivent présenter un temps de réponse suffisamment court pour permettre de caractériser la dynamique du système.

Quelques modèles de sondes à résistance de platine présentent une résolution satisfaisante, mais l'élément sensible est souvent d'une taille relativement importante en comparaison des dimensions du saturateur. De plus, la gaine entourant l'élément sensible, nécessaire à l'étanchéité du montage, augmente encore l'intrusion de la sonde et le risque de fuites thermiques.

Les couples thermoélectriques peuvent être de très petite taille (inférieure au mm) et ont un temps de réponse très court. Par leur principe même, les couples thermoélectriques mesurent un écart de température (entre la soudure froide et la soudure chaude) et peuvent être utilisés en montage différentiel. Leur sensibilité est de l'ordre de quelques dizaines de $\mu\text{V}\cdot\text{°C}^{-1}$. Pour un écart de quelques centièmes de degré, la tension délivrée est donc très faible, inférieure au μV . Les mesures de très faibles tensions présente des incertitudes importantes ; pour cette raison, les couples thermoélectriques n'ont pas été retenus.

Le choix s'est porté sur des thermistances, sondes connues pour leur résolution d'une part et leur petite taille d'autre part, mais présentant une réponse non linéaire et un auto-échauffement important.

II.3.1 Thermistances

Les sondes choisies sont des thermistances de la marque YSI, type 55031, à coefficient de température négatif (CTN), qui présentent une résistance de 10 k Ω à 25 °C (à courant nul) et peuvent être utilisées sur la plage de température de - 80 °C à + 100 °C. Le temps de réponse indiqué par le fabricant est de 1,5 seconde dans un liquide brassé et de 15 secondes dans l'air calme. La dérive annoncée est inférieure à 0,01 °C sur 10 mois. L'élément sensible est une perle dont les dimensions maximales sont 2,4 mm x 3,1 mm et le montage de la tête est théoriquement étanche à l'humidité.

La courbe de la résistance d'une thermistance en fonction de la température est de la forme suivante :

$$R(T) = R_0 \cdot e^{\left(\beta \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right)} \quad (55.)$$

où R_0 est la résistance à la température de référence T_0 et β est une constante définie pour chaque sonde.

La relation donnant la température T en fonction de la résistance R est alors de la forme :

$$T = \frac{\beta \cdot T_0}{\beta + T_0 \cdot \ln\left(\frac{R}{R_0}\right)} \quad (56.)$$

Après un cyclage thermique entre -80 °C et $+80\text{ °C}$, les thermistances ont été étalonnées par comparaison à la chaîne de température de référence décrite au paragraphe précédent, dans le bain thermostaté muni d'un bloc de comparaison, sur la plage de température de -80 °C à $+60\text{ °C}$. A titre d'illustration, la figure 18 présente la courbe de réponse d'une des thermistances utilisées.

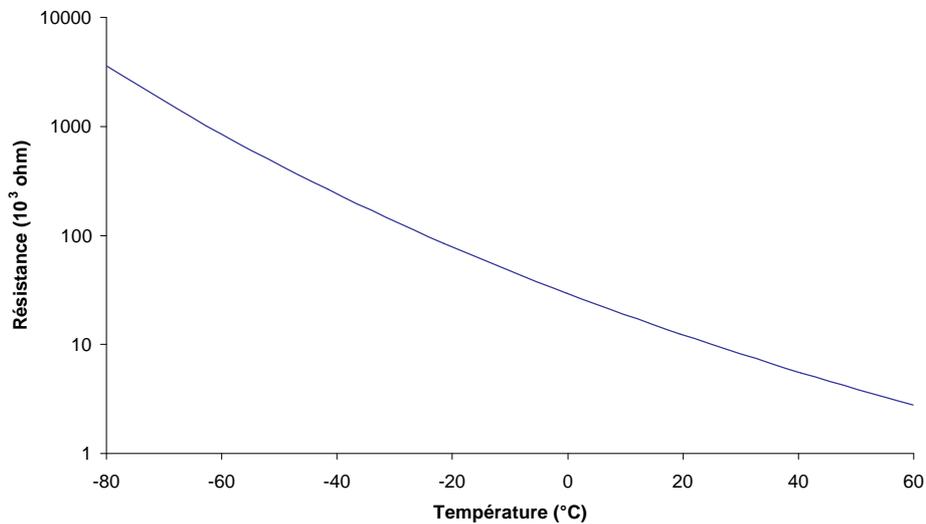


Figure 18 - Thermistances : résistance R (en $k\Omega$) en fonction de la température q (en $^{\circ}\text{C}$)

Par la suite, la conversion de la résistance en température est effectuée avec un polynôme en $\ln(R)$, de la forme $q = a.(\ln(R))^3 + b.(\ln(R))^2 + c.\ln(R) + d$, où les valeurs de a , b , c et d sont déterminées pour chaque sonde par étalonnage.

Une incertitude est associée à la mesure de température réalisée avec les thermistances. Cette incertitude doit notamment tenir compte, entre autres contributions, de l'incertitude d'étalonnage et de l'incertitude liée à la modélisation de la correction d'étalonnage.

- L'étalonnage étant effectué par comparaison à la chaîne de référence, l'incertitude liée à l'étalonnage comprend la contribution de l'incertitude de la chaîne de référence ($\pm 5\text{ mK}$) et la contribution liée au générateur de température dans lequel est réalisée la comparaison. Cette dernière contribution est donc liée à l'homogénéité et à la stabilité du bain thermostaté, que l'on peut estimer sur la base des données du constructeur et des essais réalisés ; elle est supérieure à $\pm 0,01\text{ °C}$.

- L'erreur liée à la modélisation est estimée aux températures d'étalonnage, en calculant l'écart entre la valeur de la température de référence et la température calculée par la correction d'étalonnage. Avec la modélisation utilisée, l'écart maximal sur le domaine d'étalonnage est de l'ordre de 0,1 °C. Cet écart est lié au degré du polynôme de correction, il peut bien sûr être réduit en prenant un polynôme de degré plus élevé, mais la modélisation perd alors tout sens physique et nous avons préféré conserver un polynôme de degré 3. Cette valeur de l'écart, relativement importante, est due en partie à l'allure non linéaire de la courbe de réponse des thermistances (voir la figure 18). Cette contribution peut être réduite en étalonnant les thermistances sur une plage plus étroite. A titre de test, un étalonnage sur le domaine de - 2 °C à 0 °C a été réalisé ; l'erreur liée à la modélisation est réduite mais l'essai met en évidence une incertitude de reproductibilité de l'étalonnage d'environ $\pm 0,01$ °C.

En conséquence, sans même élaborer un bilan complet et en se plaçant dans les meilleures conditions (étalonnage sur une plage réduite et conditions optimales d'homogénéité et de stabilité du bain), l'incertitude de mesure de température des thermistances est supérieure à $\pm 0,02$ °C.

De plus, une incertitude non négligeable est liée au milieu dans lequel les thermistances sont plongées. En effet, de la même manière que pour le thermomètre de référence, le courant d'alimentation de l'élément sensible (nécessaire à la mesure) provoque un auto-échauffement par effet Joule. Selon les échanges thermiques entre l'élément sensible et le milieu dans lequel la thermistance est immergée, l'auto-échauffement est plus ou moins important. Pour s'en affranchir, la valeur de résistance à courant nul doit être extrapolée à partir de mesures réalisées avec des courants différents.

La méthode d'étude du comportement du générateur est basée sur l'analyse de la réponse de plusieurs sondes suite à une perturbation, il est donc nécessaire de suivre cette réponse à l'aide d'une centrale d'acquisition. Or, la possibilité de régler le courant de mesure n'est pas disponible sur la plupart des centrales d'acquisition.

Afin de déterminer si l'auto-échauffement peut être une cause d'erreur importante, nous cherchons à quantifier la puissance dissipée par effet Joule dans l'élément sensible en fonction de la température. La résistance des thermistances varie avec la température et le courant de mesure du multimètre utilisé pour la mesure de la résistance (multimètre interne de la centrale HP34970A) est automatiquement choisi par le multimètre en fonction de la résistance (voir le tableau 8), de sorte que la puissance dissipée varie fortement avec la température.

Gamme de résistance (k Ω)	Intensité du courant de mesure (mA)
10	0,1
100	0,01
1 000	0,005
10 000	0,0005

Tableau 8 – Intensité du courant de mesure dans les thermistances

La puissance dissipée par effet Joule dans les thermistances en fonction de la température est représentée sur la figure 19.

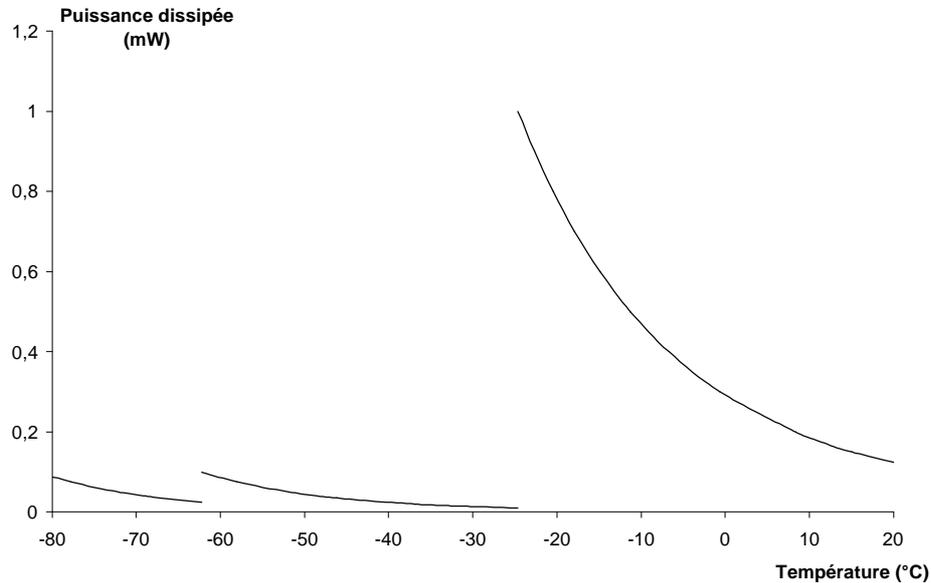


Figure 19 - Puissance dissipée par effet Joule dans les thermistances

La puissance maximale dégagée est de l'ordre de 1 mW (aux environs de -25 °C). A titre de comparaison, la puissance dissipée par effet Joule dans le thermomètre de référence (résistance 25 ohms, alimenté par un courant de mesure de 1 mA) est de l'ordre de $25 \cdot 10^{-3}$ mW, soit quarante fois moindre. Cette puissance provoque un auto-échauffement de l'élément sensible du thermomètre de l'ordre de 3 mK (valeur relevée au point de gallium).

L'auto-échauffement des thermistances peut donc être de quelques centièmes de degré et il ne peut pas être négligé.

II.3.2 Estimation des écarts de température

On écrit les écarts de température entre deux points quelconques sous la forme suivante :

$$Dq = q_2 - q_1 \quad (57.)$$

où q_1 est la température au point 1 et q_2 la température au point 2. L'application de la relation de propagation des incertitudes à la relation précédente permet d'écrire l'incertitude $U(Dq)$ sur l'écart de température Dq en fonction des incertitudes sur q_1 et q_2 :

$$U^2(\Delta\hat{e}) = U^2(\hat{e}_1) + U^2(\hat{e}_2) - 2 \cdot r \cdot U(\hat{e}_1) \cdot U(\hat{e}_2) \quad (58.)$$

où r est le coefficient de corrélation entre $U(q_1)$ et $U(q_2)$.

Les thermistances étant du même type, l'incertitude $U(q_1)$ est supposée égale à $U(q_2)$. L'équation précédente peut alors s'écrire :

$$U^2(\Delta\hat{e}) = 2 \cdot U^2(\hat{e}) - 2 \cdot r \cdot U^2(\hat{e}) \tag{59.}$$

Si $r=1$, l'incertitude-type $U(Dq)$ est nulle. Dans le cas contraire, si $r = 0$, l'incertitude-type sur l'écart de température est $U(Dq) = \sqrt{2} \cdot U(q)$. Le coefficient de corrélation a donc une importance non négligeable sur l'incertitude, mais sa valeur n'est pas connue. Ainsi, on ne peut pas considérer que l'incertitude $U(Dq)$ sur l'écart de température est nulle, mais qu'elle est située entre une valeur proche de 0 et une valeur proche de $\sqrt{2} \cdot U(q)$. Or on a vu précédemment que $U(q)$ est au moins de quelques centièmes de degré, donc $U(Dq)$ est compris entre une valeur proche de 0 et quelques centièmes de degré.

Ainsi, l'incertitude sur les écarts calculés avec l'équation (57) peut être de l'ordre de grandeur des écarts que l'on cherche à déterminer et il est nécessaire d'envisager une autre méthode. La méthode d'inversion des sondes présentée ci-dessous nécessite d'utiliser deux sondes de même type. L'écart mesuré est un écart de résistance et l'écart de température est ensuite calculé en utilisant le coefficient de sensibilité des sondes, obtenu en dérivant le polynôme d'étalonnage. Les corrections d'étalonnage sont différentes d'une sonde à l'autre, mais les polynômes dérivés conduisent par contre à des valeurs de sensibilité dq / dR relativement proches (l'écart est inférieur à 1 %, nous utiliserons donc par la suite le même polynôme dq / dR pour toutes les thermistances).

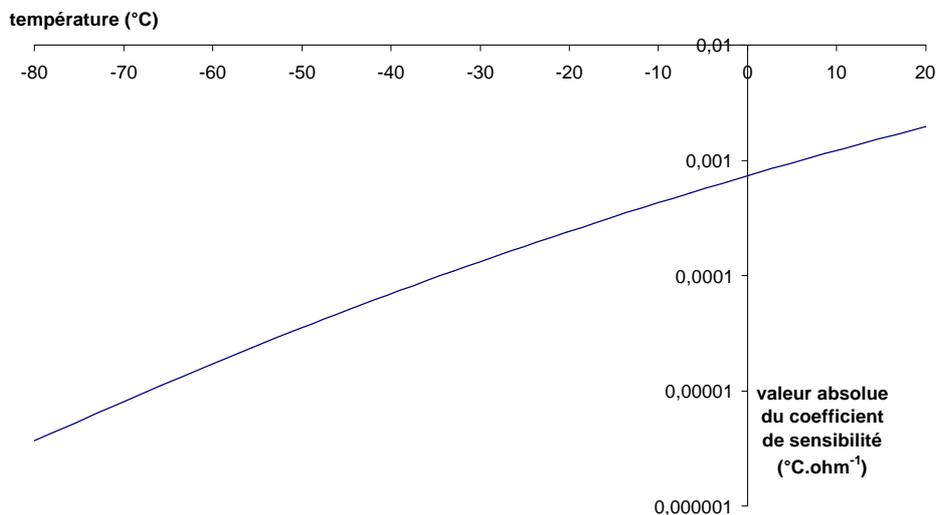


Figure 20 - Thermistances : allure du coefficient de sensibilité dq / dR

L'allure de la courbe étant loin d'être linéaire, l'utilisation de la sensibilité doit être limitée à de petits écarts de température. La figure 21 représente un schéma de l'erreur ($q'_2 - q_2$) commise en utilisant la pente de la courbe au point d'abscisse R_1 pour estimer la température au point R_2 , pour un écart de résistance ($R_2 - R_1$).

Pour des écarts de température ($q_1 - q_2$) jusqu'à 0,1 °C, l'écart de linéarité ($q'_2 - q_2$) est inférieur à 0,4 mK, donc négligeable. Il faudra par contre en tenir compte pour des écarts de température supérieurs à 0,1 °C car l'écart de linéarité n'est plus négligeable.

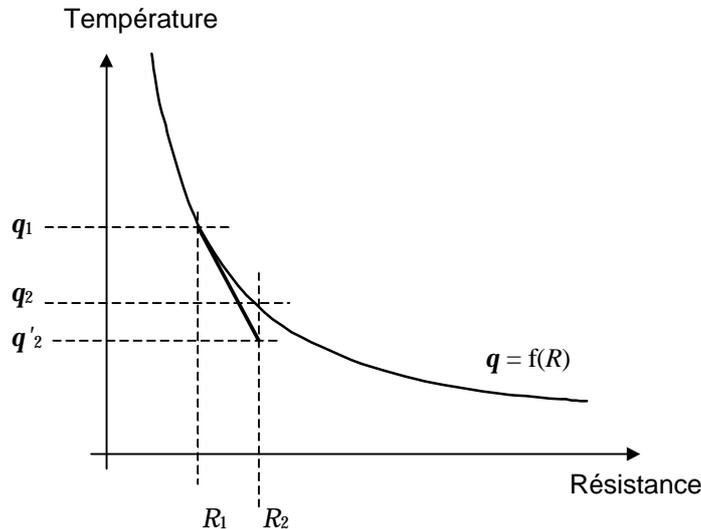


Figure 21 - Thermistances : écart de linéarité

Les sondes de température sont positionnées en deux points distincts, le premier de température T et le second de température $T + \Delta q$. La méthode consiste à faire une mesure de la résistance en chacun des points, puis à inverser les deux sondes et refaire une mesure. Pour ce faire, on fait les hypothèses suivantes :

- l'écart de température Δq entre les deux points est constant dans le temps,
- l'écart de température Δq n'est pas modifié par le déplacement des sondes,
- l'incertitude sur la position physique des sondes est négligeable.

L'écart de résistance étant converti en écart de température, on peut raisonner indifféremment en résistance ou en température.

Dans la première configuration, le thermomètre 1 lit $T_1 = T$, le thermomètre 2 lit $T_2 = T + \Delta q$.

Après inversion des sondes, le thermomètre 1 lit $T_1' = T' + \Delta q$ et le thermomètre 2 lit $T_2' = T'$.

L'écart de température est alors calculé par la relation suivante :

$$\Delta q = \frac{T_1' - T_1 + T_2 - T_2'}{2} \quad (60.)$$

Par cette méthode, on mesure donc la moyenne de l'écart de température avant et après inversion des deux sondes ; il est donc primordial que l'écart de température ne varie pas pendant les opérations.

Dans le cas d'un saturateur équipé de sondes immergées dans l'air et dans l'eau, le déplacement des sondes demande un démontage complet du saturateur, qui consiste à sortir le saturateur du bain (donc

à desserrer les raccords pour désolidariser le saturateur du circuit externe), démonter le saturateur, déplacer les sondes, changer l'eau, fermer le saturateur, effectuer le test de fuites du saturateur, remettre le saturateur dans le bain, brancher sur le circuit externe, effectuer un second test de fuite, remettre le bain à sa consigne initiale. Le premier obstacle à la mise en œuvre de cette technique est donc le temps nécessaire à ces opérations. Si la température de travail est négative, les sondes d'eau sont prises dans la glace et il est alors nécessaire de remonter à une température positive pour déplacer les sondes. Le deuxième obstacle à l'utilisation de cette méthode est l'impossibilité de reproduire rigoureusement la même température de consigne, puisque celle-ci est réglée à une température proche de la température ambiante pour les opérations de démontage. La température de travail ne peut donc pas être identique avant et après positionnement des sondes, ce qui implique d'effectuer une correction à partir d'une troisième sonde qui reste immobile entre les deux essais et qui permet ainsi de recalibrer la réponse de chacune des sondes.

Enfin, pour appliquer cette méthode, il est indispensable que l'écart de température que l'on cherche à estimer soit constant, ce qui revient dans notre cas à supposer une hypothèse de reproductibilité. Les essais réalisés montrent que l'écart de température entre les deux points de mesure ne peut pas être considéré comme constant, en raison des opérations de montage et démontage. Par contre, les écarts moyens mesurés sont de l'ordre de quelques centièmes de degrés, ce qui confirme l'ordre de grandeur des écarts de température supposés.

La figure 22 représente les écarts mesurés dans le bain (et non dans le saturateur), pour trois températures de consigne proches, en utilisant quatre sondes dont deux mobiles et deux fixes.

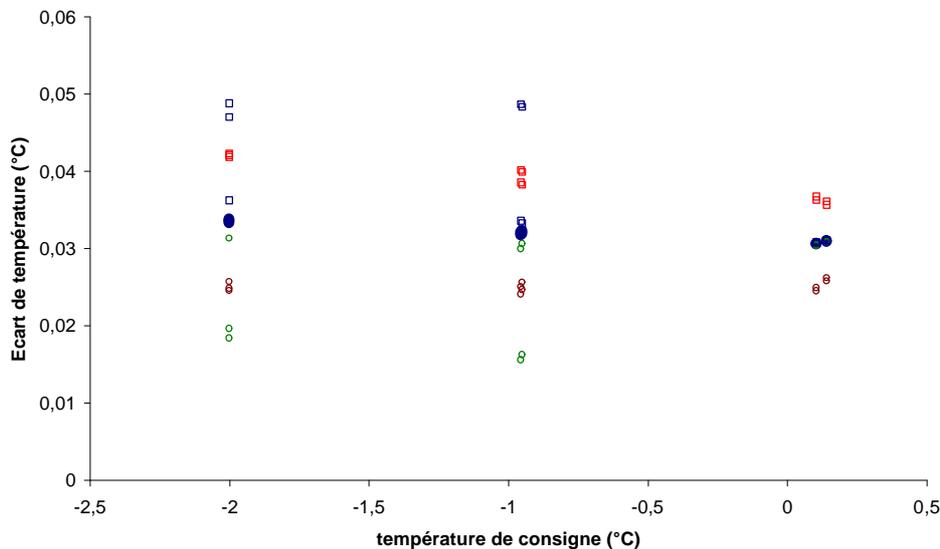


Figure 22 - Gradients de température dans le bain - Comparaison des méthodes d'estimation

- gradients de température mesurés par la méthode d'inversion des sondes
- etO gradients de température mesurés avec une sonde fixe et une sonde mobile

Sur cet essai, on a pu appliquer toutes les méthodes décrites précédemment, dont celle de l'étalonnage sur un domaine restreint. Les disques foncés représentent le résultat issu du calcul par la méthode d'inversion des sondes (relation 60) appliqué aux deux sondes mobiles. Les carrés et les cercles représentent les écarts estimés en utilisant une sonde mobile et une sonde fixe (avec les deux sondes fixes et les deux sondes mobiles, on a quatre jeux de valeurs exploitables). On constate d'une part que les résultats diffèrent selon le jeu de sondes utilisé et d'autre part que l'écart estimé par la méthode d'inversion des sondes est bien la moyenne des écarts.

Ainsi, quelle que soit la méthode utilisée, l'estimation des écarts de température est entachée d'incertitudes. Celles-ci sont au moins aussi importantes que les écarts de température que l'on cherche à estimer ; les thermistances ne permettent donc pas de mesurer les gradients de température dans le générateur.

Cependant, la méthode proposée pour l'étude du générateur ne repose pas exactement sur la mesure du gradient, mais sur l'analyse des **variations** du gradient de température dans le saturateur par rapport à un cas de référence.

En supposant que l'on peut accéder au gradient de température de l'état de référence par une autre méthode, les thermistances peuvent être utilisées pour l'estimation des variations du gradient de température (figure 23). De la même manière que pour la méthode d'inversion des sondes, on propose de s'affranchir de l'étalonnage des sondes (donc, notamment, de l'incertitude due à la modélisation de la correction d'étalonnage) en mesurant uniquement des variations de résistance, que l'on convertira en variations de température à l'aide du coefficient de sensibilité. Les sondes ne seront pas déplacées, pour éviter les incertitudes dues au démontage de l'installation. Les sondes restant à leur place initiale, donc dans le même milieu, on peut estimer que l'auto-échauffement reste du même ordre de grandeur. Cet auto-échauffement reste à déterminer, par exemple par une mesure à deux courants.

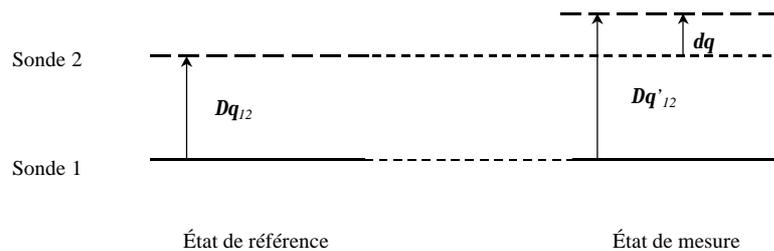


Figure 23 - Estimation de la variation du gradient de température

$dq = Dq'_{12} - Dq_{12}$ peut être mesuré, mais Dq_{12} reste inconnu.

II.4 Conclusion

On a distingué deux finalités différentes des mesures de température dans le générateur d'air humide. La première est la détermination de la température de référence, qui doit présenter les incertitudes de mesure les plus faibles possibles sur la détermination de la température en un point du système. Pour remplir cette fonction, nous proposons d'utiliser une chaîne de mesure comprenant un thermomètre 25 ohms à gaine quartz et un pont de mesure. Cette chaîne de mesure est étalonnée aux points fixes avec une incertitude d'étalonnage de ± 5 mK sur l'ensemble du domaine et une dérive sur la première année inférieure à ± 2 mK ; elle présente les caractéristiques requises pour être considérée comme un instrument d'interpolation de l'échelle de température EIT-90.

La deuxième finalité des mesures de température est l'étude du générateur. Pour cette fonction, qui demande de mesurer des écarts de température de quelques centièmes de degré dans le système, nous proposons d'employer des thermistances. Nous avons montré que les incertitudes d'étalonnage des thermistances sont incompatibles avec les écarts recherchés et avons présenté les possibilités d'estimation des écarts de température en exploitant directement les mesures de résistance. Les méthodes décrites, utilisant des sondes fixes et des sondes mobiles, ont été validées expérimentalement ; il en résulte que l'on peut estimer une **variation du gradient** de température, avec une incertitude de l'ordre de $\pm 0,5$ mK (ordre de grandeur de la résolution des thermistances). Par contre, le **gradient moyen** de température ne pourra être déterminé qu'avec une incertitude liée à la reproductibilité du dispositif expérimental, donc de l'ordre de ± 10 à ± 20 mK.

En l'absence de perturbation provoquée volontairement, les variations observées permettent d'estimer la répétabilité et, dans une certaine mesure, la reproductibilité du système.

Dans le cas contraire, l'influence d'une perturbation volontaire peut être estimée par rapport à un état de référence.

CHAPITRE III

UN NOUVEAU GÉNÉRATEUR POUR LA RÉFÉRENCE EN TEMPÉRATURE DE ROSÉE

Dans le chapitre précédent, nous avons distingué deux fonctions de la mesure de température et identifié des solutions techniques. Ainsi, la température de référence peut être déterminée avec des incertitudes de quelques mK en utilisant un thermomètre d'interpolation de l'EIT-90 et un pont de mesure tandis que des thermistances et une centrale d'acquisition permettent de détecter des variations de température en différents points du générateur, avec une résolution inférieure à 1 mK et un temps de réponse de quelques secondes.

Cependant, la qualité des mesures de température dépend de l'ensemble des échanges thermiques entre les capteurs et le milieu dans lequel ils sont implantés. En conséquence, le générateur d'air humide doit être conçu en tenant compte des contraintes liées à la mesure de la température (chapitre II) et des contraintes liées à la saturation de l'air humide (chapitre I).

La démarche suivie consiste à s'appuyer sur la définition de la température de rosée pour déterminer un montage théorique qui permette de générer cette température. Ce montage théorique, ou « cellule idéale », ne peut être réalisé parfaitement en pratique, notamment en raison du raccordement de l'hygromètre de transfert et des échanges entre le dispositif et son environnement. Le passage du montage théorique au dispositif expérimental s'accompagne d'erreurs et d'incertitudes liées à la réalisation pratique du dispositif, donc aux contraintes et aux choix techniques.

Le présent chapitre vise à définir et réaliser le générateur d'air humide prototype à partir de la définition théorique de la température de rosée : après la définition de la cellule idéale (III.1a), l'étude porte sur la cellule sans écoulement d'air (III.2) puis sur la cellule soumise à l'écoulement d'air nécessaire au raccordement de l'hygromètre (III.3).

III.1 De la cellule idéale au générateur d'air humide

a / Définition de la cellule « idéale »

Par définition, la température de rosée est la température à laquelle l'air est saturé par rapport à l'eau liquide ou à la glace. A une température et une pression données, l'air est saturé s'il existe un équilibre indifférent entre la phase gazeuse et l'eau liquide (ou la glace). L'allure de la surface de séparation entre les deux phases ayant une influence sur l'équilibre, la saturation est définie pour une interface plane [Har65]. A l'équilibre, la pression partielle de vapeur d'eau est la pression de vapeur saturante et sa valeur ne change pas tant que les conditions de température et de pression sont constantes.

Ainsi, la réalisation la plus fondamentale de l'humidité dans l'air est l'établissement d'une pression de vapeur en équilibre avec une surface d'eau liquide ou de glace à une température donnée [Bel92, Hei99,

Act98]. Pour générer le paramètre température de rosée, on peut donc s'inspirer de la définition de la pression de vapeur en phase pure et des moyens expérimentaux qui ont servi à sa détermination.

Considérons une cellule étanche à la pression p et à la température T , dans laquelle coexistent la phase vapeur et la phase condensée, avec une surface de séparation plane. A l'équilibre, la pression de vapeur qui règne dans la cellule est la pression de vapeur saturante et la température de la cellule est la température de rosée. Si la cellule ne contient que de l'eau et de la vapeur d'eau, la pression de vapeur saturante ne dépend que de la température. Si la cellule contient de l'eau et de l'air humide, la pression de vapeur ne dépend que de la température et de la pression (par l'intermédiaire du facteur d'augmentation f). La température de la cellule est supposée homogène et constante, c'est donc - par définition - la température de rosée de l'air humide. En théorie, la chaîne de mesure de la température de référence décrite au chapitre précédent permet de mesurer la température de la cellule, donc la température de rosée. L'incertitude sur la mesure de la température de rosée reste à déterminer.

b / Vers le générateur d'air humide

L'objectif du générateur d'air humide est d'étalonner un hygromètre de transfert, lequel servira par la suite à étalonner d'autres hygromètres par comparaison. Pour que le dispositif décrit au paragraphe précédent constitue un générateur d'air humide, il faut que la température de rosée produite dans la cellule puisse être lue par l'hygromètre de transfert. Ce dernier est un hygromètre à condensation du laboratoire, spécialement dédié à cette application. Le débit d'air nécessaire à l'alimentation de l'hygromètre à condensation retenu est de l'ordre de 20 à 30 l.h⁻¹ [Int98]. En fonctionnement normal, seul l'hygromètre de transfert doit être raccordé au générateur. Cependant, dans le cadre de comparaisons entre laboratoires nationaux, il est parfois nécessaire de raccorder un hygromètre provenant d'un autre laboratoire. La présence de l'hygromètre de transfert constitue alors une précaution indispensable permettant de s'assurer rapidement du bon fonctionnement de l'installation. Le générateur d'air humide doit donc être prévu pour alimenter deux hygromètres simultanément, avec d'une part la possibilité physique de raccorder les deux hygromètres et d'autre part un débit compris entre 50 et 100 l.h⁻¹ environ.

L'air prélevé dans la cellule pour alimenter l'hygromètre doit être remplacé par de l'air neuf, dont la température et l'humidité sont a priori différentes des conditions dans la cellule. Comme on l'a vu dans le premier chapitre, l'écart de température sèche peut être réduit en conditionnant l'air neuf à l'aide d'un pré-échangeur. Si l'air neuf présente une température de rosée supérieure à la température de la cellule, la vapeur d'eau en excès va se condenser dans la cellule. Si la température de rosée de l'air neuf est inférieure à la température de rosée de la cellule, l'échange de masse va être dominé par l'évaporation. Dans les deux cas, les conditions d'équilibre sont perturbées. Pour réduire cette perturbation, il faut que l'air neuf soit conditionné à une température de rosée la plus proche possible de la température de la cellule. L'air qui satisfait au mieux cette condition est l'air prélevé dans la cellule et envoyé à l'hygromètre, à condition que l'hygromètre ne modifie pas la température de rosée de l'air (par exemple : pollution de l'eau du saturateur par contamination du miroir de l'hygromètre⁽²⁰⁾). Le principe de générateur qui approche donc au plus près les conditions de respect de l'équilibre dans la cellule est le générateur à recirculation totale, où l'air en provenance des hygromètres retourne au saturateur. Le générateur à recirculation totale est un cas particulier du générateur à deux températures, dont on a vu au chapitre I qu'il présente les meilleures incertitudes potentielles pour le paramètre tem-

(20) En appliquant la loi de Raoult sur la pression de vapeur saturante d'un mélange, accompagnée de mesures de conductivité, Heinonen montre que la pollution de l'eau du saturateur, par exemple à cause d'une pollution du miroir et d'une migration du polluant vers l'eau, a un effet négligeable [Hei99]

pérature de rosée. Ainsi, le principe de générateur qui présente à la fois les caractéristiques les plus proches de la définition de la température de rosée et les incertitudes potentielles les plus faibles est le générateur à recirculation totale.

Dans la cellule idéale, homogène en température et sans couplage thermique avec l'extérieur, la température en tout point est égale à la température de l'interface entre les deux phases ; elle est donc égale à la température de rosée et l'incertitude de mesure de la température de rosée est alors essentiellement due aux incertitudes de la chaîne de mesure de température. Dans la cellule réelle par contre, la température n'est pas homogène. En effet, pour maintenir la cellule à une température donnée, celle-ci est placée dans un bain thermostaté, dont l'homogénéité et la stabilité ne peuvent être parfaits, de sorte que la température de la cellule réelle ne peut être homogène. La température de rosée est alors égale à la température du point le plus froid où coexistent les deux phases. La notion de « point » doit être étendue à une zone dont la taille dépend en fait de la taille et de la résolution des instruments de mesure. En effet, un gradient de température entre deux points distincts ne sera visible que si la résolution de l'instrument de mesure permet de distinguer l'écart de température. La localisation et l'étendue de la zone représentative de la température de rosée dépendent donc des conditions d'équilibre de la cellule d'une part et de l'instrument de mesure d'autre part.

Le débit d'air nécessaire à l'alimentation de l'hygromètre est une autre source d'écarts, d'une part par l'énergie apportée par l'air et d'autre part par les couplages thermiques des tubes d'arrivée et de sortie d'air entre le milieu extérieur et la cellule. Les conditions d'équilibre entre les deux phases sont également modifiées par l'écoulement d'air, modifiant ainsi la distribution des températures dans la cellule. Dans l'hypothèse où la localisation et l'étendue de la zone seraient connues en tout instant, l'introduction du capteur de température modifie les échanges thermiques, notamment par le couplage que crée le thermomètre entre le milieu extérieur et la cellule. Si le thermomètre est une sonde à résistance de platine, l'effet Joule dans la résistance de l'élément sensible provoque également une modification des échanges thermiques. Ainsi, en cherchant à mesurer la température dans une zone dont la température initiale s'approche au plus près de la température de rosée, on modifie les échanges thermiques. La température de rosée réelle de l'installation T_d et la température lue par le thermomètre de référence T_{ref} ne peuvent pas être égales à tout instant.

On peut écrire la température de rosée sous la forme suivante :

$$T_d = T_{ref} + C \quad (61.)$$

où :

- T_{ref} est la température de référence, mesurée avec une incertitude notée $U(T_{ref})$, qui comprend notamment les contributions d'étalonnage, de résolution, de dérive et de répétabilité de la chaîne de mesure.
- C est la différence entre la température de rosée de l'installation et la température du lieu de mesure, qui constitue donc une correction de la température de rosée fournie par le générateur. Pour estimer la correction C et son incertitude associée, nous nous intéressons aux échanges de chaleur et de masse dans la cellule, en commençant par le cas de la cellule étanche sans écoulement d'air.

III.2 Étude de la cellule sans écoulement d'air

La première étape est l'étude de la cellule sans écoulement d'air, équipée du thermomètre de référence. La cellule contient uniquement de l'air et de l'eau, elle est maintenue en température dans un bain thermostaté. On s'intéresse aux échanges entre la cellule et son environnement (bain thermostaté et thermomètre de référence) puis aux échanges à l'intérieur de la cellule (eau liquide ou glace et air humide), de manière à qualifier la nature des échanges, à quantifier les échanges et à dimensionner la cellule.

III.2.1 Réglage et maintien de la température dans le bain thermostaté

Pour réduire les incertitudes dues à l'implantation du thermomètre de référence dans la cellule, ce dernier doit se trouver dans une configuration proche des conditions d'étalonnage. Le bain thermostaté choisi est un bain à débordement (figure 24), type de bain souvent utilisé dans les laboratoires de thermométrie car son principe de fonctionnement permet d'offrir une bonne stabilité et une bonne homogénéité de la température dans le volume de travail.

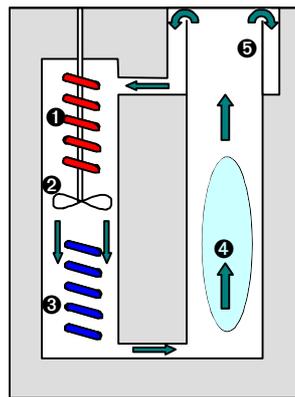


Figure 24 - Schéma de principe du bain thermostaté à débordement

❶ résistance chauffante ❷ agitateur ❸ échangeur du groupe froid ❹ volume de travail ❺ débordement

Le modèle de bain choisi (constructeur Heto, type KB 25) couvre la plage de température de -80 °C à $+100\text{ °C}$. Il offre un volume de travail cylindrique de 450 mm de hauteur pour un diamètre de 100 mm et est équipé d'un régulateur sur lequel on peut fixer la consigne avec une résolution de 1 °C . Sur le modèle retenu, deux réglages supplémentaires sont également disponibles : réglage de la largeur de la bande proportionnelle du PID et réglage de la vitesse de l'agitateur. Le diamètre de la cellule est limité par le volume de travail : l'espace annulaire entre la cellule et les parois verticales du bain doit être suffisant pour que la perturbation subie par l'écoulement du liquide ne dégrade pas les performances du bain en matière de stabilité et d'homogénéité.

Si l'on connaissait la vitesse du liquide, il serait théoriquement possible de déterminer l'influence de la cellule sur l'écoulement et d'en déduire le diamètre optimal (par exemple par simulation numérique). Cependant, l'écoulement du liquide résulte d'un brassage (agitateur ❷ sur la figure 24), la vitesse de l'écoulement n'est donc pas connue. De plus, elle varie fortement avec la viscosité, donc avec la température de consigne. Dans le cas de l'éthanol par exemple, la viscosité varie d'un facteur six sur le domaine de température qui nous intéresse : $m = 2\text{ mPa}\cdot\text{s}$ à 0 °C , $m = 12\text{ mPa}\cdot\text{s}$ à -80 °C . Il n'a pas été

possible de déterminer la vitesse de l'écoulement par une approche théorique ni par une approche expérimentale ; il est donc impossible de calculer un diamètre optimal pour la cellule. Pour fixer cette dimension, nous nous sommes donc inspirés des blocs de comparaison proposés par le constructeur, dont le diamètre est de 60 mm.

La cellule est centrée dans le bain, dans la partie inférieure du volume de travail. Le thermomètre est placé dans un doigt de gant de 8 mm de diamètre interne, centré dans la cellule. Le fond du doigt de gant est en « V » pour assurer le centrage du thermomètre et éviter un contact latéral avec la paroi du doigt de gant. Le haut du doigt de gant débouche dans le bain, de sorte que c'est le liquide du bain qui vient remplir l'espace annulaire entre le thermomètre et le doigt de gant, jouant ainsi le rôle de liquide de contact entre le thermomètre et la cellule.

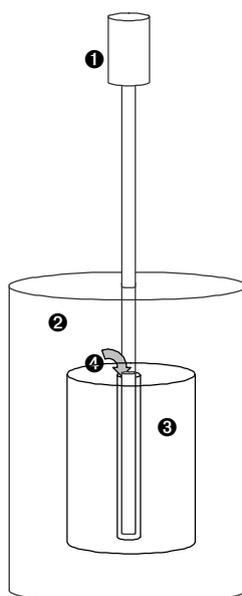


Figure 25 - Cellule et thermomètre

- ❶ thermomètre de référence
- ❷ volume de travail du bain thermostaté
- ❸ cellule
- ❹ doigt de gant rempli par le liquide du bain

Le bain est équipé d'un couvercle destiné à limiter la pollution du liquide du bain par la migration de vapeur d'eau depuis l'air ambiant. La dilatation du liquide modifie le niveau dans le bain lors des changements de consigne, alors que le débordement doit en théorie rester constant pour que le bain fonctionne au mieux de ses capacités. Le réglage du débordement s'effectue de deux manières complémentaires : par ajout ou retrait de liquide et par rotation d'un cylindre relié à deux tiges métalliques, auxquelles on accède depuis le haut du volume de travail. Le réglage du débordement impose donc que l'on puisse accéder au bain pour ajouter du liquide et que les tiges soient libres de rotation. Enfin, le réglage du débordement étant réalisé visuellement, le couvercle doit être transparent.

La solution retenue est un couvercle en Plexiglas reposant sur une couronne en Téflon (voir la figure 26). La partie centrale du couvercle est fixe, solidaire des tubes d'entrée et de sortie d'air du générateur, tandis que les tiges de réglage traversent la couronne intermédiaire en Téflon, libre de rotation. Un trou débouchant dans le centre du couvercle permet d'introduire le thermomètre dans la cellule.

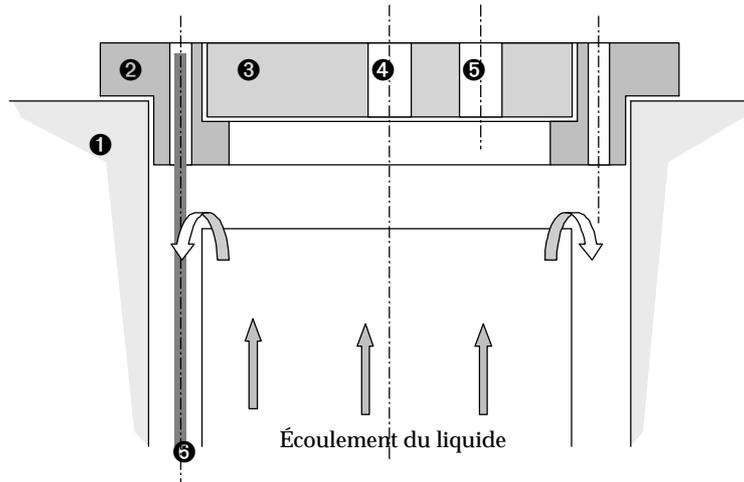


Figure 26 - Schéma du couvercle du bain

- ❶ rebord du bain
- ❷ couronne en Téflon
- ❸ couvercle en Plexiglas
- ❹ passage du thermomètre
- ❺ passage des tubes du saturateur (le système de maintien des tubes dans le couvercle n'est pas représenté)
- ❻ tiges de réglage du débordement (une seule est représentée). Les flèches indiquent le débordement du bain.

La température dans le bain n'est pas parfaitement homogène. Il existe en effet un gradient de température dans le liquide en fonction des échanges thermiques établis entre le bain et l'extérieur à température ambiante, aux environs de 23 °C. A ce gradient de température s'ajoute la composante due à la stabilité du bain, dont la température est maintenue par un système de régulation agissant sur une résistance chauffante et/ou un groupe réfrigérant. Ainsi, la température du bain en un point donné n'est pas constante mais subit des fluctuations autour d'une valeur moyenne. La régulation du bain compense les perturbations, qu'elles proviennent des conditions extérieures ou de la charge elle-même. En fonction de l'amplitude de la perturbation et de sa durée d'application, le bain va revenir vers son point de fonctionnement initial ou dériver progressivement.

A titre d'exemple, un enregistrement de la température dans le bain est représenté sur la figure 27.

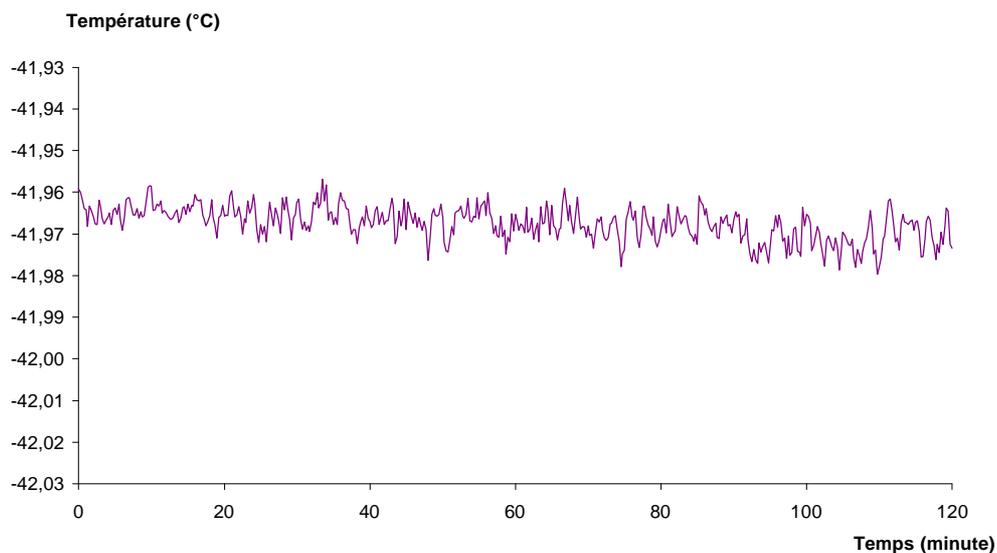


Figure 27 - Régulation du bain thermostaté (deux heures)

La consigne affichée est $-40\text{ }^{\circ}\text{C}^{(21)}$, il n'y a pas de perturbation volontaire ni de modification de réglage pendant toute la durée de l'enregistrement.

Sur cet enregistrement, les variations de température à court terme présentent une amplitude maximale de l'ordre de $0,01\text{ }^{\circ}\text{C}$. Un enregistrement sur une durée plus longue est présenté sur la figure 28 ; il montre une évolution à plus long terme, qui peut atteindre quelques centièmes de degrés sur une durée de 24 heures. Des enregistrements en continu sur plusieurs journées n'ont pas montré de corrélation évidente entre les variations de la température du local et la température du bain.

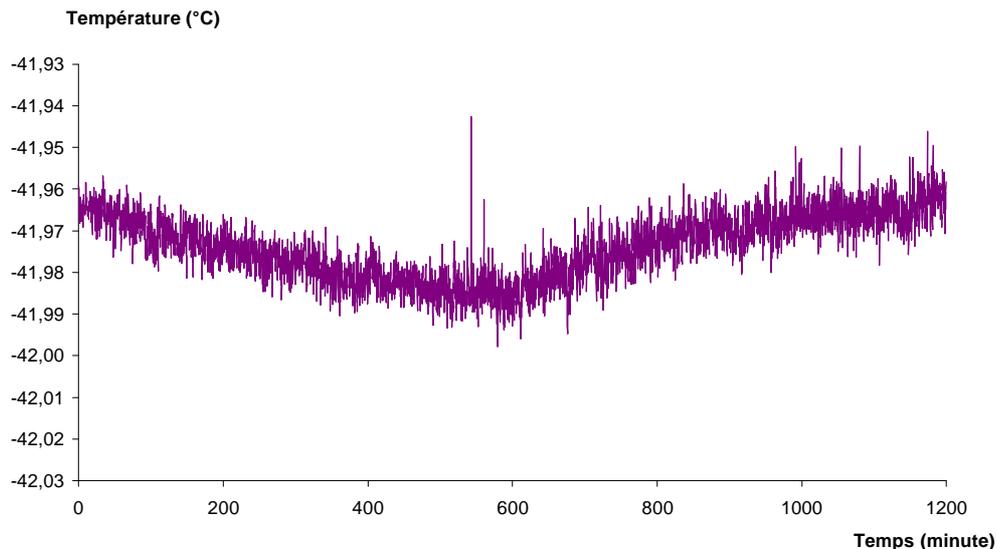


Figure 28 - Régulation du bain thermostaté (dix heures)

Sur les enregistrements présentés figures 27 et 28, l'évolution temporelle de la température ne semble pas avoir une allure sinusoïdale. Pour confirmer ce point, une analyse par transformée de Fourier de l'enregistrement de la température a été réalisée pour plusieurs consignes de température, sur des durées différentes et avec plusieurs périodes d'acquisition. Cette analyse ne fait pas apparaître de fréquence porteuse dans le signal ; il n'est donc pas possible de représenter les variations de température sous une forme mathématique simple.

La température imposée par le bain sur les parois de la cellule n'est donc pas constante dans le temps et n'a pas une allure périodique. A un instant donné, elle n'est pas uniforme en tout point de la cellule.

Le couplage thermique entre le bain et la cellule dépend notamment de la vitesse du liquide, qui est fortement influencée par la température de consigne. Cependant, dans tous les cas, la vitesse maximale est obtenue dans l'espace annulaire entre les parois verticales du bain et de la cellule, tandis que la paroi inférieure de cette dernière provoque un point d'arrêt de la circulation du liquide qui réduit les échanges dans cette zone (figure 29). Quelle que soit la vitesse, les échanges les plus importants se situent donc au niveau de la paroi verticale.

(21) En raison d'un décalage de l'afficheur du bain (de l'ordre de $-2\text{ }^{\circ}\text{C}$), la température moyenne lue sur l'enregistrement est de l'ordre de $-42\text{ }^{\circ}\text{C}$ pour une consigne affichée de $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$.

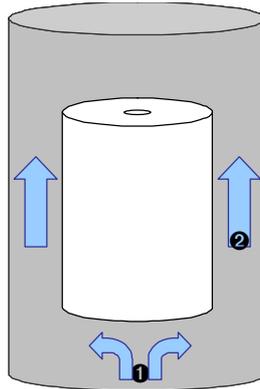


Figure 29 - Cellule au repos : écoulement du liquide du bain

❶ point d'arrêt de l'écoulement du liquide ❷ vitesse maximale du liquide

Ainsi, les variations de température du bain d'une part et les échanges entre le bain et la cellule d'autre part ne permettent pas de situer la zone la plus froide en un lieu particulier ; notamment, on ne peut pas affirmer que la face inférieure de la cellule est la partie la plus froide de la cellule.

En pratique, pour réduire la différence C entre la température de rosée dans la cellule et la température du lieu de mesure, il est nécessaire d'implanter le thermomètre de référence de manière à mesurer la température de l'interface entre l'air et l'eau.

III.2.2 Implantation du thermomètre de référence

Le thermomètre de référence doit être positionné de manière à enregistrer la température de l'interface entre l'air et l'eau. Pour l'eau liquide, l'interface est la surface libre du liquide, elle est donc plane. Nous supposons dans un premier temps qu'il en est de même dans le cas de la glace. D'après la configuration du bain et de la cellule, le thermomètre ne peut être placé que verticalement, l'élément sensible intégrant la température sur une longueur de 50 mm environ. Il faut donc choisir la position relative de l'élément sensible et de la surface libre pour minimiser l'écart entre la température enregistrée par le thermomètre et la température de l'interface.

On considère le cas d'une épaisseur d'eau ou de glace de quelques centimètres surmontée d'une couche d'air au repos, avec une température imposée à la face inférieure différente de la température imposée sur la face supérieure. On se place dans un cas théorique sans échange de matière, où les échanges de chaleur sont dominés par la conduction, dans l'air comme dans l'eau. Le profil théorique de la distribution de température est représenté de manière schématique sur la figure 30.

La température de l'interface est T_i , que l'on peut écrire en fonction des températures T_a et T_e :

$$T_i = \frac{T_a \cdot \frac{\lambda_a}{e_a} + T_e \cdot \frac{\lambda_e}{e_e}}{\frac{\lambda_a}{e_a} + \frac{\lambda_e}{e_e}} \quad (62.)$$

Si les épaisseurs d'air et d'eau sont égales, le rapport des pentes dans chaque couche est égal au rapport des conductivités des milieux.

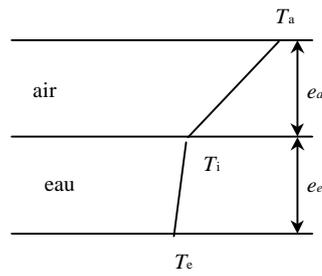


Figure 30 - Distribution de la température dans la cellule

La conductivité de l'eau liquide est de l'ordre de $0,552 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, peu sensible à la température. L'influence de la température sur la conductivité de la glace est également négligeable mais la glace n'est pas isotrope au regard de la conductivité thermique et cette dernière peut être de 4 % supérieure dans la direction de l'axe optique. Pour ce calcul approché, nous retiendrons une valeur moyenne de l'ordre de $2,218 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à 0°C . La conductivité de l'air varie de $0,018$ à $0,026 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ entre -80°C et $+20^\circ\text{C}$. La conductivité de l'air est donc vingt fois moindre que celle de l'eau liquide et cent fois moindre que celle de la glace. A une distance donnée de l'interface, la température dans l'eau liquide ou dans la glace est donc considérablement plus proche de la température de l'interface que la température de l'air à la même distance.

Outre la distribution de température dans les deux milieux, l'échange entre le thermomètre et le milieu sera meilleur dans le milieu de plus grande conductivité. L'élément sensible doit donc être totalement immergé dans l'eau liquide ou dans la glace. Ce résultat est confirmé expérimentalement : le thermomètre est plongé dans l'eau liquide, puis relevé progressivement de centimètre en centimètre. La température inférieure est imposée par le bain thermostaté, celle de la couche d'air supérieure est la température ambiante. La distribution de température mesurée par le thermomètre est représentée sur la figure 31.

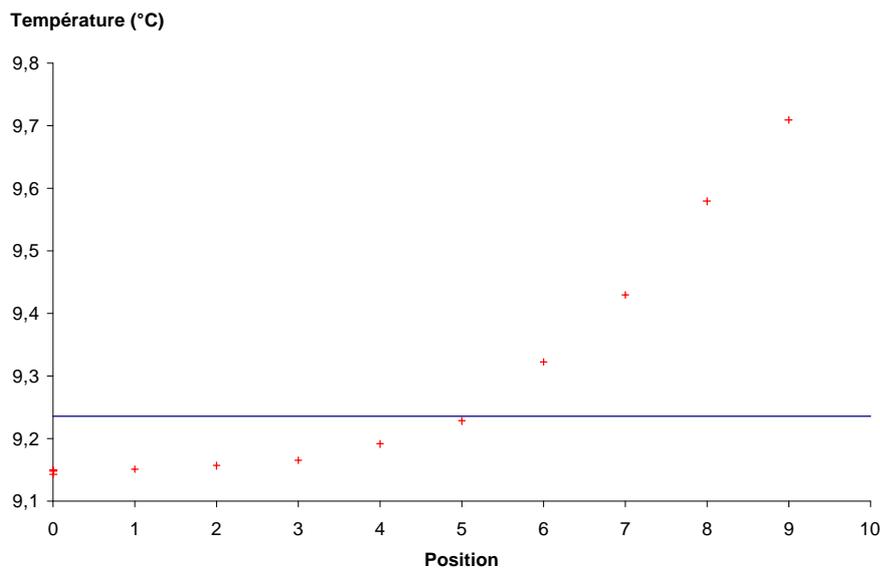


Figure 31 - Position du thermomètre par rapport à l'interface

Les croix représentent la température mesurée avec le thermomètre, le trait horizontal est la température calculée de l'interface (relation 62).

L'écart entre la température mesurée et la température calculée de l'interface (relation 62) est minimal à la position 5, qui correspond à la position où l'élément sensible est totalement immergé, son extrémité haute affleurant la surface de liquide. La courbe s'appuyant sur les valeurs mesurées montre une courbure due à l'intégration de la température sur toute la longueur de l'élément sensible.

Ainsi, la quantité d'eau minimale de la cellule est fixée par la longueur de l'élément sensible du thermomètre. Nous choisissons de laisser un espace de 10 mm environ entre le bas du doigt de gant et la paroi inférieure de la cellule. La hauteur d'eau doit donc être au moins 70 mm ; le dispositif est représenté sur la figure 32.

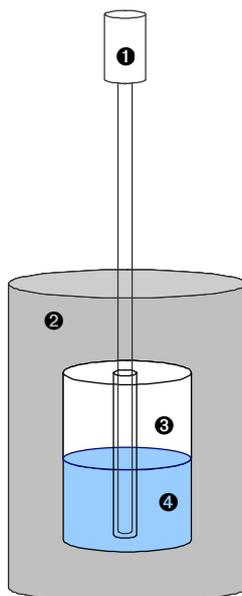


Figure 32 - Cellule au repos

- ❶ thermomètre de référence
- ❷ volume de travail du bain thermostaté
- ❸ cellule : phase gazeuse (air et vapeur d'eau)
- ❹ cellule : phase solide (eau liquide ou glace)

III.2.3 Étude de la phase liquide ou solide

Après avoir étudié l'environnement de la cellule (bain et thermomètre), on s'intéresse au contenu de la cellule. On a vu précédemment que la quantité d'eau dans la cellule est déterminée en fonction d'une contrainte « thermométrique », la longueur de l'élément sensible du thermomètre de référence. Il est nécessaire de vérifier que ce choix n'est pas contradictoire avec la fonction de « générateur d'air humide ».

Par ailleurs, l'étude porte essentiellement sur la plage des températures négatives, où l'on a vu que les incertitudes des générateurs sont plus grandes que pour les températures positives. Une différence est bien sur l'état de l'eau, liquide dans un cas et sous forme de glace dans l'autre. Après une brève description de la phase liquide, on développe le mécanisme de formation de la glace de manière à détecter son influence éventuelle sur les incertitudes du générateur.

a / L'eau liquide

On considère que l'eau est au repos et que le gradient vertical de température dans la couche d'eau est suffisamment faible pour négliger la convection naturelle.

La tension de surface de l'interface influence l'équilibre de la pression de vapeur. Si l'interface n'est pas plane, la modification de la tension de surface modifie la pression de vapeur d'équilibre (effet Kelvin). La pression de vapeur saturante e_r à proximité d'une gouttelette de rayon r est donnée par la relation suivante :

$$e_r = e_0 \cdot e^{\frac{2\sigma}{r \cdot R \cdot \bar{v} \cdot T}} \quad (63.)$$

où e_0 est la pression de vapeur pour le cas de la surface plane, σ est la tension de surface de l'eau et \bar{v} la masse volumique de l'eau.

La pression de vapeur saturante est d'autant plus grande que le rayon est petit. L'écart de pression de vapeur se répercute sur la température de rosée : à 20 °C, un écart de 0,01 °C sur la température de rosée est obtenu pour un rayon de l'ordre de 2 μm.

Pour tenir compte de l'effet Kelvin et effectuer une correction, il faut connaître la taille des gouttelettes, ce qui est impossible dans le générateur en fonctionnement. Il est donc nécessaire d'éviter la formation de gouttelettes par condensation sur les parois ou par éjection depuis la phase liquide.

En absence d'écoulement d'air et dans la mesure où les dimensions du saturateur sont supérieures aux dimensions entrant en jeu dans les phénomènes de capillarité, on peut supposer que la surface d'eau est naturellement plane et horizontale. Cette hypothèse, faite pour l'eau liquide, doit être vérifiée dans le cas de la glace.

b / La glace

Pour les températures inférieures à 0 °C, la phase condensée peut être de la glace ou du givre. La glace résulte de la solidification de l'eau liquide, par opposition au givre qui est un dépôt de vapeur d'eau sur les surfaces solides lors du refroidissement. Dans notre cas, nous avons déterminé une quantité minimale d'eau liquide, de sorte qu'il y ait formation de glace dans le fond de la cellule lors du refroidissement du bain. Certains générateurs sont initialement vides et c'est l'eau contenue dans l'air qui se dépose par condensation lors du refroidissement du bain thermostaté [Ova85]. Dans notre cas, on peut donc penser que la cellule contient de la glace et du givre ; on s'intéresse donc au mécanisme de formation de l'une et de l'autre, en recherchant les facteurs susceptibles d'expliquer les plus grandes incertitudes des générateurs d'air humide pour les températures négatives (voir le chapitre I).

• Formation de la glace

Contrairement à la neige ou au givre, la glace est imperméable à l'eau et sa structure la classe dans la catégorie des matériaux cristallins (minéraux). Le minéral glace existe au moins sous dix formes cristallines différentes, dont la glace ordinaire « Ih » est la seule à exister naturellement sur la Terre. Elle présente une symétrie hexagonale et la caractéristique d'être moins dense que l'eau liquide. Sous des pressions supérieures à 200 MPa, se forment des glaces « normales », plus denses que l'eau sous la même pression, baptisées glaces II à IX. Sous des pressions faibles à basse température, (au-dessous

de - 120 °C) se forme une glace cubique «Ic» ou une glace amorphe (non cristallisée). Ainsi, sur notre domaine de température et de pression, seule la glace Ih peut se former naturellement [Sak86, Lli64].

La structure de la glace est décrite par sa « texture », qui désigne la taille, la forme et l'agencement des grains et sa « fabrique », qui représente l'orientation statistique des axes de symétrie hexagonale. La texture et la fabrique sont fortement influencées par la localisation de la source de froid lors de la congélation. En effet, lors de la prise en glace d'une quantité d'eau avec une surface libre, la structure de la glace est différente si la source de froid provient de la surface libre ou au contraire des parois du récipient. Dans le premier cas, la congélation débute à la surface et les axes optiques sont verticaux. Les cristaux grandissent vers le bas, avec une prédominance de gros cristaux colonnaires allongés dans le sens vertical, conduisant à une glace très homogène. La vitesse de croissance du front de glace dépend étroitement des conditions de température du milieu (de 10^{-6} à 10^{-1} m.s⁻¹, hors cas de la surfusion). Si au contraire la source de froid est uniforme, la glace se forme d'abord aux parois du récipient, avec des axes optiques perpendiculaires à la paroi. Dans ce cas, plusieurs fronts de solidification progressent simultanément. A l'endroit où les fronts de glace se rencontrent, il y a une zone de fragilité du cristal [Lli64].

A la différence d'orientation des cristaux s'ajoute l'influence de la vitesse de propagation du front de congélation, fortement dépendante des échanges thermiques nécessaires à l'évacuation de l'énergie de changement de phase. Ainsi, les sels et l'air dissous dans l'eau liquide ne peuvent s'incorporer au réseau cristallin. Lors de la congélation, des bulles d'air et d'éventuelles impuretés apparaissent à l'interface entre la glace et l'eau liquide. Si la vitesse de propagation du front de congélation est suffisamment lente, les bulles et les impuretés sont repoussées dans la phase liquide. Si la prise en glace est plus rapide, certaines bulles restent emprisonnées dans la glace. La taille et la répartition des bulles renseignent donc sur la vitesse et sur la direction de propagation du front de glace. L'opacité de la glace, due à la présence de nombreuses bulles de petites dimensions, traduit par exemple une vitesse élevée de propagation du front de glace tandis qu'une glace absolument transparente est le signe d'une formation très lente. Dans le cas de la surfusion, la prise en glace est quasi-instantanée. Les bulles d'air et les impuretés restent emprisonnées de manière aléatoire dans la glace.

Le mode de formation de la glace a donc une influence non négligeable sur les propriétés de la glace. Par exemple pour la glace Ih, la valeur théorique de la masse volumique à 0 °C, calculée d'après l'agencement du réseau cristallin, est de 916,8 kg.m⁻³. En raison de vacuoles microscopiques, la détermination expérimentale de la masse volumique conduit à des valeurs inférieures à la valeur théorique, allant jusqu'à 906 kg.m⁻³ (à 0 °C). Ainsi, en fonction du mode de formation, la masse volumique de la glace peut varier jusqu'à 1 %. De même, la composition chimique de la glace est influencée par le mode de formation ; en effet, la composition des bulles dites « autogènes » n'est pas la composition de l'air ambiant, mais la composition de l'air dissous dans l'eau, qui contient davantage d'oxygène et de CO₂ [Hob74].

La détermination expérimentale des propriétés de la glace est délicate et la comparaison de différentes sources met en évidence des divergences importantes. Nous retiendrons par la suite les valeurs utilisées par Wexler pour l'établissement de la pression de vapeur au-dessus d'une surface de glace (cf. paragraphe I.2.2, page 24).

Pour former une glace reproductible, il est nécessaire d'éviter le phénomène de surfusion et de maîtriser l'origine et la vitesse de propagation du front de glace. La vitesse de propagation doit être suffisamment faible pour éviter l'emprisonnement de bulles ou d'impuretés. Dans le cas d'un refroidissement par les parois, l'obtention d'une glace nette et sans bulles impose que le front de

propagation vient de la paroi inférieure, à une vitesse très faible. En effet, si plusieurs fronts convergent depuis les parois latérales, il y a création d'une zone de fragilité et de plus grande concentration de bulles au cœur du barreau de glace. En pratique, une glace homogène peut être obtenue par un refroidissement très lent de la face inférieure. La couche d'eau liquide doit être de grande épaisseur (plusieurs fois l'épaisseur de glace désirée) pour amortir les échanges thermiques et brassée à vitesse lente de manière à emporter dans la phase liquide les bulles repoussées par le front de congélation. Un façonnage mécanique permet ensuite d'obtenir des surfaces planes de part et d'autre du barreau de glace.

Si la température reste négative, la glace « vive » n'évolue pas, sauf pour des pressions très grandes. En surface par contre, dans une atmosphère calme, les échanges avec la phase vapeur conduisent normalement à un « lissage » de la surface. Par ailleurs, la faible conductivité de la glace et la forte chaleur latente de vaporisation conduisent à un faible échange d'énergie par conduction dans la couche de glace, de sorte que la température de l'interface est relativement uniforme.

• Formation du givre

Le givre se forme par dépôt de condensat sur un support à partir de la vapeur contenue dans l'air. On distingue trois étapes : en premier lieu, une fine couche de givre, d'épaisseur inférieure à 0,1 mm se dépose de manière quasiment uniforme. Depuis cette couche, des dendrites grandissent perpendiculairement à la paroi, c'est la phase de nucléation. La longueur des dendrites est limitée par la température de l'air ambiant et les échanges thermiques entre l'air et les cristaux. Ensuite, l'épaisseur de la couche reste quasiment constante, tandis que les dendrites se multiplient et s'épaississent, jusqu'à former une couche quasi-homogène. Dans cette phase, qualifiée de « croissance sèche », la couche de givre est encore peu dense et l'accroissement de densité résulte de la diffusion de l'eau sous forme de vapeur. Dans la dernière phase, dite de « croissance mouillée », l'épaisseur ne varie plus. En surface, le givre fond et l'eau liquide pénètre à l'intérieur de la couche de givre où elle se transforme en glace. La densité de la couche augmente fortement, tandis que la résistance thermique diminue fortement.

Sur une plaque froide, soumise à un écoulement d'air humide, le dépôt de givre n'est pas uniforme mais varie avec la position longitudinale : la couche de givre croît plus rapidement à l'amont qu'à l'aval. La durée nécessaire à la stabilisation de l'épaisseur et de la densité de la couche de givre est fortement influencée par les conditions expérimentales : température de la plaque, température de l'air, humidité de l'air, vitesse et régime de l'écoulement.

La forme générale des cristaux de givre dépend étroitement de la température et du support de nucléation, tandis que l'humidité, la diffusion de la vapeur d'eau et la conductivité thermique de celle-ci influencent le taux de croissance et l'allure des formes secondaires. Pour la forme générale des cristaux, les températures de transition sont situées aux alentours de -4 °C , -9 °C et -22 °C environ [Hob74].

• Allure de l'interface en glace

L'allure de la glace a été observée sur deux dispositifs expérimentaux. Le premier est un canal rectiligne en Plexiglas, étanche, dans lequel on peut faire varier la hauteur d'eau initiale ainsi que la hauteur totale du canal. Pour les essais de visualisation de la prise en glace, ce dispositif est immergé dans un bain thermostaté présentant un volume de travail plus important que le bain à débordement du générateur d'air humide. La figure 33 présente une photographie de la glace obtenue dans le dispositif.



Figure 33 - Allure de la glace - photo

La figure 34 représente schématiquement les différentes zones observées sur la figure 33 ci-dessus.

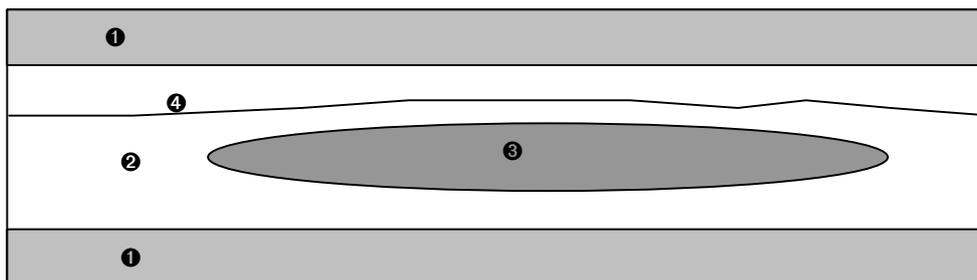


Figure 34 - Allure de la glace - schéma

❶ parois Plexiglas ❷ zone de glace blanche ❸ zone de glace vive ❹ couche d'air

L'observation de bulles au niveau du front de glace met en évidence différentes vitesses de propagation du front. Ainsi, on distingue des zones complètement transparentes, exemptes de bulles, des zones avec une forte densité de bulles de très petites dimensions et enfin des zones avec une faible densité de bulles de dimensions plus grandes. Le dispositif étant complètement immergé dans le bain maintenu à environ $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, la propagation des fronts de glace commence systématiquement par les parois latérales, quelles que soient la vitesse et la température de l'air au-dessus de l'eau et quelle que soit la hauteur de la couche d'air. L'air ayant une conductivité moins grande que les parois, il se comporte comme un isolant et empêche la formation de la glace depuis la surface d'eau.

Par contre, le phénomène de surfusion, plus ou moins prononcé, est observé dans tous les cas. L'apparition aléatoire de cassures, de bulles ou de cristaux rend les expériences non reproductibles. Un autre effet attribué à la surfusion est l'allure de la surface, qui présente des perturbations de l'ordre de un mm environ [Sch99].

Le second dispositif est la cellule même du prototype de générateur, qui n'est pas transparente ; l'observation de la glace demande donc un démontage de la cellule. Les conditions ambiantes perturbent l'observation, puisque l'échantillon de glace commence à fondre dès que la cellule est sortie du bain. De même, la vapeur d'eau contenue dans l'air ambiant se condense sur les surfaces froides de la cellule et sur la surface de glace. Ainsi, il est impossible de conclure quant à la présence initiale d'une couche de givre sur la glace ou sur les parois intérieures.

On observe sur tous les échantillons une glace homogène, grise et très friable. On ne distingue pas, contrairement aux essais préliminaires sur le canal rectiligne en Plexiglas, des zones complètement translucides et des zones à bulles. Ainsi, la géométrie du dispositif et la nature des parois influencent la structure de la glace, de sorte qu'un système conçu pour observer visuellement la formation de la glace la perturbe de manière significative.

La structure de la glace nous conduit à penser à un effet de surfusion, ce qui est confirmé par l'enregistrement de température présenté figure 37 (la sonde « entrée bas », immergée dans la glace, voit une surfusion d'environ 2,5 °C avant le plateau de congélation). Cependant, la totalité de la glace ne prend pas instantanément, comme le confirme l'allure conique de la surface de glace représentée sur la figure 35. Dans la configuration étudiée, on peut d'ores et déjà remarquer que :

- d'une part le niveau de l'interface n'est pas le même pour l'eau liquide et pour la glace,
- d'autre part le niveau de l'interface pour la glace n'est pas connu avec précision.

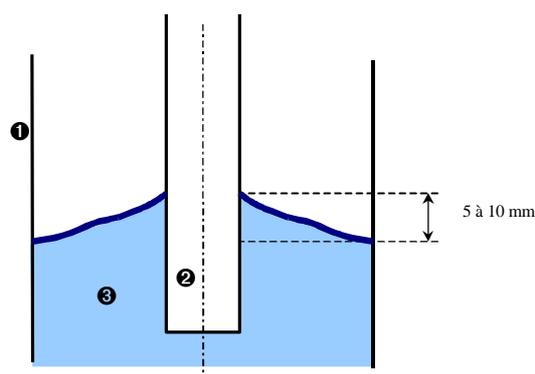


Figure 35 - Allure de la glace - vue en coupe

① paroi externe de la cellule ② doigt de gant ③ glace

L'allure de cône s'explique par une prise relativement lente, depuis la paroi extérieure vers le centre, comme représenté schématiquement sur la figure 36.

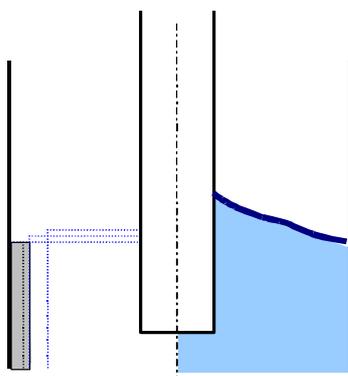


Figure 36 - Allure de la glace - formation du cône

En effet, la glace occupant un volume supérieur d'environ 10 % au volume de l'eau liquide, l'épaisseur de la couronne de glace à un instant donné est plus grande que la couronne d'eau liquide initiale de sorte que lors de la progression du front de congélation, le niveau de l'eau encore liquide est repoussé progressivement vers le haut. L'allure en cône traduit donc un refroidissement du saturateur par la paroi latérale.

L'enregistrement de la température dans la cellule avec les thermistances (le schéma de leur implantation dans le dispositif est représenté figure 47) pendant la congélation confirme ce point. En effet, la durée du plateau de chaque sonde est directement reliée à la position de la sonde, comme on le voit sur la figure 37.

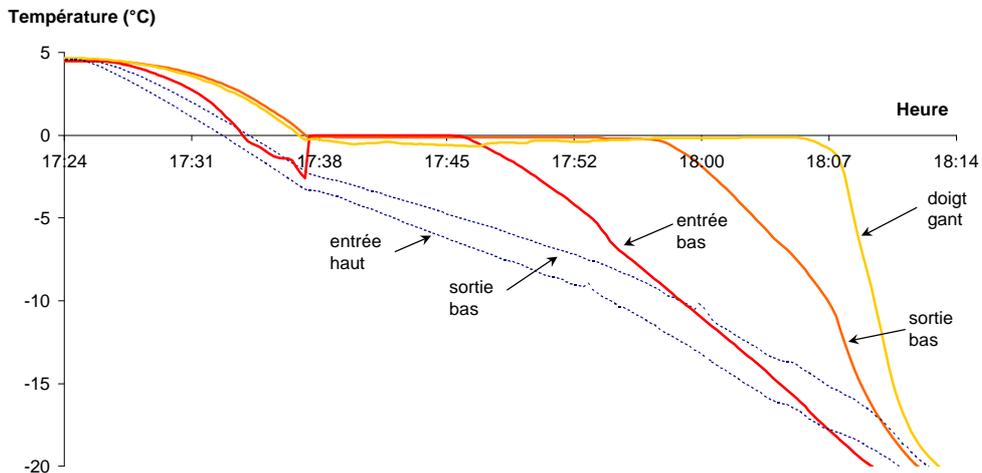


Figure 37 - Prise en glace - évolution de la température

Les sondes « entrée bas », « sortie bas » et « doigt de gant » sont immergées dans l'eau. Les sondes « entrée haut » et « sortie haut » sont dans l'air. La sonde « entrée bas » est à 25 mm de l'axe et la sonde « sortie bas » à 15 mm. Ces positions sont définies à ± 1 mm environ. La sonde « doigt de gant » est collée au doigt de gant, donc à 5 mm de l'axe environ.

Sonde	Rayon (mm)	Durée du plateau de congélation (minutes)
« Entrée bas »	25	10 (environ)
« Sortie bas »	15	20 (environ)
« Doigt de gant »	5	30 (environ)

Tableau 9 - Prise en glace

Sur le tableau 9, on constate que le plateau de congélation de la sonde « doigt de gant », la plus proche de l'axe central de la cellule, a une durée de trente minutes environ. Il faut donc une demi-heure au moins pour que la totalité de l'eau contenue dans la cellule prenne en glace.

Comme dans le cas du canal rectiligne, des irrégularités de surface se superposent à l'allure générale en cône. Cependant, cette analyse ne tient pas compte de la présence ou non de givre sur la surface de glace. En pratique, une couche de givre doit se former sur la glace lors du refroidissement de la cellule, ce que les deux dispositifs expérimentaux ne nous ont pas permis d'observer. On peut par contre estimer son épaisseur par un calcul à partir de la quantité d'eau disponible sous forme de vapeur dans le volume interne du générateur, comprenant le volume du saturateur et le volume des tubes. Ce dernier étant inconnu, on utilise le volume du saturateur seul (170 cm^3) pour une estimation de l'ordre de grandeur de l'épaisseur de givre maximale. Cette dernière est obtenue quand la totalité de la vapeur d'eau présente dans l'air à 0°C se dépose sur la couche de glace, assimilée à un disque de 60 mm de diamètre. La masse d'eau maximale est de l'ordre de 0,9 mg, ce qui correspond à une épaisseur de givre de $1,5 \mu\text{m}$ (en supposant que le givre est uniformément réparti sur la surface et en utilisant pour

la masse volumique du givre celle de la neige, $\approx 235 \text{ kg.m}^{-3}$). Ainsi, si la couche de givre n'est pas uniforme, la pression de vapeur peut être localement modifiée par effet Kelvin.

Par ailleurs, des gouttes prises en glace ont été observées sur toute la hauteur du doigt de gant au-dessus de la surface d'eau. D'après leur dureté et leur structure, ces gouttes ne sont pas du givre mais résultent de la congélation de gouttelettes liquides. Le mode de remplissage est mis en cause : l'eau est introduite au moyen d'une seringue dans l'un des deux tubes d'air (entrée ou sortie). Un remplissage trop rapide peut provoquer l'éjection de gouttelettes, dont les plus petites restent sur la paroi, les forces de gravité n'étant pas suffisantes pour les faire descendre le long du tube. Une autre cause possible est la prise en glace de gouttelettes liquides formées par condensation lors du refroidissement de la cellule.

c / Conclusion

A l'issue de cette étude de la formation de la glace et du givre, on peut conclure les points suivants :

- l'obtention d'une glace reproductible, exempte de bulles et d'impuretés, demande un mode opératoire spécifique, avec un refroidissement par la face inférieure du récipient et un brassage de l'eau liquide ; dans la cellule, le refroidissement provient essentiellement de la paroi latérale et l'eau n'est pas brassée, ce qui conduit à une glace « friable », non reproductible,
- le refroidissement s'accompagne de la formation de givre de la cellule ; dont la localisation, l'épaisseur et la structure semblent difficilement reproductibles,
- l'influence de la formation du givre ou de la glace sur l'équilibre de pression de vapeur saturante n'est pas connue ; les expérimentations nécessaires à une telle étude présentent des difficultés expérimentales importantes, liées aux difficultés d'observation de la structure de la glace d'une part et à la détermination de la pression de vapeur saturante d'autre part.

Ainsi, on peut supposer que les incertitudes plus grandes présentées par les générateurs d'air humide sur le domaine des températures inférieures à $0 \text{ }^\circ\text{C}$ sont partiellement expliquées par des phénomènes liés à la formation du givre ou de la glace. Cependant, il n'est pas possible de quantifier directement cette influence ; seule une étude approfondie des autres facteurs d'influence et une réduction de leur contribution dans le bilan des incertitudes pourront permettre d'y accéder indirectement.

L'influence de la formation de la glace ou du givre entrera dans la composante « reproductibilité » dans le bilan des incertitudes.

III.2.4 Étude de la phase gazeuse

Après l'eau liquide et la glace, nous poursuivons la description du contenu de la cellule par l'étude de la phase gazeuse, en s'intéressant plus particulièrement au mécanisme de transport de la vapeur d'eau dans l'air. En effet, l'accès à la concentration de la vapeur d'eau dans l'air n'est pas possible de manière expérimentale ; les seules mesures que l'on puisse effectuer dans la cellule sont des mesures de température. Il est donc nécessaire de comparer la dynamique du transport de la vapeur d'eau dans l'air à la dynamique des échanges thermiques dans le système de manière à relier les mesures de température à la concentration en vapeur d'eau.

En première approche, la différence de température entre le haut et le bas de la cellule est minime de sorte que l'on néglige la convection naturelle dans l'air. Dans ce cas, en l'absence d'écoulement d'air dans la cellule, le mécanisme de transport dans la phase gazeuse est la diffusion que l'on présente plus en détail ci-dessous.

a / Diffusion

Dans un mélange de fluides au repos à température uniforme, un gradient de concentration des constituants du mélange provoque un mouvement des constituants tendant à réduire les différences de concentration. En présence d'un gradient thermique, un deuxième phénomène de diffusion apparaît, connu sous le nom d'effet Soret. De la même manière que pour la convection naturelle, nous supposons que les gradients thermiques entre le haut et le bas de la cellule sont minimes et nous négligerons l'effet Soret.

La loi de Fick, que l'on peut écrire pour les concentrations ou pour les pressions partielles, décrit le mouvement des constituants d'un mélange binaire sous l'effet d'un gradient de concentration ; le flux F s'écrit sous la forme suivante :

$$d\dot{O} = -D \cdot \frac{\partial C}{\partial n} \cdot dS \quad (64.)$$

où C est la concentration, dS est une surface élémentaire, n la normale à cette surface élémentaire et D le coefficient de diffusion moléculaire, qui s'exprime en $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Le coefficient de diffusion D dépend de la pression, de la température et des constituants en présence. Dans le cas d'un mélange de deux gaz parfaits 1 et 2, au repos et à température constante, les deux coefficients D_{12} et D_{21} , caractérisant respectivement la diffusion du constituant 1 dans le constituant 2 et la diffusion du constituant 2 dans le constituant 1, sont égaux.

Le coefficient de diffusion de la vapeur d'eau dans l'air est issu de formulations semi-empiriques. Comme pour la pression de vapeur en phase pure, il existe différentes formulations du coefficient de diffusion, obtenues par différents expérimentateurs, sur des domaines de température plus ou moins larges (voir figure 38).

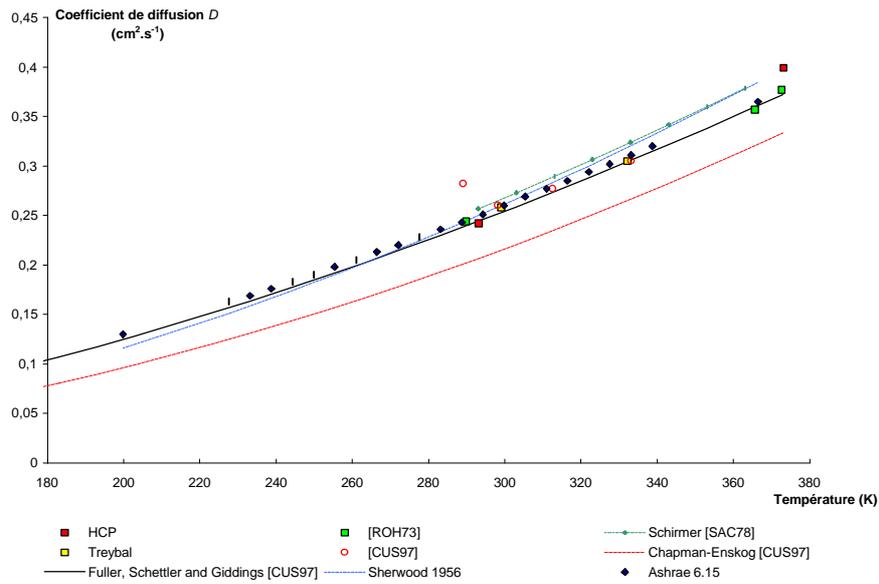


Figure 38 - Coefficient de diffusion de la vapeur d'eau dans l'air

Par la suite, nous utiliserons la relation suivante, issue de la formulation empirique de Fuller, Schettler et Giddings, valide sur le domaine de température de 173 K à 373 K, citée dans [CUS97] :

$$D = 11,76 \cdot 10^{-6} \cdot T^{1,75} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1} . \tag{65.}$$

b / Diffusion dans la cellule

A l'interface entre l'air et l'eau, la température impose la pression partielle de vapeur d'eau. Nous nous intéressons à la diffusion verticale de la vapeur d'eau depuis l'interface vers le haut de la cellule placée à 50 mm²² environ au-dessus de l'interface. En absence d'écoulement d'air, le problème est considéré comme monodimensionnel.

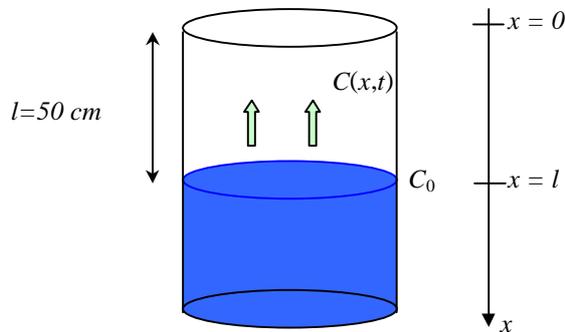


Figure 39 - Diffusion dans la cellule

(22) Cette dimension est ici choisie de manière arbitraire, inférieure à la hauteur d'eau (70 mm) mais du même ordre de grandeur.

En considérant le coefficient de diffusion constant à une température donnée, l'équation pour la concentration dans la direction x est la suivante (2^{ème} loi de Fick) :

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = D \cdot \frac{\partial C}{\partial t}. \quad (66.)$$

Pour une source plane, infiniment mince, diffusant dans les deux directions d'un milieu infini, la solution de l'équation précédente s'écrit sous la forme suivante [Cra75] :

$$C(x, t) = \frac{A}{\sqrt{t}} \cdot e^{-\frac{x^2}{4Dt}}. \quad (67.)$$

A est une constante qui dépend des conditions initiales.

Pour une source étendue, d'une épaisseur initiale finie, la solution s'obtient par superposition des solutions en couche infiniment mince, en intégrant la solution précédente sur l'épaisseur de la source. La solution obtenue se met sous la forme :

$$C(x, t) = \frac{C_0}{2} \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right). \quad (68.)$$

où C_0 est la concentration initiale en $x = 0$.

Pour un système fermé, avec une concentration constante sur la paroi opposée, la méthode de superposition s'applique également.

Dans ce cas, la condition de système fermé se traduit par un gradient nul à la paroi supérieure ($x = 0$) :

- $\frac{\partial C}{\partial x} = 0$

La condition de concentration constante à l'interface (en $x = l$) est :

- $C = C_0$

Alors, la solution est de la forme :

$$C(x, t) = C_0 \cdot \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{(2n+1)l-x}{2\sqrt{Dt}}\right) + C_0 \cdot \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{(2n+1)l+x}{2\sqrt{Dt}}\right). \quad (69.)$$

On a tracé l'évolution du rapport de concentration en fonction de l'abscisse pour différents temps, pour deux valeurs du coefficient de diffusion :

- $D = 0,1 \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ correspond à la température de $- 80 \text{ }^\circ\text{C}$, figure 40 ;
- $D = 0,2 \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ correspond à la température de $+ 20 \text{ }^\circ\text{C}$ environ, figure 41.

L'abscisse $x = 0$ correspond à la paroi supérieure de la cellule. L'abscisse $x = 0,05$ correspond à l'interface (où la température de l'interface impose la pression partielle de vapeur, donc la concentration en vapeur d'eau).

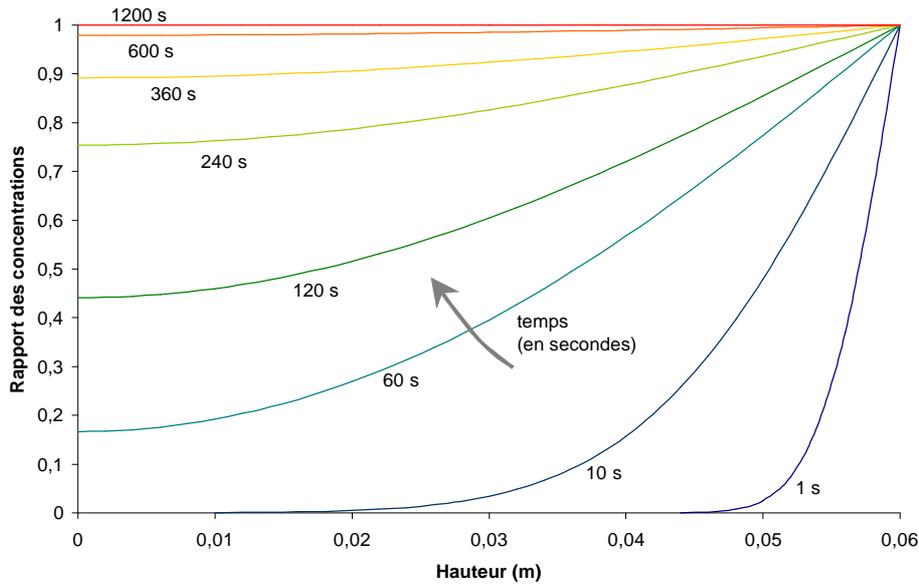


Figure 40 - Rapport de concentration C/C_0 pour $D = 0,1 \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ (q_{R} » $- 80 \text{ }^\circ\text{C}$)

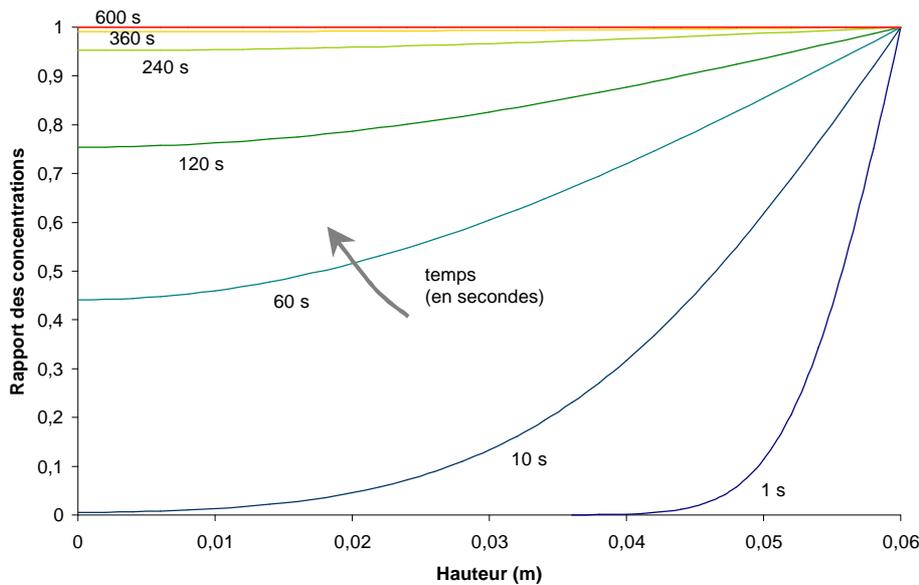


Figure 41 - Rapport de concentration C/C_0 pour $D = 0,2 \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ (q_{R} » $+ 20 \text{ }^\circ\text{C}$)

A partir des courbes obtenues, on peut estimer le temps nécessaire pour obtenir un rapport de concentration donné à l'abscisse voulue, suite à un échelon de concentration à l'interface. Par exemple pour l'abscisse $x = 0$ correspondant à la paroi supérieure de la cellule :

Rapport C/C_0 en $x = 0$	$D = 0,1 \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$	$D = 0,2 \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$
10 %	50''	25''
50 %	2' 30''	1'10''
90 %	6'	3'10''
95 %	8'	4'
99 %	12'	6'

Tableau 10 - Rapport des concentrations pour $x = 0$

Ainsi, dans les conditions les plus pénalisantes ($D = 0,1 \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$), il faut une douzaine de minutes pour que, suite à une variation de la concentration à l'interface, la concentration dans l'ensemble de la cellule soit proche à 1 % près de la nouvelle concentration imposée à l'interface.

Lors de la mise en régime de l'installation, la durée caractéristique de la diffusion de la vapeur d'eau est inférieure à la durée nécessaire à l'établissement du nouvel équilibre thermique de l'ensemble de l'installation. Elle est aussi largement inférieure à la durée nécessaire à la désorption des tubes et du même ordre de grandeur ou inférieure au temps nécessaire à la stabilisation de l'hygromètre (lors de sa mise en route ou après un tarage en mode « *standby* »). Ainsi, la diffusion est un mécanisme d'échange suffisamment rapide au vu des temps de réponse des autres phénomènes en jeu lors d'un changement de consigne.

Dans le cas du régime stabilisé, on a vu précédemment que la pseudo-période des fluctuations de température est de l'ordre de quelques secondes, donc inférieure à la durée caractéristique de la diffusion de la vapeur d'eau. La diffusion provoque donc un effet d'intégration dans le temps : la température de rosée dans la cellule est plus stable que la température imposée par le bain.

c / Changements de consigne

Lors des changements de consigne, il y a évaporation ou condensation. Si la température de consigne est approchée par valeurs croissantes, le phénomène majoritaire est l'évaporation. Si la température de consigne est approchée par valeurs décroissantes, la condensation est majoritaire. Enfin, à l'équilibre, les deux mécanismes sont équilibrés. Sur les générateurs existants, la différence de température entre les deux phénomènes est supposée inférieure à $0,01^\circ\text{C}$ [Act98]. Cependant, pour un même générateur, on observe des écarts selon le mode prépondérant de transfert de masse et les différents auteurs privilégient un mode ou l'autre en fonction des caractéristiques de leur installation. Sur le générateur à deux températures du CETIAT, le mode usuel est d'approcher la température de consigne par valeurs croissantes depuis la température la plus basse. La montée en température est nécessairement précédée d'une descente depuis la température ambiante, de sorte qu'il y a condensation dans cette première phase puis évaporation lors de la remontée.

Nous avons vu que les échanges entre le bain et la cellule sont prépondérants au niveau de la paroi verticale. Lors de la mise en régime depuis la température ambiante vers une température inférieure, il existe donc un risque que la température de la paroi soit inférieure à la température de l'interface entre

l'air et l'eau, conduisant à une condensation parasite à la paroi. Pour estimer les risques de condensation parasite, nous devons revenir à l'étude des échanges thermiques entre la cellule et le bain thermostaté.

d / Conclusion

En l'absence d'écoulement d'air dans la cellule, le mécanisme de transport de la vapeur d'eau dans l'air est la diffusion. La résolution de l'équation de Fick appliquée au cas de la cellule du générateur d'air humide permet de comparer la dynamique de ce mécanisme à la dynamique du bain thermostaté. On en déduit que la diffusion est un mécanisme d'échange

- suffisamment rapide au regard des temps de mise en régime du générateur ;
- plus lent que les fluctuations de température imposées par le bain.

Ainsi, on peut considérer qu'aux échelles de temps qui nous intéressent, la concentration de la vapeur d'eau dans l'air est homogène dans la cellule et qu'il n'est pas nécessaire de chercher à favoriser le mécanisme de transport de la vapeur d'eau dans l'air. Il convient par contre d'affiner la connaissance des échanges thermiques entre la cellule et le bain de manière à estimer le risque de condensation, notamment lors de changements de consigne.

III.2.5 Échanges entre la cellule et le bain

Lors de la mise en régime, l'évolution de température du bain en fonction du temps dépend de la puissance de refroidissement ou de chauffage du bain, mais également du volume de liquide et de la charge thermique. Dans notre cas, les vitesses de montée et de descente du bain en charge varient autour d'une valeur moyenne de $0,01 \text{ } ^\circ\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$, avec un léger « *overshoot* » avant stabilisation à la température de consigne (figure 42).

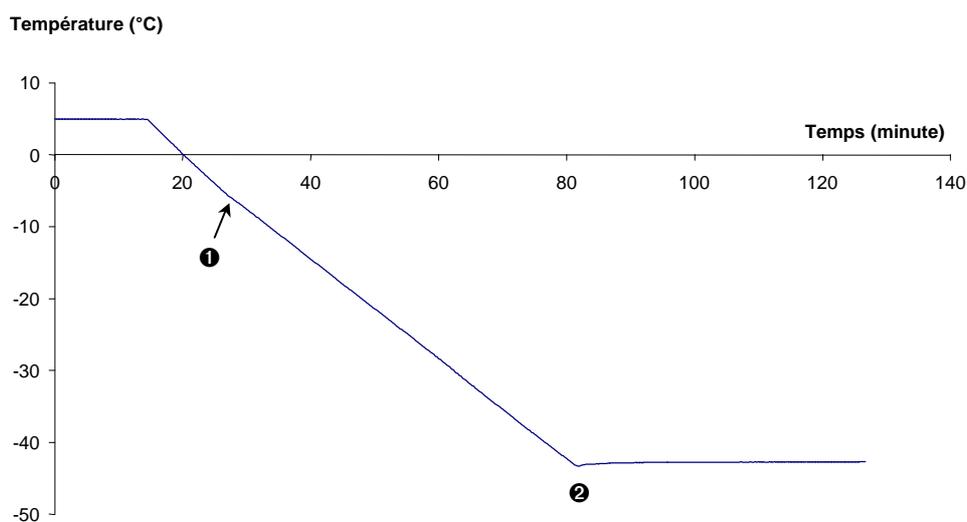


Figure 42 - Evolution de la température du bain lors d'un échelon de consigne de + 5 °C à - 40 °C

- ❶ rupture de pente lors de la prise en glace (retard dû au phénomène de surfusion)
- ❷ dépassement de la température de consigne (*overshoot*)

Pour la cellule contenant la quantité d'eau définie précédemment, on observe une rupture de pente de la vitesse de descente du bain lors de la prise en glace (voir la figure 42), en raison de la différence de chaleur spécifique entre l'eau liquide et la glace ($\approx 4220 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour l'eau liquide ; $\approx 2120 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour la glace [LH64]). Ainsi, le comportement du bain dépend fortement de la charge thermique et il est nécessaire d'estimer les échanges à l'intérieur de la cellule pour les comparer aux échanges entre la cellule et le bain.

Nous cherchons à évaluer l'importance de l'évaporation ou de la condensation dans les échanges thermiques. La loi de Stefan permet d'estimer le débit massique \dot{m}_v , d'évaporation ou de condensation quand la pression partielle de vapeur à une hauteur l au-dessus de l'interface est différente de la pression de vapeur à l'interface [Sac82] :

$$\dot{m}_v = \frac{D}{l} \cdot p \cdot \ln\left(\frac{p - e_0}{p - e'(T)}\right) S \quad (70.)$$

Le débit massique d'évaporation, estimé par la relation précédente, augmente avec la température. Lors de la mise en régime, la vitesse moyenne de montée ou de descente du bain est d'environ $0,01^\circ\text{C}.\text{s}^{-1}$ (figure 42). On considère le cas d'une montée en température, en se plaçant aux environs de $+ 20^\circ\text{C}$. Le débit massique calculé par l'équation (70) est alors de $1,6.10^{-8} \text{ g.s}^{-1}$; en multipliant par la chaleur latente de vaporisation, la puissance obtenue est d'environ $0,04 \text{ mW}$. Ce même calcul, réalisé sur l'ensemble du domaine de température, montre que la puissance diminue très fortement quand la température diminue (figure 43).

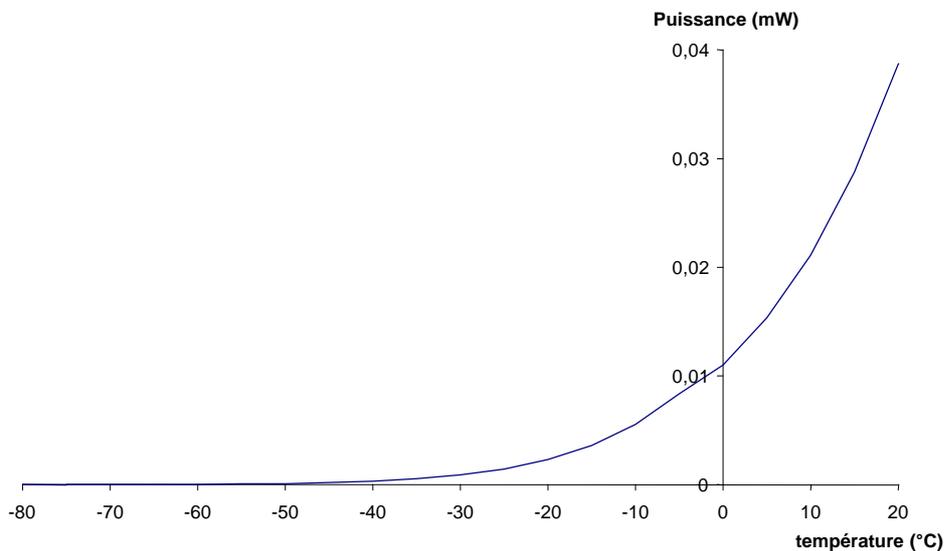


Figure 43 - Puissance liée au changement de phase (évaporation / condensation) dans la cellule

La puissance mise en jeu par le changement de phase à l'interface peut être comparée à la puissance fournie par le bain, qui peut être elle-même grossièrement estimée par la durée nécessaire à la prise en glace de la quantité d'eau liquide initiale. Il faut en effet une demi-heure environ pour que le volume d'eau liquide (environ 150 cm^3) prenne entièrement en glace, soit une puissance de l'ordre de 30 W .

Ce calcul, qui ne tient pas compte du refroidissement d'une partie de la glace pendant la prise en glace, montre que, sur le domaine de température de $- 80\text{ °C}$ à $+ 15\text{ °C}$, les échanges entre le bain thermostaté et la cellule sont prépondérants devant l'énergie mise en jeu par le changement de phase à l'interface.

En l'absence d'écoulement d'air, la distribution de température dans la cellule est donc essentiellement dépendante de la température imposée par le bain thermostaté ; les échanges dus à l'évaporation ou la condensation peuvent être considérés comme quasiment négligeables.

III.2.6 Conclusion

L'étude de la cellule sans écoulement d'air fait apparaître des écarts entre la cellule idéale et le dispositif expérimental. En premier lieu, la quantité d'eau liquide introduite dans la cellule est imposée par les échanges thermiques entre la cellule et le thermomètre de référence. La position de l'interface entre l'air et l'eau ou la glace n'est pas la même et elle n'est pas parfaitement horizontale dans le cas de la glace. Par ailleurs, les échanges thermiques entre le bain et la cellule ne sont pas uniformes, ils ont une influence sur la structure de la glace et conduisent à une incertitude sur la localisation du « point froid ».

La comparaison de la dynamique de la diffusion et des variations de température imposées par le bain conduit à estimer que la concentration de vapeur d'eau dans l'air est homogène dans la cellule, en régime transitoire comme en régime stabilisé. La comparaison des puissances mises en jeu par les échanges thermiques et le transfert de masse conduit quant à elle à estimer que la distribution des températures dans la cellule est essentiellement due aux échanges entre la cellule et le bain.

Cette cellule sans écoulement d'air constitue l'état de référence, dans lequel on peut estimer que la température mesurée par le thermomètre de référence est la meilleure approximation de la température de rosée. Il est maintenant nécessaire d'étudier l'influence du raccordement de la cellule à un hygromètre à condensation par un circuit de prélèvement d'air.

III.3 Étude de la cellule avec écoulement d'air

La cellule étudiée précédemment doit maintenant être raccordée à un hygromètre. Pour simplifier les raccordements, nous choisissons d'utiliser un seul diamètre de tube pour l'ensemble du circuit, comprenant le circuit externe (hors du bain thermostaté) et les tubes d'entrée et de sortie d'air (entre la cellule et le circuit externe). Le tube doit être en acier inoxydable électropoli intérieurement, pour limiter le phénomène d'adsorption ; le tube choisi est un tube standard de diamètre extérieur 6,35 mm et de diamètre intérieur 4 mm. Le circuit extérieur comprend le circulateur d'air, un débitmètre et trois entrées/sorties, équipées de vannes de réglage et de vannes d'arrêt, destinées au raccordement des hygromètres en étalonnage. Cette partie du circuit est directement inspirée des générateurs d'air humide du CETIAT, elle n'est pas détaillée ici et nous focalisons l'étude sur la partie immergée dans le bain, comprenant le tube d'entrée d'air, le tube de sortie d'air et la cellule. Le principe de générateur retenu est le générateur à recirculation totale ; le circuit est donc un circuit fermé.

Nous cherchons à estimer l'influence de l'écoulement d'air dans la cellule par rapport au cas de référence traité précédemment (sans écoulement).

On s'intéresse plus particulièrement à l'influence des pertes de charge (par analogie avec le générateur à deux pressions), à l'allure de l'interface et à la distribution des températures dans la cellule.

III.3.1 Régime d'écoulement

En premier lieu, nous nous intéressons au régime d'écoulement dans les tubes d'entrée et de sortie d'air et dans la cellule.

a / Écoulement dans les tubes

Le prélèvement d'air destiné à l'alimentation des hygromètres en étalonnage impose un débit d'air minimal de 40 l.h^{-1} , pour un hygromètre, ou de 80 l.h^{-1} environ, pour deux hygromètres. Nous retenons la valeur nominale de 100 l.h^{-1} pour mener les calculs. L'écoulement dans le tube est caractérisé par le nombre de Reynolds, dont la valeur maximale est $Re \gg 1200$, obtenue à la température de $-80 \text{ }^\circ\text{C}$ (la vitesse d'air est d'environ $2,2 \text{ m.s}^{-1}$). Pour un écoulement en tube cylindrique, la transition entre le régime d'écoulement laminaire et le régime d'écoulement turbulent correspond à une valeur du nombre de Reynolds de 2000 environ. L'écoulement dans le tube est donc laminaire sur tout le domaine de température.

b / Écoulement dans la cellule

La cellule est un cylindre vertical de 60 mm de diamètre et de 50 mm de hauteur, dans lequel l'air arrive et repart par la paroi supérieure. Dans cette configuration, il est difficile de qualifier l'écoulement d'air. Sur le générateur d'air humide du CETIAT, une paroi interne contraint l'air à suivre un trajet en forme de spirale à l'intérieur du saturateur pour augmenter les échanges entre l'air et l'eau par une longueur d'échange importante et une vitesse d'air plus grande⁽²³⁾.

• Régime d'écoulement dans la cellule

Dans la cellule du prototype, une paroi interne cylindrique est insérée de manière à contraindre l'air à suivre un trajet défini représenté sur la figure 44, dans la spire externe puis de part et d'autre du doigt de gant dans la spire interne. Cette paroi est amovible de manière à étudier l'influence de la géométrie de l'écoulement d'air sur les échanges dans la cellule.

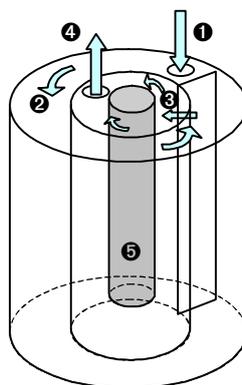


Figure 44 - Ecoulement dans la cellule

① arrivée d'air ② circulation dans la spire externe ③ passage dans la spire interne ④ sortie d'air ⑤ doigt de gant

(23) Voir le paragraphe I.4.4 page 51.

Le canal vu par l'écoulement d'air dans la cellule est de dimensions supérieures au tube d'entrée d'air, l'écoulement y est donc laminaire également (à débit constant).

• **Influence de l'écoulement sur la concentration de la vapeur d'eau dans l'air**

Dans la cellule de référence, sans écoulement, le mécanisme de transport de la vapeur d'eau est la diffusion, que nous avons étudiée suivant un axe vertical. Dans la cellule soumise au prélèvement d'air, l'écoulement est laminaire et essentiellement horizontal, de sorte que les résultats obtenus pour la diffusion verticale de vapeur d'eau restent globalement inchangés.

III.3.2 Pertes de charge

La pression partielle de vapeur d'eau, donc la température de rosée, varie avec la pression totale ; c'est le principe du générateur à deux pressions. Dans un générateur à recirculation totale, la pression dans le saturateur est nécessairement supérieure à la pression dans la tête de mesure de l'instrument, en raison des pertes de charges de l'écoulement. Il est donc nécessaire de quantifier les pertes de charge et d'estimer leur influence sur la pression partielle de vapeur.

a / Estimation des pertes de charge

On distingue les pertes de charge régulières des pertes de charge singulières. Les premières sont les pertes de charge associées au frottement pariétal dans les longueurs droites du circuit et dépendent de la longueur des éléments. Les secondes sont dues à la dissipation d'énergie cinétique dans les tourbillons engendrés par le décollement de l'écoulement dans les singularités telles que vannes, coudes, élargissements ou rétrécissements.

En connaissant le régime d'écoulement et la configuration du circuit, on peut estimer les pertes de charge entre deux points ; réciproquement, on peut déterminer la longueur droite et les singularités admissibles pour une perte de charge donnée.

Ainsi, avec le débit nominal de 100 l.h⁻¹ et des tubes de diamètre interne 4 mm, la perte de charge régulière pour une longueur de 1 m est de 80 Pa à + 15 °C et de 60 Pa à - 80 °C [Tai98].

b / Influence des pertes de charge

Pour quantifier l'influence des pertes de charge, on utilise l'équation suivante, reliant la pression de vapeur partielle dans la chambre d'essai à la pression partielle dans le saturateur en fonction du rapport des pressions :

$$e'_w(T_c) = \frac{p_c}{p_s} \cdot e'_w(T_s) \tag{71.}$$

En supposant les pressions p_c et p_s proches l'une de l'autre, on néglige le facteur d'augmentation :

$$e_w(T_c) = \frac{p_c}{p_s} \cdot e_w(T_s) \tag{72.}$$

La pression dans la chambre est $p_c = p_s + \Delta p$, où Δp représente la perte de charge. En combinant la relation précédente et en faisant l'approximation $p_s \approx p_c \approx p$ au dénominateur, on obtient :

$$e_w(T_c) = \left(1 + \frac{\Delta p}{p}\right) \cdot e_w(T_s) \quad (73.)$$

d'où :

$$\Delta e = e_w(T_c) - e_w(T_s) = \frac{\Delta p}{p} \cdot e_w(T_s) \quad (74.)$$

A partir de cette équation et de la relation liant la température de rosée à la pression de vapeur, on peut calculer l'écart sur la température de rosée en fonction de la perte de charge et de la température de rosée. Inversement, on peut calculer la perte de charge admissible pour un écart de température de rosée donné. La figure 45 représente la valeur de la perte de charge entraînant un écart de température de rosée de 0,1 ; 0,05 ; 0,02 ; 0,01 et 0,005 °C entre la température de rosée dans la chambre d'essai (ou tête de mesure de l'hygromètre) et la température de rosée dans le saturateur.

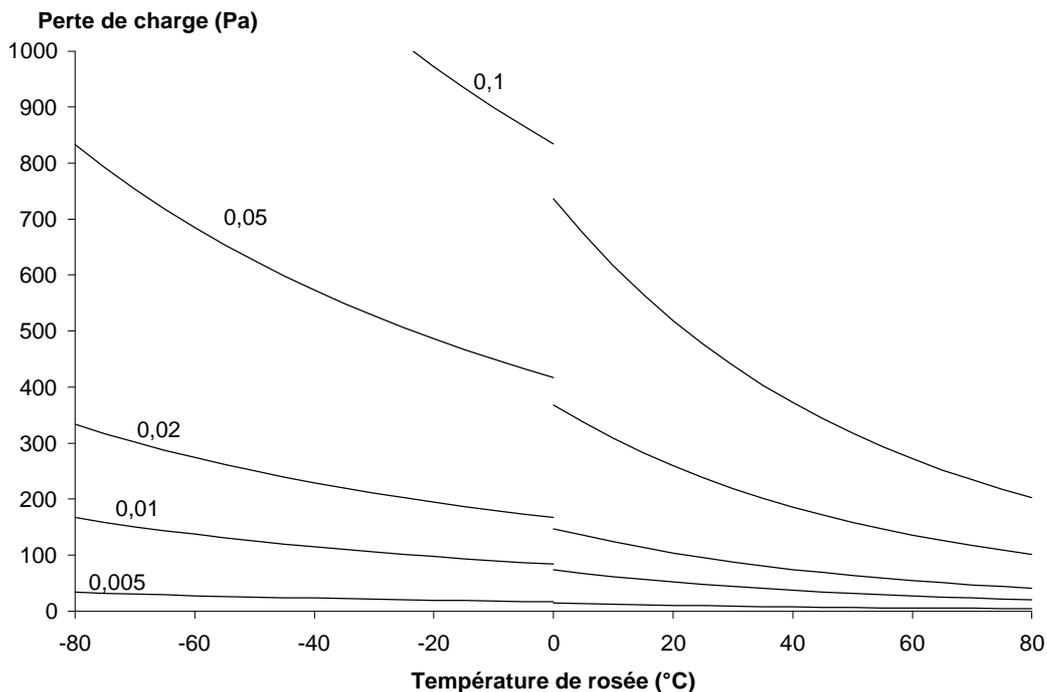


Figure 45 - Perte de charge et écart de température de rosée

(calculs réalisés à la pression atmosphérique)

La discontinuité à 0 °C est due à l'utilisation, dans le calcul de la perte de charge, de la relation de pression de vapeur saturante au-dessus de la glace pour les températures inférieures à 0 °C et de la relation de pression de vapeur saturante au-dessus de l'eau liquide pour les températures supérieures à 0 °C.

L'influence des pertes de charge augmente avec la température de rosée. Ainsi, pour un écart admissible de 0,01 °C, la perte de charge doit être inférieure à 160 Pa à -80 °C et inférieure à 80 Pa à 0 °C.

L'ordre de grandeur estimé des pertes de charge régulières est de 60 à 80 Pa. Elles conduisent donc à une erreur sur la température de rosée d'environ 5 mK à - 80 °C et d'environ 15 mK à 0 °C. Aux pertes de charge régulières, il convient d'ajouter les pertes de charge singulières, ce qui augmente encore l'erreur sur la température de rosée. L'erreur commise sur la température de rosée peut donc être estimée à 10 mK au minimum, dans le meilleur des cas ; cette valeur est trop grande pour être introduite comme une composante dans les incertitudes et il est nécessaire d'effectuer une correction et d'estimer l'incertitude associée à cette correction.

En mesurant la différence de pression entre le saturateur et la tête de l'hygromètre, la relation (73) permet d'effectuer une correction sur la pression de vapeur, donc sur la température de rosée. Cette correction est donc connue, relativement simple à appliquer et ne nécessite pas d'investigations complémentaires. Dans le cadre de ce travail, nous avons voulu éviter les contraintes expérimentales supplémentaires imposées par la mise en place du dispositif de mesure de pression sur le prototype. Les mesures de pression ne sont donc pas réalisées sur le prototype, elles devront être mises en œuvre sur le générateur d'air humide dans sa configuration définitive.

c / Influence des variations de la pression atmosphérique

D'après la relation (73), l'écart de pression de vapeur en fonction des pertes de charge dépend de la pression p , qui dépend elle-même des fluctuations de la pression atmosphérique. Cependant, les variations de pression atmosphérique pendant la durée d'un point d'étalonnage (quelques minutes) sont généralement faibles devant les autres paramètres et seront donc négligées. De même, l'influence des variations de la pression atmosphérique sur le facteur d'augmentation f sera considérée comme négligeable.

III.3.3 Allure de l'interface

Nous avons vu qu'en l'absence d'écoulement d'air, l'interface entre l'air et l'eau liquide ou la glace peut être considérée comme plane, avec pour le cas de la glace des irrégularités de la surface dues à la prise en glace. L'étude est poursuivie dans le cas de la cellule soumise à l'écoulement d'air.

a / Cas de l'eau liquide

L'écoulement d'air sur la surface de l'eau liquide peut entraîner des perturbations de la surface (vaguelettes), voire l'arrachement de gouttelettes pour les vitesses d'air importantes [Cet77, Wex52]. La formation de vagues ou de vaguelettes par un écoulement d'air est très peu étudiée en géométrie confinée et le mécanisme de formation fait appel à des théories complexes. Notamment, il n'existe pas de relation simple entre la vitesse de l'écoulement et la taille des perturbations observées. La vitesse minimale pour l'apparition de vagues semble être aux environs de 1 m.s^{-1} et un calcul théorique permet de prévoir l'apparition de rides (vagues de petites dimensions, dont le mécanisme de formation est dominé par la tension superficielle) pour une vitesse d'écoulement de $0,23 \text{ m.s}^{-1}$. Les échanges de chaleur ou de masse sont augmentés par les vagues, en raison de l'augmentation de la surface d'échange d'une part et par d'autres mécanismes plus complexes d'autre part [Sch99].

Une campagne de mesure a été réalisée pour estimer les perturbations de la surface d'eau liquide par l'écoulement d'air. Le dispositif expérimental est le canal rectiligne utilisé pour la visualisation de la prise en glace (voir paragraphe III.2.3 page 94). Il est équipé de couples thermoélectriques et branché

sur un circuit comprenant un circulateur de gaz (débit de 50 à 250 l.h⁻¹), un rotamètre et un hygromètre à condensation. Ce « saturateur » est plongé dans un bain thermostaté pour des essais en température.

Des essais ont été menés pour différentes valeurs des paramètres d'influence, en suivant un plan d'expériences factoriel. Les paramètres d'influence supposés sont la vitesse de l'air, l'orientation du jet d'air par rapport à la surface de l'eau, le rapport des hauteurs de l'air et de l'eau dans le canal, la hauteur totale du canal. Deux niveaux de vitesse d'air sont choisis : 0,085 m.s⁻¹ et 0,15 m.s⁻¹, valeurs qui encadrent les valeurs de vitesse dans le saturateur. L'arrivée de l'écoulement d'air est soit perpendiculaire, soit parallèle à la surface de l'eau. Le rapport hauteur d'eau / hauteur d'air prend les valeurs 0,5 et 1 pour une hauteur totale du canal de 40 et 60 mm. Un cinquième facteur est la température, fixée à deux niveaux : + 5 °C et + 23°C. Le plan factoriel complet, comprenant cinq facteurs à deux niveaux soit 2⁵ = 32 expériences, a été réalisé.

L'allure de la surface libre est observée visuellement (l'utilisation d'un appareil photographique, seul ou couplé à un stroboscope, s'étant révélée inefficace). L'amplitude maximale des vaguelettes, inférieure à 1 mm, est obtenue dans les conditions suivantes :

- vitesse d'air maximale,
- arrivée d'air perpendiculaire à la surface d'eau,
- hauteur de canal et rapport des hauteurs d'air et d'eau tels que la hauteur d'air est minimale.

Cependant, la faible amplitude de la réponse et les incertitudes expérimentales relativement grandes ne permettent pas de conclure de manière quantitative sur l'influence des facteurs étudiés, ni sur les interactions entre les paramètres. Aux vitesses considérées, dans la géométrie du dispositif, aucune gouttelette n'a été observée.

Les mesures de température et de température de rosée en entrée et en sortie du saturateur, pour deux niveaux de la température du bain thermostaté, montrent une variation minimale des échanges thermiques, mais n'ont pas permis de conclure quant à l'influence directe des différents paramètres.

Nous considérerons que l'eau dans la cellule présente une surface plane, supposant ainsi négligeable l'effet Kelvin (voir le paragraphe III.2.3, page 91).

b / Cas de la glace

Le dispositif expérimental décrit précédemment a été utilisé pour étudier l'influence de l'écoulement d'air sur la surface de glace. Au vu des résultats en eau liquide, l'étude a porté essentiellement sur les facteurs d'influence principaux, dont la vitesse d'air et l'orientation de l'écoulement. Aucun arrachage de cristaux de givre n'a été observé, ni de modification dans le temps de l'allure générale de la glace. Par contre, l'obstruction des canalisations par le givre a été observée à plusieurs reprises.

Les observations menées sur la cellule cylindrique ont mis en évidence un léger creux de la surface de glace à l'aplomb de l'entrée d'air, tandis qu'un léger monticule est visible à l'aplomb de la sortie. Cependant, ces accidents de la surface sont à peine marqués et restent inférieurs à la « dénivellation » due à la prise en glace (voir le paragraphe III.2.3, page 95).

Ainsi, dans le cas de l'eau liquide comme dans celui de la glace, on peut considérer que l'allure de l'interface est plane. Comme dans le cas de la cellule sans écoulement, l'étude doit prendre en compte la possibilité d'une condensation depuis la phase gazeuse, donc s'intéresser à la distribution de la température dans la cellule et dans le circuit.

III.3.4 Distribution de la température dans la cellule

Par définition de la température de rosée, il y a condensation en tout point où la température est inférieure à la température de rosée. Il est donc impératif que tous les éléments du circuit soient à une température supérieure à la température de rosée. Pour les températures de rosée inférieures à la température ambiante, le circuit et l'hygromètre sont à température ambiante. Par contre, pour les températures de rosée égales ou supérieures à la température ambiante, il est indispensable de chauffer le circuit. Pour cela, on utilise soit une hotte chauffante qui recouvre l'intégralité du circuit, soit des résistances électriques bobinées autour des tubes. L'écart de température entre la cellule et la partie externe du circuit dépend donc de la valeur de température de rosée désirée. L'écart est de quelques degrés pour les températures de rosée supérieures à la température ambiante, mais il atteint 100 °C environ pour la température de rosée de - 80 °C.

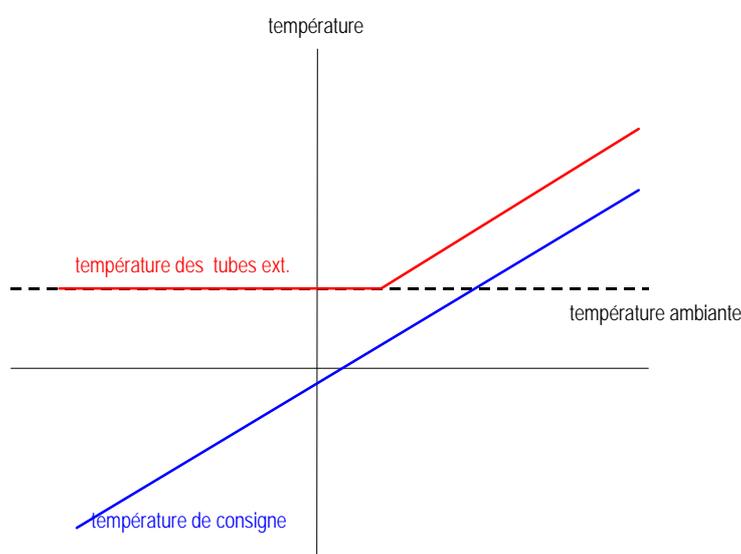


Figure 46 - Écart de température entre la cellule de saturation et le circuit externe

Dans notre étude, nous nous limitons au domaine de - 80 °C à + 20 °C environ, donc sur le domaine où l'écart de température entre l'entrée et la sortie du pré-échangeur dépend linéairement de la température de consigne.

L'air en provenance du circuit externe est conditionné à la température du bain par un pré-échangeur, tube enroulé en serpentin dans le volume de travail au-dessus de la cellule. La température de l'air en entrée de la cellule dépend donc du pré-échangeur.

On rappelle sur la figure 47 la disposition de la cellule et du pré-échangeur, ainsi que l'implantation des thermistances dans la cellule et dans le volume de travail du bain thermostaté.

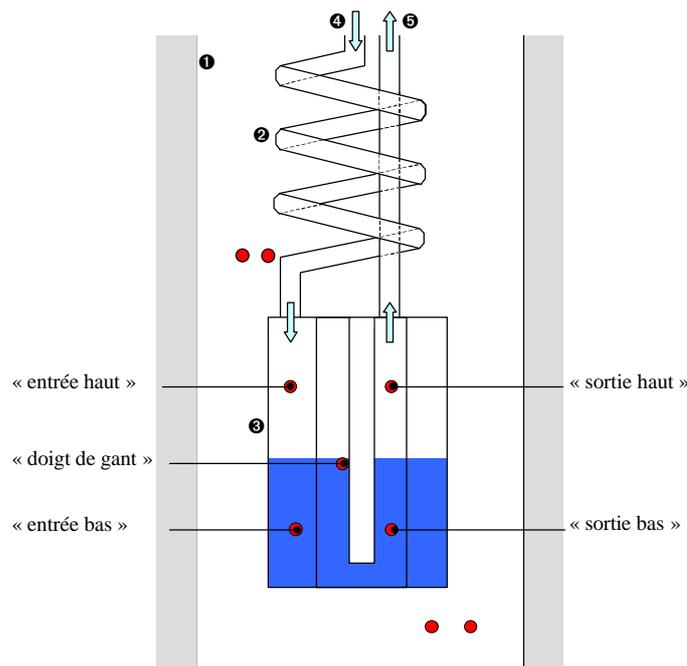


Figure 47 - Pré-échangeur, cellule et implantation des thermistances dans le volume de travail
 ❶ volume de travail du bain thermostaté ❷ pré-échangeur ❸ cellule ❹ arrivée d'air ❺ sortie d'air
 ● thermistances

a / Pré-échangeur

En négligeant l'effet du rayonnement, les échanges de chaleur dans le tube sont dus à la conduction et à la convection. L'importance de la conduction axiale par rapport au transport convectif est mesurée par le nombre de Peclet Pe , qui est le produit du nombre de Reynolds Re et du nombre de Prandtl Pr (ce dernier caractérise la diffusivité de matière par rapport à la diffusivité thermique) : $Pe = Re.Pr$. Pour une valeur du nombre de Peclet supérieure à 100, la conduction axiale est négligeable devant la convection. Pour l'air, le nombre de Prandtl varie très peu avec la température, de 0,725 (à - 80 °C) à 0,708 (à + 80 °C) ; nous en prendrons donc une valeur moyenne. Avec cette valeur, la condition $Pe > 100$ implique $Re > 140$ environ. Sur le domaine de température, la valeur minimale du Reynolds est environ 400, compte tenu du diamètre du tube et de la vitesse de l'écoulement. La conduction axiale est donc négligeable devant les échanges convectifs.

Aussi, en considérant que la température de surface est imposée et constante, nous sommes dans le cas du problème de Graetz. Ce dernier a établi qu'au-delà de la longueur d'établissement du régime thermique, le nombre de Nusselt (qui compare les échanges convectifs aux échanges par conduction) est constant : $Nu = 3,658$ [Roh73]. Le nombre de Nusselt permet de calculer le coefficient d'échange pour la convection interne dans le tube en exprimant le coefficient d'échange h à partir de la relation suivante :

$$Nu = \frac{h \cdot d}{\dot{e}} \quad (75.)$$

où I est la conductivité de l'air et d est le diamètre du tube.

Le diamètre d est fixé et le nombre Nu est constant ; le coefficient d'échange dépend donc uniquement de la conductivité de l'air, qui varie de 0,018 à 0,03 $W.m^{-1}.K^{-1}$ entre - 80 °C et + 80 °C. Le coefficient d'échange interne est donc compris entre 17 et 27 $W.m^{-2}.K^{-1}$.

En faisant l'hypothèse d'une température de paroi imposée, les échanges de chaleur par convection dans le tube sont caractérisés par le coefficient d'échange que l'on vient de déterminer. En première approximation, le bain est un milieu homogène en température, analogue à un évaporateur ou un condenseur parfait. La température du fluide dans le tube converge exponentiellement vers la température de paroi suivant l'expression suivante [Tai98] :

$$\frac{T_m - T_p}{T_0 - T_p} = e^{\left(-\frac{Phx}{mCp}\right)} \quad (76.)$$

où T_0 est la température d'entrée, T_m la température de mélange, T_p la température de paroi imposée par le bain et P le périmètre d'échange.

Pour une longueur donnée de tube, l'écart entre la température de l'air et la température de paroi dépend de la température de paroi, ou température de consigne du bain. Si le pré-échangeur a une longueur fixe, l'écart de température en entrée de cellule n'est pas constant sur tout le domaine. Pour que cet écart soit constant, il est possible de jouer sur la longueur d'échange, en immergeant plus ou moins le tube. On peut également jouer sur le débit, en gardant la valeur nominale pour les basses températures et un débit supérieur au-dessus.

La figure 48 représente l'écart de température $T_m - T_0$ pour une longueur de pré-échangeur de 1 m.

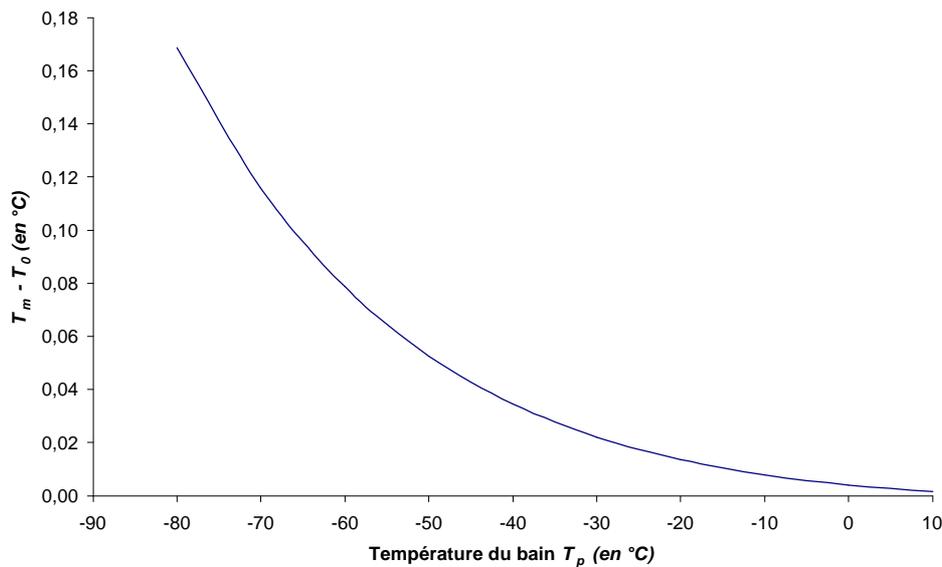


Figure 48 - Écart $T_m - T_0$ en fonction de la température de consigne

b / Condensation parasite dans le pré-échangeur

En fonctionnement, le bain présente des fluctuations temporelles et spatiales de température, jusqu'à 0,02 °C environ. Le milieu n'est donc pas à température homogène. Cependant, l'épaisseur de paroi amortit ces variations. Si les échanges convectifs sont importants devant la conductance de la paroi, on peut considérer que la paroi est à température uniforme. Dans le cas contraire, la distribution des températures dans la paroi suit la loi de Fourier sur la conduction dans un solide. L'épaisseur thermique des parois dépend du matériau et des conditions thermiques environnantes, caractérisés par le nombre de Biot Bi :

$$Bi = \frac{h \cdot \tilde{a}}{\tilde{e}} \quad (77.)$$

où d est l'épaisseur de la paroi et h est le coefficient d'échange externe et I la conductivité du matériau. On considère que pour un nombre de Biot $Bi < 0,1$, la paroi est « fine » au sens thermique, c'est-à-dire qu'il n'y a pas de gradient de température dans la paroi. Dans notre cas, l'épaisseur de la paroi est 1,1 mm environ. La conductivité de la paroi est celle de l'inox, égale à 15 W.m⁻¹.K⁻¹. Avec ces valeurs, la condition de paroi fine est valide si le coefficient d'échange extérieur est inférieur à 1400 W.m⁻².K⁻¹. Cette valeur du coefficient d'échange donne un nombre de Nusselt pour l'éthanol de l'ordre de 50. La relation pour estimer le nombre de Nusselt dans le cas d'un cylindre perpendiculaire à l'écoulement est la suivante [Tai98] :

$$Nu_D = \frac{hD}{\tilde{e}} = C \cdot Re_D^n \quad (78.)$$

C et n sont des paramètres donnés en fonction du nombre de Reynolds. Pour obtenir un nombre de Nusselt de l'ordre de 50, il faudrait une vitesse du liquide dans le bain supérieure à 100 m.s⁻¹, valeur incompatible avec le dispositif expérimental. On en conclut que l'épaisseur de paroi est fine au sens thermique, les variations de température du bain seront donc ressenties immédiatement sur la paroi interne du tube.

Ainsi, si la température en fin de pré-échangeur passe momentanément sous la température de rosée, il y a risque de condensation dans le pré-échangeur, avec risque d'obstruction de l'écoulement de l'air par givrage.

Or, nous avons vu qu'il y a un retard de la température de la cellule lors de la prise en glace, puisque le doigt de gant central est encore dans le palier de congélation, à 0 °C, alors que le bain est à une température de -25 °C environ. La cellule est donc provisoirement à une température supérieure à celle du bain, donc à celle du pré-échangeur. En d'autres termes, le pré-échangeur est plus froid que la cellule ; il est provisoirement le point le plus froid du générateur et il y a donc nécessairement formation de givre dans le pré-échangeur lors de la mise en température.

L'enregistrement de la température de rosée du générateur lors de la descente en température est représenté sur la figure 49.

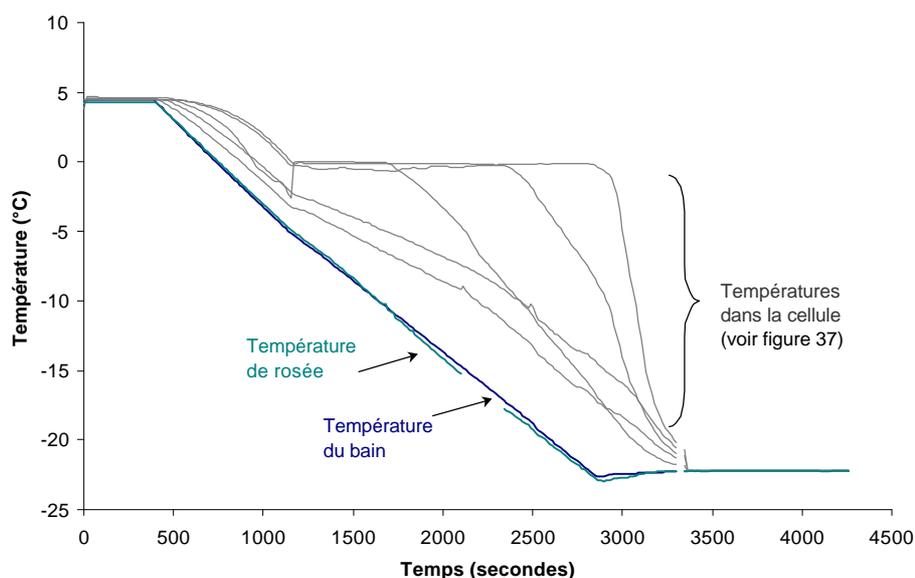


Figure 49 - Température de rosée et température dans la cellule

La température du bain et la température de rosée sont représentées en trait épais tandis que les températures dans la cellule sont figurées par des traits fins. On observe que la température de rosée est directement imposée par la température du bain et non par la température dans la cellule (l'écart est suffisant pour ne pas avoir à tenir compte de la correction d'étalonnage de l'hygromètre).

Ainsi, il y a nécessairement formation de givre dans le pré-échangeur lors de la mise en régime à une température inférieure à 0 °C.

En régime stabilisé par contre, le givre formé sur la paroi interne du pré-échangeur se déplace progressivement vers le point froid du système. Cependant, on a vu précédemment que les variations de température dans le volume de travail et les échanges entre le bain et la cellule conduisent à une incertitude sur la zone la plus froide, de sorte qu'il est impossible de connaître la durée est nécessaire à la disparition du givre dans le pré-échangeur. On peut même penser que le givre recouvre intégralement la paroi interne de la cellule et une partie des tubes d'entrée et de sortie d'air. Ce phénomène de givrage est dû à la masse thermique de la cellule, plus importante que celle du pré-échangeur.

Dans notre cas, la formation de givre lors de la descente en température doit être évitée. D'une manière générale, il est possible d'agir sur le mode opératoire ou sur le dispositif. En effet, l'écart de température le plus important entre les tubes et la cellule est dû à la congélation de l'eau liquide contenue dans la cellule. Par ailleurs, nous avons vu que l'obtention d'une glace reproductible demande de fabriquer la glace suivant un protocole, décrit page 93, qui ne correspond pas au mode de formation observé. Ainsi, on peut mettre en place un mode opératoire dans lequel la glace est formée à l'extérieur de la cellule puis introduite dans la cellule, pré-conditionnée à une température négative, avant de fermer le circuit d'air. Cependant, il est nécessaire dans ce cas de travailler dans une atmosphère asséchée de manière à éviter la formation de givre depuis l'air ambiant. Cette solution n'a pas été retenue, elle sera étudiée plus en détail si le mode de formation de la glace apparaît comme un paramètre important de la reproductibilité de la température de rosée (ce qui ne pourra être déterminé que sur un dispositif permettant de s'affranchir du problème du givre).

La solution retenue consiste à modifier le dispositif. Pour éviter la formation de givre, il faut que la température dans les tubes et dans la partie supérieure de la cellule reste toujours supérieure à la tem-

pérature de l'interface entre l'air et la phase condensée. Il est donc nécessaire de chauffer les tubes lors de la descente en température de la cellule, en régulant la température des tubes sur la température dans la cellule. La mise en œuvre de cette solution technique n'a pu être réalisée sur le premier dispositif, elle constitue un axe de travail prioritaire à l'issue de ces travaux.

c / Température dans la cellule

Nous avons vu dans le chapitre II que les thermistances permettent de détecter un écart de température par rapport à un état de référence, qui dans notre cas est constitué de la cellule sans écoulement d'air. L'enregistrement des variations de température à l'intérieur de la cellule permet donc de quantifier l'écart entre le cas de référence et la cellule soumise à l'écoulement d'air. Dans le cas de référence, sans écoulement d'air, la température de rosée est connue : c'est la température de l'interface, mesurée par le thermomètre de référence avec une incertitude de mesure détaillée dans le chapitre IV.

On suppose qu'à tout moment, la température de l'interface est comprise entre la température de l'air et la température de la glace, dans le cas de référence comme dans le cas de la cellule soumise à l'écoulement d'air. En mesurant les variations de la température de l'air et de la glace, on obtient une plage de la variation maximale de la température de l'interface, donc une plage de variation maximale de la température de rosée. Ainsi, l'étude des cycles « arrêt / mise en route » de l'écoulement d'air permet théoriquement de quantifier l'écart entre la température de rosée et la température mesurée par le thermomètre de référence.

• Application des mesures de variation de température

A titre d'exemple, un enregistrement des variations de température des thermistances dans la cellule lors de cycles « arrêt / mise en route » de l'écoulement d'air est présenté sur la figure 50, pour la température de consigne de $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$

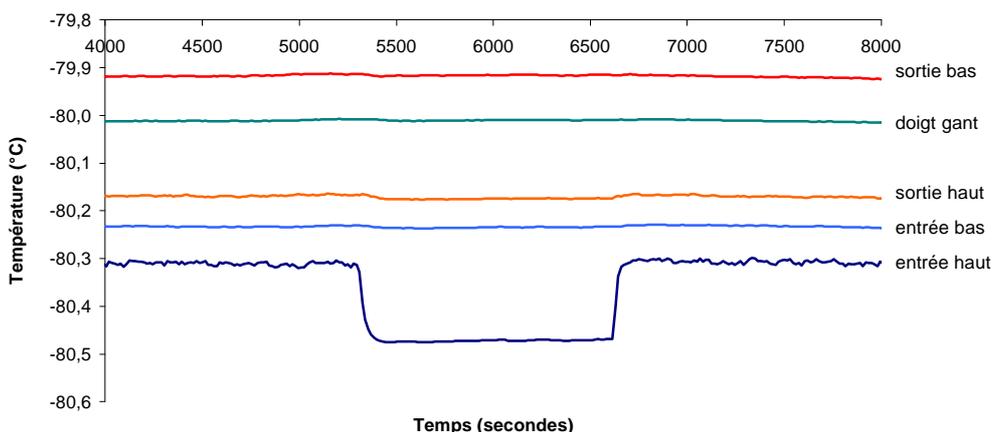


Figure 50 - Influence de l'arrêt / mise en route de l'écoulement d'air

Sur l'enregistrement présenté, un arrêt de l'écoulement d'air est provoqué à la date $t \approx 5300$ secondes et une reprise de l'écoulement à la date $t \approx 6600$ secondes. L'état de référence correspondant à la cellule sans écoulement d'air est donc la partie centrale de l'enregistrement. Lors de l'arrêt ou de la mise

en route de l'écoulement d'air, les thermistances immergées dans la glace ne voient apparemment aucune perturbation (inférieure à quelques mK), tandis que la sonde en entrée de cellule, dans l'air, détecte une perturbation importante, qui est ici de l'ordre de 0,16 °C. Cette variation est bien visible sur le graphique car supérieure aux variations de température dues à la régulation du bain. La sonde « sortie haut » semble également enregistrer une variation mais qui reste difficile à quantifier en raison des fluctuations du bain. En effet, celles-ci peuvent être importantes, comme on le constate sur la figure 51 qui représente l'évolution de température⁽²⁴⁾ dans la cellule pendant une nuit (donc sans modification de réglage).

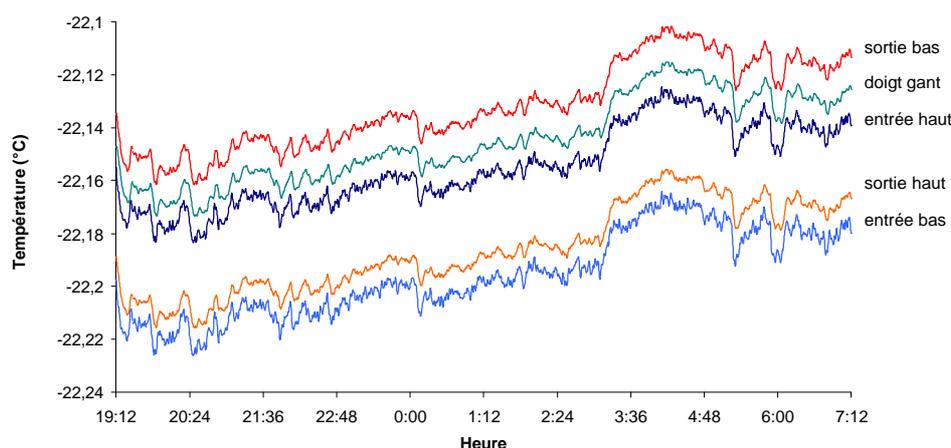


Figure 51 - Evolution des températures dans la cellule

Ainsi, les variations de température à étudier sont « noyées » dans les variations de température dues aux fluctuations du bain.

Pour mettre en évidence des variations faibles, de l'ordre de grandeur des variations de température du bain, on analyse les écarts entre les sondes. Les analyses portent sur les écarts entre certaines thermistances d'une part,

- « entrée haut - entrée bas »
- « sortie haut - sortie bas »
- « entrée haut - sortie haut »
- « entrée bas - sortie bas »

et sur les écarts entre chacune des thermistances et le thermomètre de référence d'autre part.

On rappelle que les sondes « haut » sont dans l'air tandis que les sondes « bas » sont dans la glace. Ainsi, l'écart « entrée haut - entrée bas » représente l'écart de température entre l'air en entrée de cel-

(24) Comme sur la plupart des figures présentées et sauf indication contraire, il ne faut pas tenir compte de la valeur des températures mais uniquement de leurs variations. Une même correction d'étalonnage est appliquée pour toutes les sondes, avec un décalage supplémentaire destiné à rendre le graphique plus lisible.

lule et la glace à la verticale de l'entrée. De même, l'écart « sortie haut - sortie bas » représente l'écart de température entre l'air en sortie de cellule et la glace à la verticale de la sortie.

Les écarts sont interprétés de la manière suivante :

- la cellule est en régime stabilisé du point de vue thermique si les sondes immergées dans la glace ne varient pas l'une par rapport à l'autre, donc si « entrée bas - sortie bas » est constant ;
- la cellule est en régime stabilisé du point de vue des transferts de masse à l'interface si les sondes dans l'air ne varient pas l'une par rapport à l'autre, donc si « entrée haut - sortie haut » est constant.

Quand la cellule est stabilisée, on s'intéresse alors plus particulièrement aux écarts par rapport au thermomètre de référence. En représentant les écarts de température, l'analyse est facilitée : en effet, l'enregistrement représenté ci-dessus (figure 51) devient plus lisible (figure 52).

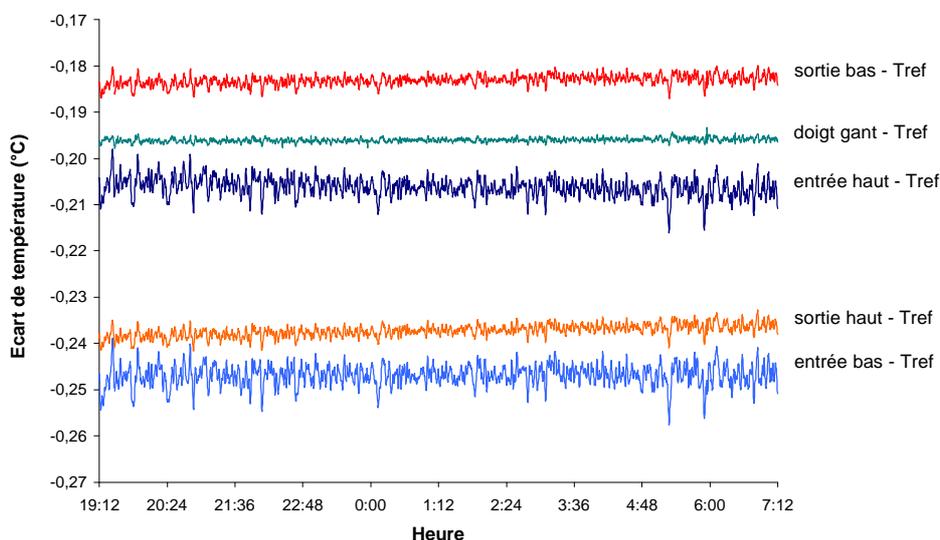


Figure 52 - Evolution des écarts de température dans la cellule

Sur la figure 52 ci-dessus, on constate que les écarts sont constants au cours de la nuit, ce qui permet de vérifier que le dispositif est bien en régime stabilisé : les fluctuations observées sur la figure précédente sont donc dues essentiellement à la régulation du bain thermostaté. De plus, on observe que les enveloppes des courbes sont différentes les unes des autres : la courbe « doigt de gant - Tref » est très plate, celle de « entrée bas - Tref » montre des fluctuations plus importantes, montrant ainsi un comportement différent des sondes en fonction de leur position dans la cellule. On s'intéresse donc aux écarts types des enregistrements, en sélectionnant des séries de 30 valeurs avec une période d'acquisition de 15 secondes. Cette période est choisie car elle correspond au temps de réponse des thermistances en air calme et au temps de scrutation offrant la meilleure résolution de la centrale d'acquisition.

A titre d'illustration, les écarts-types pour la température de consigne de 5 °C sont représentés sur la figure 53, où chaque barre verticale est l'écart-type sur 30 valeurs pour des essais réalisés dans des conditions de reproductibilité, avec et sans circulation d'air dans la cellule.

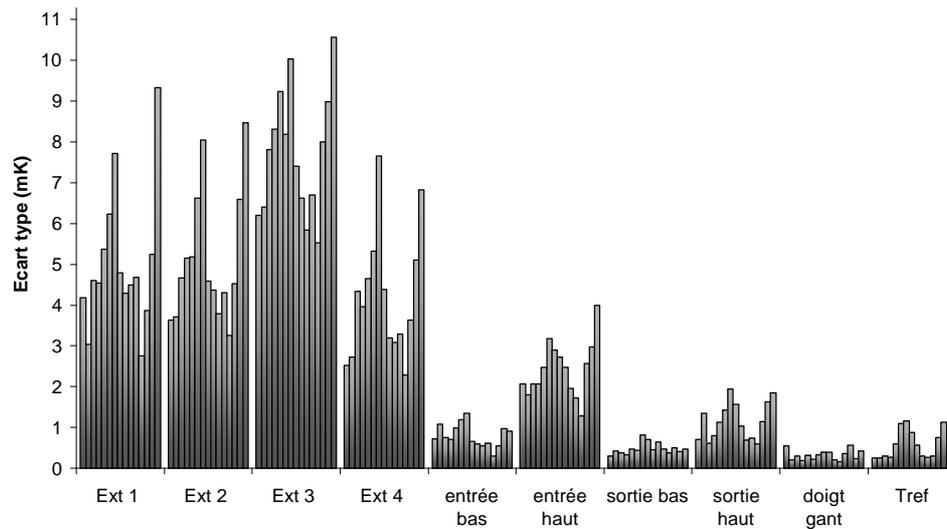


Figure 53 - Ecart type des thermistances et du thermomètre de référence

Les thermistances « Ext 1 » à « Ext 4 » sont dans le bain thermostaté, à différentes profondeurs ; « Tref » est la température mesurée par le thermomètre de référence. Le premier commentaire que l'on peut faire est l'amortissement par la cellule des fluctuations de température du bain, qui est d'un facteur cinq environ : l'écart type des sondes dans la glace est cinq fois plus faible en moyenne que l'écart type des sondes dans le bain.

D'autre part, les trois sondes immergées dans la glace et le thermomètre de référence présentent un écart type du même ordre de grandeur, avec cependant de petites différences d'un essai à l'autre, non systématiques, qui conduisent à penser que les écarts types mesurés reflètent les fluctuations de température et non les limites des capteurs utilisés. On déduit de ce graphique et du précédent que le thermomètre de référence est soumis aux mêmes variations de température que la glace et voit la même amplitude de variations, puisque son écart type est du même ordre de grandeur : l'écart type du thermomètre de référence est donc représentatif des fluctuations de la température de la glace.

Ainsi, en analysant d'une part les écarts types de chaque sonde et d'autre part les écarts entre les sondes et la variation des écarts, on peut compléter l'étude de l'influence des cycles « arrêt / mise en route » de l'écoulement d'air. On estime que la plus petite variation que l'on puisse détecter par cette méthode est de l'ordre de la résolution des thermistances, donc meilleure que 1 mK.

• Température en entrée de cellule

L'écart de température mesuré entre la sonde « entrée haut » et la sonde « entrée bas » lors des cycles « arrêt / mise en route » de l'écoulement est une estimation expérimentale de l'écart de température $T_m - T_0$ calculé par la relation (76). En reproduisant l'expérience pour différents niveaux de température, on peut comparer les résultats expérimentaux à la courbe théorique (figure 54).

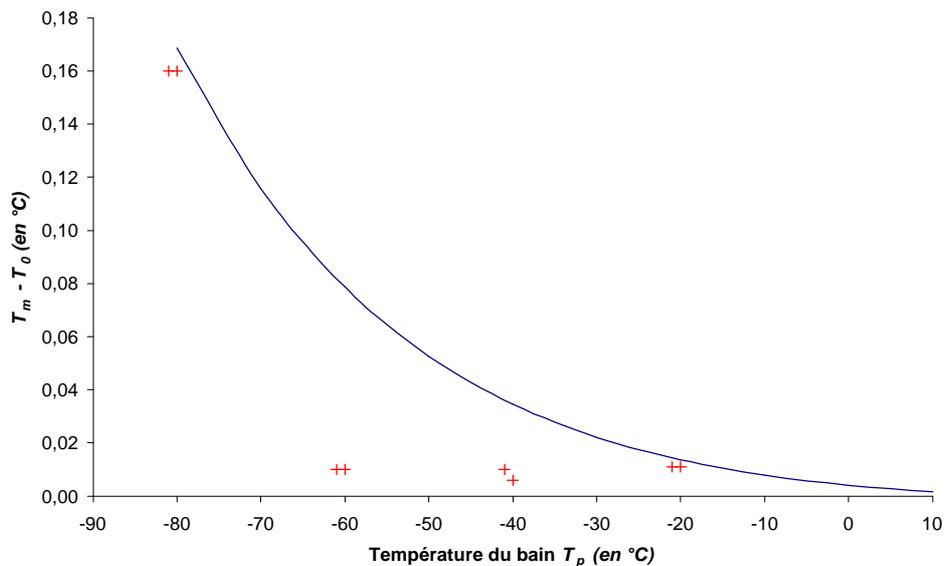


Figure 54 - Ecart de température mesuré en entrée de cellule

Les croix représentent les valeurs de $T_m - T_0$ mesurées, le trait plein représente les valeurs calculées

A la température de -80 °C , les points expérimentaux correspondent à la courbe. Par contre, pour les autres niveaux de température, l'écart mesuré correspondant à l'écart $T_m - T_0$ est de l'ordre de $+0,01\text{ °C}$, relativement constant quelle que soit la température. Les essais à -20 °C , -40 °C et -60 °C ont été réalisés en régime apparemment stabilisé, après une descente en température, tandis que les mesures à -80 °C ont bénéficié d'un temps de stabilisation beaucoup plus long. Il semblerait donc que les mesures à -20 °C , -40 °C et -60 °C soient affectées par la présence de givre dans le pré-échangeur et il convient de refaire une série d'essais sur un système dont on peut s'assurer qu'il ne contient pas de givre. Ces essais n'ont pu être réalisés dans le cadre de cette étude ; ils constituent un premier axe des perspectives de développement du générateur.

• Estimation de l'écart entre la température de rosée et la température de référence

Les sondes immergées dans la phase condensée ne varient pas de manière significative lors des cycles « arrêt / mise en route » de l'écoulement d'air, on peut en conclure que l'équilibre thermique de la cellule n'est pas modifié. La distribution de la température dans la glace est donc identique à l'état de référence.

D'autre part, quelle que soit la température de consigne, la variation de la température d'air en sortie de cellule est de quelques mK, toujours inférieure à $0,01\text{ °C}$.

Or, on a émis l'hypothèse que la différence C entre la température de rosée réelle dans le dispositif et la température de la glace, mesurée par le thermomètre de référence, est inférieure à la variation de température enregistrée par la thermistance de sortie d'air. La variation de température de la sortie d'air est donc un majorant de C . Cependant nous n'avons pas tenu compte dans cette analyse de l'incertitude sur la mesure des variations, qui doit tenir compte, comme on l'a souligné dans le chapitre II, de la variation d'auto-échauffement de l'élément sensible des thermistances. Cette évaluation n'a pu être réalisée par une mesure à deux courants et il reste donc une incertitude sur la valeur de C , à laquelle il convient d'ajouter les erreurs d'interprétation possibles liées à la présence de givre dans le pré-échangeur.

III.3.5 Interprétation des mesures de température de rosée

L'estimation de l'écart entre la température de rosée de l'installation et la température mesurée par le thermomètre de référence a été réalisée précédemment sans s'appuyer sur des mesures de température de rosée effectuées à l'aide d'un hygromètre à condensation, sauf pour la démonstration de la présence de givre dans le pré-échangeur. Dans ce cas, l'interprétation a porté uniquement sur des variations de température de rosée en régime transitoire, sans effectuer de correction d'étalonnage et uniquement pour montrer la corrélation entre les variations de la température de rosée et les variations de la température du bain.

Nous portons maintenant notre attention sur l'interprétation possible des mesures de température de rosée. La figure 55 montre les variations de la température de rosée lues par l'hygromètre à condensation (hygromètre de marque MBW, type « *dew point control instrument k-1806* ») et les variations de la température de référence (mesurée avec la chaîne de mesure de température constituée du thermomètre et du pont de mesure). A ce stade de l'étude, les incertitudes sur la mesure de la température de référence ne sont pas encore estimées ; elles ne sont donc pas représentées. On observe sur la figure une bonne corrélation entre les variations des deux températures ; l'écart semble quasiment constant.

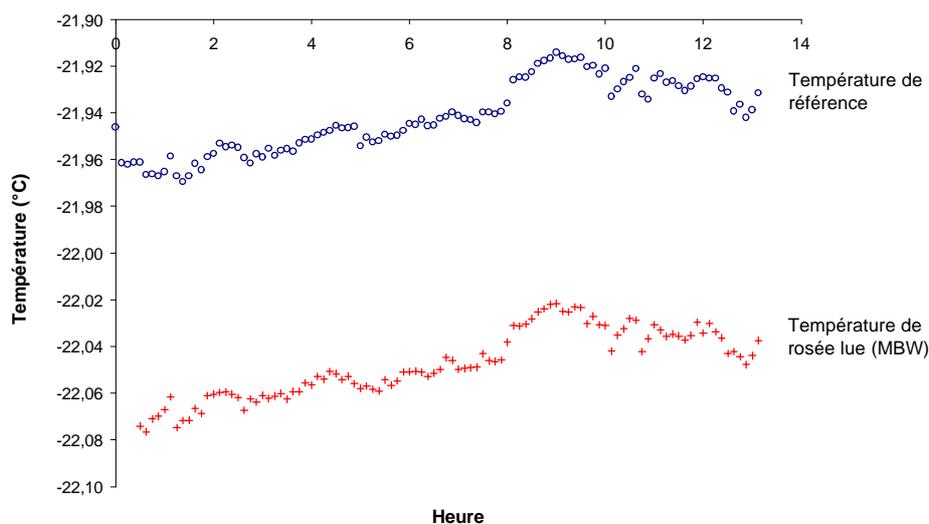
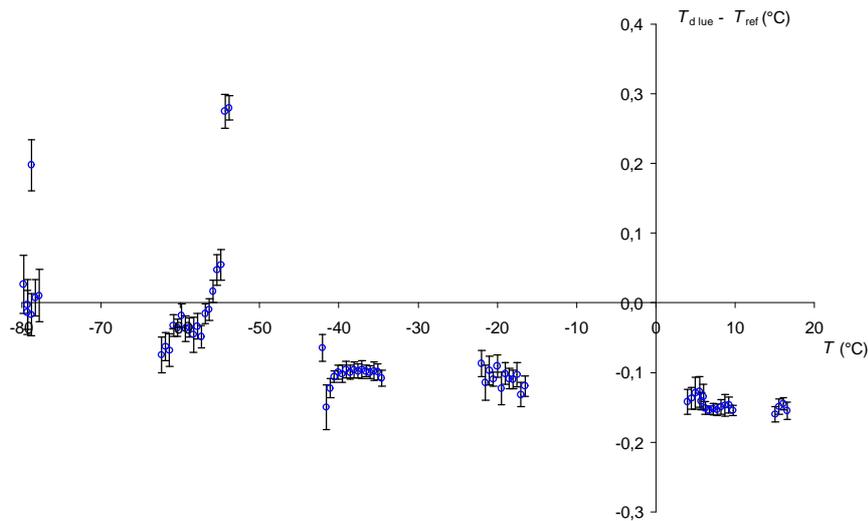


Figure 55 - Ecart entre la température de rosée mesurée et la température de référence

L'allure de l'écart entre la température de référence et la température de rosée lue par l'hygromètre (MBW) est identique pour les autres valeurs de température de consigne (- 80 °C, - 60 °C, - 40 °C, - 20 °C, 0 °C et + 15 °C).

En reportant les écarts obtenus pour les différentes températures de consigne étudiées, on obtient le graphique de la figure 56.

Figure 56 - Ecart $T_{d\ lue} - T_{ref}$

Les résultats sont « bruts » : la température de rosée $T_{d\ lue}$ est calculée à partir du polynôme normalisé de conversion de la résistance de l'hygromètre en température et n'est pas corrigée de la perte de charge entre la cellule et la tête de mesure. La température de rosée $T_{d\ lue}$ et la température de référence T_{ref} sont les moyennes de 30 mesures effectuées avec une période de 15 secondes. Les barres associées aux points représentés sont la combinaison des écarts types des deux séries de 30 valeurs et ne représentent en aucun cas les incertitudes du générateur.

Les écarts observés entre $T_{d\ lue}$ et T_{ref} sont inférieurs à 1 °C sur l'ensemble du domaine de température, indiquant ainsi qu'il n'y a pas de dysfonctionnement majeur de l'installation.

Sur le graphique, le décalage d'ordonnée par rapport à zéro n'a pas de signification. En revanche, l'allure de la courbe peut être soumise à interprétation. Ainsi, si l'on excepte un point vers -80 °C et deux points vers -60 °C qui sont suspectés aberrants, l'allure générale de la courbe présente une pente, qui peut être interprétée comme une micro-fuite de vapeur d'eau depuis le milieu extérieur vers le circuit et/ou comme un manque d'efficacité de la cellule.

Avec une fuite, aussi petite soit-elle, le générateur n'est plus un générateur en circuit fermé mais un générateur en circuit ouvert, qui se comporte en fait comme un générateur à mélange. Dans ce cas, l'efficacité de l'échange de masse entre l'air et l'eau est à prendre en compte : si l'échange n'est pas suffisant, la température de rosée en sortie de cellule est à une valeur intermédiaire entre la température de rosée de l'air ambiant et la température de la cellule. En effet, aux faibles températures de rosée, la pression partielle de vapeur d'eau dans le circuit est très faible (elle est inférieure à 1 Pa à partir de -60 °C) alors que la pression partielle de vapeur d'eau dans le milieu ambiant est de l'ordre de 1000 Pa dans les conditions courantes (voir les tableaux 20, 21 et 22 en annexe C, pages 155 à 157). Quand la température diminue, la migration de vapeur d'eau depuis l'extérieur vers le circuit est plus grande et son influence sur la température de rosée est plus grande également. Dans ce cas, l'écart $T_{d\ lue} - T_{ref}$ augmente lorsque la température diminue, comme on le constate sur la figure 56.

L'efficacité de la cellule est mesurée en circuit ouvert, en alimentant le circuit avec de l'azote dont la température de rosée est inférieure à -70 °C. La température de rosée de l'azote est mesurée en entrée et en sortie de cellule pour trois valeurs de la température de consigne, reportées dans le tableau 11.

q_{consigne}	$e'(q_{\text{consigne}})$	$q_{\text{d lue}}$	$e'(q_{\text{d lue}})$	$q_{\text{d azote}}$	$e'(q_{\text{d azote}})$	Efficacité
°C	Pa	°C	Pa	°C	Pa	h
15	1713	2	709	-70	0,26	0,41
-20	103	-29	42	-70	0,26	0,41
-40	13,0	-47	5,7	-70	0,26	0,43

Tableau 11 - Mesure de l'efficacité de la cellule

L'efficacité h est calculée avec la relation suivante :

$$\zeta = \frac{e'_{\text{élue}} - e'_{\text{èazote}}}{e'_{\text{èconsigne}} - e'_{\text{èazote}}} \quad (79.)$$

L'efficacité de la cellule est donc 0,4 environ, donc largement inférieure à 1 : une fuite dans le circuit n'est pas totalement compensée. Ainsi, l'allure de la courbe (figure 56) indique la présence d'une fuite sur le circuit, malgré les tests de fuite effectués lors de l'assemblage du circuit d'une part et lors du raccordement de l'hygromètre d'autre part.

De fait, la lunette de visualisation du condensat de l'hygromètre présentait une pièce défectueuse qui, d'après le constructeur, peut causer une fuite au niveau de la tête de mesure de l'hygromètre.

Ainsi, l'analyse des mesures de température de rosée effectuées avec l'hygromètre à condensation a mis en évidence d'une part la présence systématique de givre dans le pré-échangeur et d'autre part la présence d'une fuite sur le circuit, qui dans ce cas précis semble provenir de l'hygromètre lui-même.

III.4 Conclusion

Dans ce chapitre, on a défini un dispositif expérimental permettant de réaliser l'équilibre de pression de vapeur saturante au-dessus d'une surface d'eau ou de glace, donc la température de rosée. La cellule est immergée dans un bain thermostaté ; elle est dimensionnée de manière à ce que la mesure de la température de rosée, représentée par la température de l'interface entre l'eau et l'air, soit effectuée avec un thermomètre de référence de l'EIT-90, présentant des incertitudes d'étalonnage de l'ordre de ± 5 mK. Des thermistances intégrées dans le dispositif permettent de détecter des variations de température de l'ordre de 1 mK entre l'état de référence constitué de la cellule sans écoulement d'air et la cellule raccordée au circuit d'alimentation des hygromètres à condensation. Ainsi, on mesure d'une part la température de rosée dans l'état de référence et d'autre part les variations de température dans la cellule.

Les variations de la température de rosée mesurée par un hygromètre à condensation ont été comparées aux différentes variations de température enregistrées dans la cellule en régime transitoire et en régime stabilisé. Ces mesures ont mis en évidence la présence de fuites au niveau de l'hygromètre et la présence de givre dans le pré-échangeur, due à la dynamique de refroidissement du dispositif. Ainsi, couplées à des mesures de variation de température, les mesures de variation de la température de rosée permettent une analyse plus complète du comportement du dispositif, sans toutefois en constituer une validation.

Le chapitre suivant propose une analyse des incertitudes sur la température de rosée obtenue dans le nouveau générateur.

CHAPITRE IV

RÉSULTATS ET INCERTITUDES

On s'intéresse au bilan des incertitudes sur la mesure de la température de rosée du générateur d'air humide. Comme on l'a vu au paragraphe III.3.2 page 107, l'influence de la pression est connue et il est possible d'effectuer une correction de pression à partir des mesures de pression dans la cellule et dans la tête de mesure de l'hygromètre. Le dispositif expérimental étant plus spécialement destiné à l'étude des mesures de température, la cellule étudiée est dépourvue de mesure de pression ; la correction de pression ne peut donc être appliquée. L'influence de la différence de pression devrait alors être intégrée dans le bilan des incertitudes.

Par ailleurs, les résultats expérimentaux obtenus montrent avec certitude la présence de givre dans le pré-échangeur lors de la phase de mise en régime ; des modifications du dispositif sont indispensables à court terme. De plus, une fuite a été détectée au niveau de l'hygromètre de contrôle. En conséquence, le bilan des incertitudes proposé est un bilan provisoire qui devra être revu et complété par une nouvelle campagne expérimentale sur le dispositif modifié.

La première étape de la construction du bilan des incertitudes est la description du dispositif, qui aboutit à l'établissement du modèle donnant la température de rosée (IV.2.1) et permet de dresser la liste des composantes de l'incertitude sur ce paramètre [Gum95].

IV.1 Description du dispositif

Le pré-échangeur, la cellule et le thermomètre de référence sont intégrés dans le volume de travail du bain à débordement. Le thermomètre est placé dans un doigt de gant situé au centre de la cellule. La cellule est placée dans la partie basse du bain, de manière à ce que la plus grande longueur de tige du thermomètre soit immergée dans le liquide du bain, pour réduire le couplage thermique avec l'extérieur. Le doigt de gant a un diamètre de 8 mm et le liquide de contact est le liquide du bain (eau ou alcool). Le pré-échangeur est un serpentin d'une longueur de 1 mètre qui trouve place au-dessus de la cellule. Les hygromètres sont raccordés à la cellule et au pré-échangeur par l'intermédiaire du circuit externe.

a / Circuit externe

Pour réduire les temps de mise en régime, les longueurs de tube sont réduites au minimum nécessaire. Ainsi, l'ensemble du circuit est disposé sur le plateau de travail du bain, hormis l'hygromètre en étalonnage. Cette disposition compacte, propice à l'installation d'un capot chauffé, pourra être directement utilisée pour un générateur destiné aux températures de rosée supérieures à la température ambiante.

Le circuit externe comporte une pompe, un débitmètre démontable et trois sorties. Une vanne de réglage entre la pompe et la cellule permet de régler le débit dans celui-ci. Le modèle de pompe choisi fournit un débit réglable en fonction de la tension d'alimentation. Le débitmètre peut être enlevé et remplacé par une longueur droite, pour limiter les pertes de charge et les problèmes de fuites. Les trois sorties sont pourvues chacune d'une vanne d'arrêt et d'une vanne de réglage. En cas de non-utilisation des sorties, elles sont court-circuitées. Pour éviter la rétention de vapeur dans des volumes morts, l'ensemble du circuit est balayé en permanence. Pour réduire les volumes morts, la troisième sortie peut être démontée et remplacée par des coudes simples.

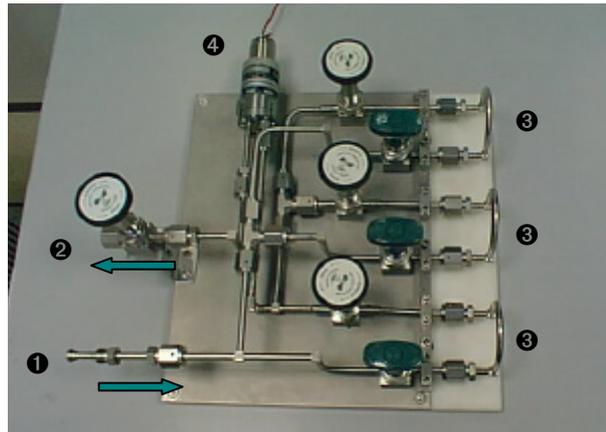


Figure 57 - Circuit externe

❶ air en provenance de la cellule ❷ air à destination de la cellule ❸ raccords aux hygromètres ❹ pompe

Sur la figure 57, les flèches représentent le sens de circulation de l'air. Le débitmètre n'est pas présent sur la photo ; il s'intègre dans le circuit au niveau du raccord visible à proximité du repère ❶.

Pour éviter les fuites, le nombre de raccords est réduit au minimum. Cependant, les éléments devant être démontés (débitmètre et cellule) ou susceptibles de défaillance (pompe), sont intégrés au circuit par deux raccords. Ainsi, la cellule peut être démontée sans intervention sur le circuit externe. De même, la pompe peut être remplacée sans modification du circuit.

b / Cellule

Pour positionner les sondes, observer l'allure de la glace et pour enlever ou mettre en place la paroi interne, la cellule est démontable. La base est un cylindre en acier inoxydable d'épaisseur 1 mm, de diamètre 60 mm, sur une hauteur de 120 mm. La face inférieure et le couvercle sont démontables, maintenus par 8 vis. Un joint indium de 2 mm de diamètre assure l'étanchéité du montage. La face inférieure et le couvercle sont équipés d'une gorge qui assure le positionnement correct de la paroi interne. Celle-ci est constituée d'un cylindre de diamètre 40 mm, dans lequel une bande de 10 mm de large et de 110 mm de hauteur est enlevée. Une bande de même largeur, de hauteur 120 mm environ est soudée perpendiculairement au cylindre. Ainsi, quand la paroi interne est en place, l'air est contraint à suivre un trajet dans un canal de largeur environ 10 mm, sur toute la hauteur libre de la cellule. Après le premier tour, l'air passe dans le cylindre intérieur, de chaque côté du doigt de gant, avant de rejoindre le tube de sortie. La longueur du trajet de l'air est d'environ 20 cm⁽²⁵⁾.

(25) Voir la figure 44 page 106.

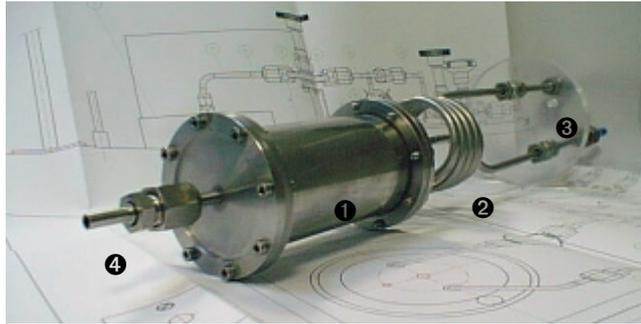


Figure 58 - Cellule (prototype démontable)

❶ cellule ❷ pré-échangeur ❸ couvercle en Plexiglas ❹ raccord pour le passage des thermistances

c / Mesure de la température

Le thermomètre peut être introduit dans le doigt de gant sans aucune opération de démontage. Ainsi, tout thermomètre de même type peut être utilisé pour la mesure de la température, ce qui assure la pérennité du système. Pour un bilan d'incertitudes complet, il faudra tenir compte des incertitudes d'étalonnage du thermomètre, de sa dérive et de sa répétabilité si le thermomètre de remplacement est de même type que le thermomètre actuel. Dans le cas d'un thermomètre d'un autre type, par exemple, à gaine en acier inoxydable, il sera par contre nécessaire de procéder à une nouvelle estimation des incertitudes d'implantation du thermomètre dans la cellule.

d / Implantation dans le bain thermostaté

Les figures 59 et 60 ci-après montrent la cellule et le pré-échangeur en situation dans le bain thermostaté.

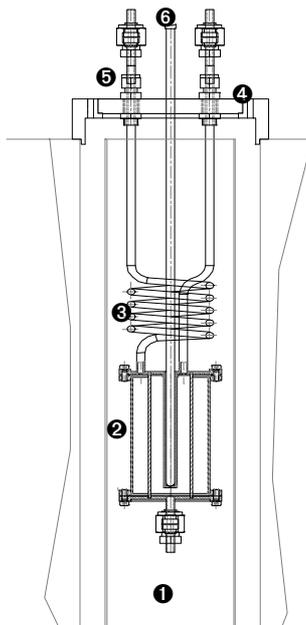


Figure 59 - Cellule et pré-échangeur dans le bain (vue en coupe)

❶ volume du bain ❷ cellule ❸ pré-échangeur ❹ couvercle ❺ raccords au circuit externe ❻ thermomètre (partiel)

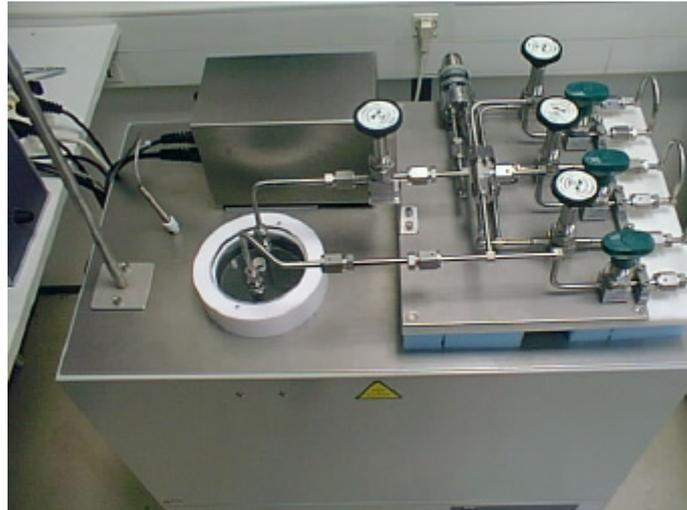


Figure 60 - Générateur d'air humide

IV.2 Bilan provisoire des incertitudes

Le bilan (provisoire) des incertitudes est établi à partir du modèle permettant de calculer la température de rosée à partir de la température mesurée.

IV.2.1 Modélisation de la température de rosée

La température de rosée est modélisée par la relation (61) page 83 :

$$T_d = T_{ref} + C \quad (61.)$$

où T_{ref} est la température de référence et C est la différence entre la température de rosée et la température de référence. Cette différence, ou correction, est estimée par la méthode présentée au chapitre III, basée sur l'analyse des variations des gradients de température.

La température de référence T_{ref} est mesurée par le thermomètre, à laquelle est associée l'incertitude $U(T_{ref}) : T_{ref} \pm U(T_{ref})$.

L'incertitude globale est donc la composition de l'incertitude sur la correction C et de l'incertitude sur la mesure de température de référence, deux composantes que l'on peut raisonnablement supposer être indépendantes l'une de l'autre.

IV.2.2 Incertitude-type de mesure de la température de référence

a / Étalonnage de la chaîne de mesure de référence : u_1

Cette composante de l'incertitude est évaluée au paragraphe II.2 page 68 ; la valeur maximale sur le domaine de température de -80 °C à $+15\text{ °C}$ est $\pm 5\text{ mK}$, avec un facteur d'élargissement $k = 2$.

$$u_1 = \frac{5}{2} = 2,5\text{ mK} \quad (80.)$$

b / Dérive de la chaîne de mesure de référence : u_2

La dérive de la chaîne de mesure de référence peut être estimée par deux méthodes :

- en prenant l'écart maximal entre les mesures et en choisissant un facteur d'élargissement $k = 2\sqrt{3}$ (distribution rectangulaire). Dans notre cas, l'écart maximal des mesures réalisées est de 2 mK (voir page 69). L'incertitude-type est alors :

$$u_2 = \frac{2}{2\sqrt{3}} = 0,6\text{ mK} \quad (81.)$$

- si le nombre de valeurs est suffisant, on peut aussi estimer l'incertitude-type sur la dérive par une méthode de type A, en calculant l'écart-type expérimental sur les mesures. Dans notre cas, l'incertitude-type calculée à partir des valeurs mesurées est :

$$s'_2 = 0,7\text{ mK} \quad (82.)$$

On vérifie bien que les valeurs obtenues par l'une ou l'autre des deux méthodes ne sont pas significativement différentes.

c / Résolution de la chaîne de mesure : u_3

La résolution de la chaîne de mesure est évaluée lors de son étalonnage (voir paragraphe II.2). La valeur retenue est de 1 mK , avec un facteur d'élargissement $k = 2\sqrt{3}$ (distribution rectangulaire).

$$u_3 = \frac{1}{2\sqrt{3}} = 0,3\text{ mK} \quad (83.)$$

d / Répétabilité de la chaîne de mesure : u_4

La répétabilité à court terme de la chaîne de mesure est évaluée lors de son étalonnage (voir paragraphe II.2). La valeur retenue est de $0,1\text{ mK}$ avec un facteur d'élargissement $k = 2$.

$$u_4 = \frac{0,1}{2} = 0,05\text{ mK}, \text{ donc négligeable} \quad (84.)$$

e / Auto-échauffement du thermomètre : u_5

La correction d'auto-échauffement du thermomètre est évaluée lors de l'étalonnage de la chaîne de mesure, en alimentant le thermomètre avec un courant de 1 mA puis de $\sqrt{2}$ mA. La valeur moyenne d'auto-échauffement est 3 mK, l'incertitude sur cette valeur étant estimée inférieure à 1 mK.

Les mesures d'auto-échauffement en situation, le thermomètre étant plongé dans la cellule du générateur d'air humide, ne permettent pas de retrouver cette valeur. En effet, pour effectuer la mesure d'auto-échauffement dans la cellule en situation, il faut tenir compte de l'évolution de la température de la cellule pendant l'essai. Or, jusqu'ici, la température de référence permettant de corriger les évolutions de température dues au bain est la température mesurée par le thermomètre de référence. Ici, il n'est pas possible de l'utiliser et il convient de choisir une autre température de référence. On choisit par exemple la sonde « doigt de gant », sonde la plus proche du thermomètre. Les résultats obtenus avec la correction sont présentés sur la figure 61.

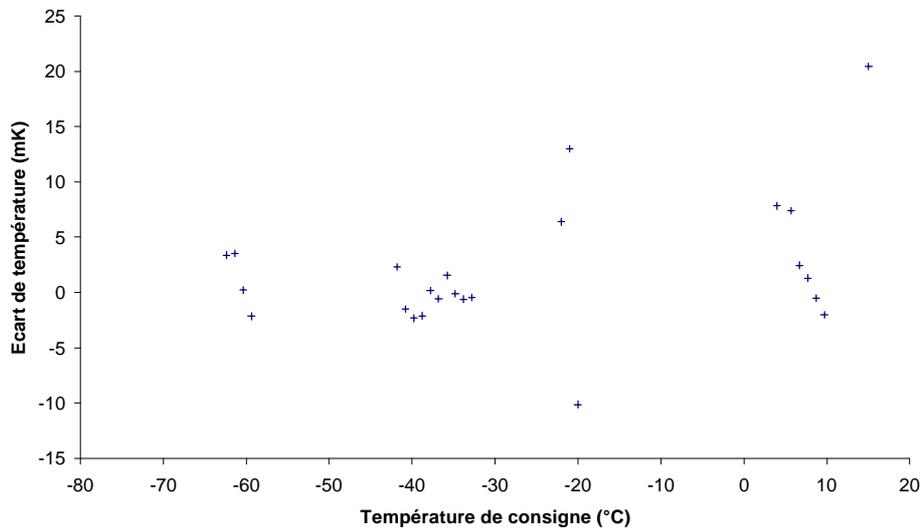


Figure 61 - Auto-échauffement en situation

Les valeurs corrigées sont comprises entre - 10 mK et + 20 mK, elles ne sont pas représentatives de l'auto-échauffement. La correction appliquée n'est pas satisfaisante ; pour s'en affranchir, il sera nécessaire d'améliorer la stabilité de la cellule.

Dans le cadre du bilan provisoire des incertitudes, on ne fait pas la correction d'auto-échauffement et on admet comme valeur d'incertitude la valeur d'auto-échauffement estimée aux points fixes.

$$u_5 = \frac{3}{\sqrt{3}} = 1,7 \text{ mK} \quad (85.)$$

f / Pertes thermiques du thermomètre : u_6

Les pertes thermiques dues au couplage entre le thermomètre et le milieu extérieur n'ont pu être estimées expérimentalement. Le dispositif expérimental étant, de ce point de vue, analogue au dispositif d'étalonnage par comparaison dans un bain thermostaté, nous utilisons provisoirement la valeur estimée au laboratoire de thermométrie. La valeur est de l'ordre de 3 mK avec un facteur d'élargissement $k = 2\sqrt{3}$.

$$u_6 = \frac{3}{2\sqrt{3}} = 0,9 \text{ mK} \quad (86.)$$

IV.2.3 Estimation de l'incertitude sur la correction C

C représente la différence entre la température mesurée et la température de rosée : c'est une correction dont la valeur estimée est 0 ; elle présente une incertitude dont les composantes sont :

- l'« homogénéité » ; elle représente l'homogénéité de la couche d'eau liquide ou de glace, traduisant le fait que la température mesurée par le thermomètre est la température intégrée sur toute la longueur de l'élément sensible et non à l'interface entre l'air et l'eau,
- la stabilité, qui représente les variations de température du thermomètre de référence,
- l'écart entre la température de l'interface, ou température de rosée, dans l'état de référence sans écoulement d'air et la température de l'interface dans la cellule soumise à l'écoulement d'air.

a / Homogénéité : u_7

Pour estimer l'homogénéité de la couche de glace, des mesures ont été réalisées en relevant le thermomètre de référence de 50 mm dans le doigt de gant. Comme pour les mesures d'auto-échauffement en situation, l'analyse des mesures est soumise au choix d'une température de référence permettant de corriger l'évolution de la température du bain au cours de l'essai. On a vu précédemment que la correction entraîne une incertitude non négligeable et que la stabilité de la cellule doit être renforcée pour effectuer des mesures directes, sans correction.

Les résultats obtenus montrent un écart de température de l'ordre de quelques centièmes de degré, avec une température en position haute systématiquement plus faible. Cet écart est interprété comme une influence de la présence du givre sur les parois du doigt de gant et ces résultats ne sont pas retenus comme une estimation valable de l'homogénéité.

Pour ce bilan provisoire, on estime que l'homogénéité de la couche de glace est du même ordre de grandeur que l'homogénéité du bain, de l'ordre de $\pm 0,02$ °C avec un facteur d'élargissement $k = 2$.

$$u_7 = \frac{20}{2} = 10 \text{ mK} \quad (87.)$$

b / Stabilité : u_8

La stabilité est estimée à partir de l'écart type de la température de référence sur 30 valeurs. Sur les mesures effectuées, la valeur moyenne de l'écart-type est de l'ordre de 1 mK, la valeur maximale de l'ordre de 2 mK. Nous retiendrons la valeur de 2 mK.

$$u_8 = 2 \text{ mK} \quad (88.)$$

c / Température d'interface : u_9

La variation de la température de l'interface est estimée lors des cycles « arrêt / mise en route » de l'écoulement d'air, en posant l'hypothèse que la température d'interface est nécessairement comprise entre la température de la glace et la température de l'air en sortie de cellule. Ainsi, si la température de la glace est constante, la variation de la température de l'air est un majorant de la variation de la température de l'interface. En pratique, aucune variation de température de la glace n'est détectée avec la méthode utilisée (dont la résolution est estimée inférieure à 1 mK) et la variation de température de l'air en sortie de cellule est inférieure à 10 mK pour l'ensemble des mesures réalisées.

$$u_9 = \frac{10}{\sqrt{3}} = 6 \text{ mK} \quad (89.)$$

IV.2.4 Fuites et reproductibilité du générateur

Les incertitudes présentées ci-dessus sont les incertitudes sur la température de rosée de l'air en sortie de cellule, en l'absence de fuite. On a vu que l'efficacité de la cellule est de l'ordre de 0,4 ; une fuite éventuelle ne sera donc pas complètement compensée par les échanges dans la cellule, ce qui introduit une incertitude liée au risque de fuite. Celles-ci peuvent avoir deux origines :

- fuites dues à la réalisation du circuit (soudures etc.),
- fuites dues au raccordement des hygromètres au circuit (serrage des raccords, contrôle du débit, fuite à l'hygromètre etc.).

Les premières ont été testées après la construction du circuit ; le taux de fuite mesuré est faible devant la pression de vapeur saturante à - 80 °C.

Les secondes sont testées à l'aide du détecteur de fuites du laboratoire, utilisé sur les autres générateurs d'air humide, à chaque nouveau montage ou démontage.

L'incertitude associée au risque de fuite est donc essentiellement due aux opérations de raccordement de l'hygromètre ; elle peut être intégrée dans une incertitude de « reproductibilité » du générateur.

Cette incertitude ne pourra être évaluée que par un grand nombre d'essais effectués dans des conditions de reproductibilité, sur un dispositif exempt de problèmes liés à la condensation parasite et permettant une mesure de la température de référence dans des conditions optimales de stabilité.

IV.2.5 Tableau récapitulatif des incertitudes

L'évaluation des incertitudes présentée dans les tableaux ne prend pas en compte l'incertitude de reproductibilité. Ces tableaux ne constituent donc pas un bilan exhaustif des incertitudes du générateur, mais un bilan provisoire permettant de comparer l'ordre de grandeur des incertitudes « potentielles » du dispositif aux incertitudes des générateurs actuels.

a / Incertitude sur la mesure de la température

Sources d'incertitude	Valeur estimée de l'incertitude (mK)	k	u ou s (mK)	u^2 ou s^2	
Étalonnage du thermomètre	5	2	U_1	2,5	6,25
Dérive	2	$2\sqrt{3}$	U_2	0,6	0,33
Résolution	1	$2\sqrt{3}$	U_3	0,3	0,09
Répétabilité	0,1	2	U_4	0,05	0,0025
Auto-échauffement	3	$\sqrt{3}$	U_5	1,7	3
Pertes thermiques	3	$2\sqrt{3}$	U_6	0,9	0,75
Somme des variances					10,42
Incertitude-type composée					3,2

Tableau 12 - Incertitude sur la mesure de température

b / Incertitude sur la correction C

Sources d'incertitude	Valeur estimée de l'incertitude (mK)	k	u ou s (mK)	u^2 ou s^2	
Homogénéité	20	2	U_7	10	100
Stabilité	-	-	U_8	2	4
Température d'interface	10	$\sqrt{3}$	U_9	6	36
Somme des variances					140
Incertitude-type composée					12

Tableau 13 - Incertitude sur la correction C

c / Comparaison des incertitudes

La comparaison des incertitudes entre la nouvelle installation et les générateurs existants est soumise à la difficulté d'interprétation soulevée dans le premier chapitre : le bilan des incertitudes étant propre à chaque installation, les différentes contributions des incertitudes ne sont pas identiques d'une installation à une autre.

Sur le domaine de température de -60 °C à 0 °C , l'incertitude de mesure de la température des générateurs du CETIAT peut être comparée à l'incertitude de mesure sur le nouveau dispositif. Ainsi, l'incertitude de mesure de la température passe de plus de 20 mK à moins de 4 mK, soit un gain d'un facteur cinq environ (figure 62).

Ce gain sur l'incertitude de mesure de la température permet d'espérer une analyse plus fine du comportement du dispositif, ce qui devrait conduire à une réduction de l'incertitude de reproductibilité. A titre d'illustration, on a représenté sur la figure 62 la composante de reproductibilité du générateur du CETIAT ; la composante de reproductibilité du nouveau générateur n'est pas encore évaluée à ce stade de l'étude.

L'incertitude sur la génération de l'air humide (générateur CETIAT) et l'incertitude due à l'écart entre la température de rosée et la température mesurée (nouveau dispositif) ne peuvent être directement comparées. On observe seulement que ces deux composantes sont du même ordre de grandeur, en rappelant que l'évaluation de l'incertitude due à l'écart de température sur le nouveau dispositif est provisoire et fortement majorée.

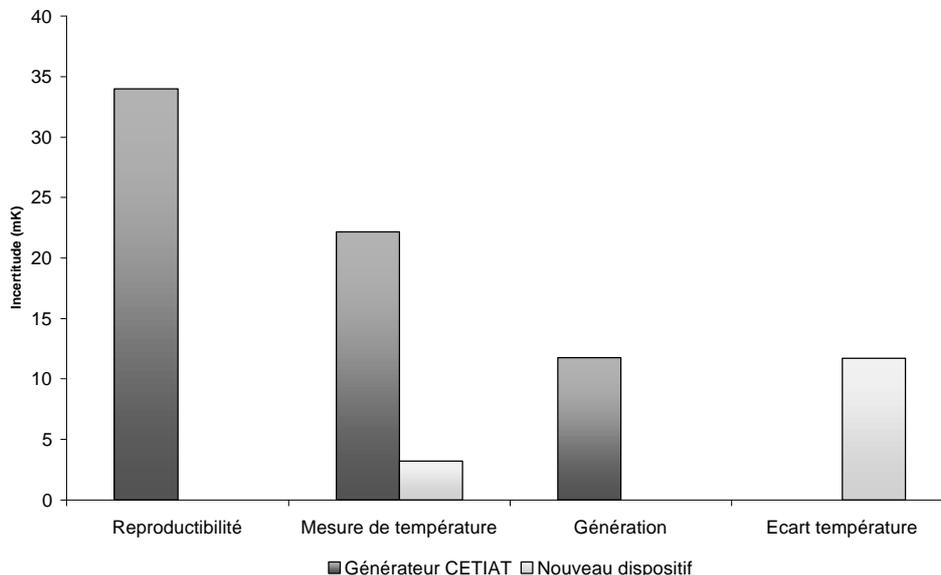


Figure 62 - Comparaison des incertitudes

Ainsi, la figure 62 illustre que l'étude des mesures de température appliquée à la conception du générateur d'air humide et le choix d'introduire un thermomètre d'interpolation de l'EIT-90 entraînent une réduction significative des incertitudes de mesure de la température. De plus, cette réduction ne pénalise pas les autres composantes des incertitudes, que la poursuite de l'étude devrait permettre de réduire également.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

La mesure de l'humidité dans l'air est présente dans de nombreuses applications et fait intervenir plusieurs paramètres dont l'humidité relative, le rapport de mélange, la température humide ou encore la température de rosée. Le maintien et la diffusion des références en hygrométrie sont assurés par des générateurs d'air humide et des hygromètres à condensation, lesquels mesurent une température de rosée. C'est donc sur la réalisation pratique de ce paramètre que portent la grande majorité des travaux des laboratoires nationaux.

La comparaison des installations de référence, sur une base théorique ou sur la base de comparaisons directes à l'aide d'instruments de transfert, montre les points suivants :

- en théorie, le générateur à deux températures à recirculation totale présente les incertitudes potentielles les plus faibles pour le paramètre température de rosée,
- en pratique, les incertitudes de mesure des installations existantes sont équivalentes quel que soit le principe de générateur,
- de manière générale, les incertitudes sont plus grandes pour les températures de rosée négatives,
- dans de nombreuses installations, la contribution prépondérante est l'incertitude de mesure de la température de référence,
- une approche théorique des échanges de chaleur et de masse couplée à des mesures de température en différents points du générateur constitue un outil d'étude du fonctionnement du générateur, limité par la taille et les performances des capteurs de température utilisés.

L'étude a porté sur la conception d'un générateur d'air humide à recirculation totale, destiné aux températures de rosée comprises entre -80 °C et $+15\text{ °C}$ environ. Deux fonctions différentes sont identifiées pour la mesure de la température ; nous proposons pour chacune d'elles une solution technique différente :

- la mesure de la température de référence est effectuée avec un thermomètre d'interpolation de l'EIT-90 et un pont de mesure de résistance,
- la mesure de la température en différents points, destinée à l'étude du générateur, est réalisée à l'aide de thermistances reliées à une centrale d'acquisition.

De manière à réduire les incertitudes dues à l'implantation des capteurs dans le dispositif, ce dernier est conçu en intégrant les contraintes nécessaires à l'amélioration des mesures de température, notam-

ment dans le choix du bain thermostaté, dans le dimensionnement de la cellule, dans le choix de la quantité d'eau et dans l'implantation du thermomètre de référence dans la cellule.

L'analyse théorique couplée à des expérimentations réalisées sur un premier prototype montre que les solutions techniques adoptées pour la réduction des incertitudes de mesure de la température de référence ne sont pas en contradiction avec le fonctionnement du générateur d'air humide en régime stabilisé et permettent d'envisager un gain d'un facteur quatre à cinq sur cette composante des incertitudes, par rapport au générateur d'air humide du CETIAT dont le bilan des incertitudes est présenté au paragraphe I.4.

L'utilisation de thermistances comme outil d'étude du générateur repose sur le suivi de la réponse de chacune des sondes en fonction de sa position et de perturbations volontaires telles que des cycles « arrêt / mise en route » de l'écoulement d'air. Cette approche est donc essentiellement basée sur l'analyse de la réponse dynamique du système ; elle met également en évidence l'importance de l'étude des phases de mise en régime. Ainsi, les mesures ont montré que la répartition des masses thermiques de la cellule et du pré-échangeur, favorable à une bonne stabilité de la température de référence en régime permanent, est pénalisante lors de la phase transitoire de mise en régime. En effet, la phase initiale de descente en température s'accompagne d'une inversion des températures qui s'accompagne de la formation de givre dans le pré-échangeur.

Or, la présence de givre dans le pré-échangeur est tout à fait préjudiciable à la détermination de la température de rosée de l'installation par le thermomètre de référence ; il convient donc d'éviter sa formation. La solution technique permettant de remédier à ce dysfonctionnement est basée sur l'utilisation, lors de la mise en régime, d'un système de chauffe régulé sur la température de la cellule ; tout comme la cellule, cette solution s'inspire des dispositifs expérimentaux réalisés au laboratoire de thermométrie du BNM-INM.

Ainsi, à l'issue de cette étude, la mise en place du dispositif permettant d'éviter la formation de givre dans le pré-échangeur constitue une première perspective à court terme, qui permettra par ailleurs le renforcement de la stabilité de la cellule en régime stabilisé.

En s'appuyant sur les protocoles expérimentaux mis en place lors de cette étude, le dispositif expérimental pourra alors être utilisé pour étudier plus finement les autres composantes de l'incertitude du générateur, telles que l'auto-échauffement des thermistances, l'auto-échauffement du thermomètre de référence, l'estimation du gradient de température dans la glace ou bien encore la reproductibilité du générateur. Un bilan plus complet des incertitudes de réalisation de la température de rosée pourra alors être élaboré et le générateur d'air humide sera en mesure d'être comparé à d'autres installations.

L'étude de facteurs d'influence tels que la structure de la glace ou la géométrie de l'écoulement dans la cellule, ou bien encore le choix d'un autre type de thermomètre, constituent des perspectives à plus long terme qui permettront encore de réduire les incertitudes sur le domaine des températures négatives, en parallèle au développement d'un générateur basé sur les mêmes principes, plus spécialement dédié aux températures positives, de manière à étendre le domaine de température de rosée de -80 °C à $+80\text{ °C}$.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [Act98] **ACTIS A., BANFO M., FERNICOLA V.C., GALLEANO R., MERLO S.** *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., CAROTENUTO A., DELL'ISOLA M.** *Influence of thermodynamic and geometrical parameters on the psychrometric constant.* Third International Symposium on Humidity & Moisture, NPL, London, England, 1998, p. 262-270.
- [Act99] **ACTIS A., FERNICOLA V.C., BANFO M.** *Characterization of the IMGC frost point generator in the temperature range - 75 °C to 0 °C.* Tempmeko'99 Proceedings, NMI, Delft, 1999, p. 185-190.
- [Afn00] *La mesure de l'humidité.* Recueil de normes, AFNOR, 2000, 465 pages.
- [Bel92] **BELL S., STEVENS M.** *The NPL standard humidity generator : an analysis of uncertainty by validation of individual component performance.* Meas. Sci. Technol. 3, 1992, p. 943-952.
- [Bel98] **BELL S.** *Validation of the NPL gravimetric hygrometer.* Third International Symposium on Humidity & Moisture, NPL, London, England, 1998, p. 20-27.
- [Ben98-1] **BENYON R., HUANG P.** *A comparison of INTA and NIST humidity standard generators.* Third International Symposium on Humidity & Moisture, NPL, London, England, 1998, p. 28-36.
- [Ben98-2] **BENYON R., PRAGNELL R.** *Development of the spanish national humidity standard facility.* Third International Symposium on Humidity & Moisture, NPL, London, England, 1998, p. 37-44.
- [Buc81] **BUCK A.L.** *New equations for computing vapor pressure and enhancement factor.* Journal of Applied Meteorology, Vol. 20, N° 12, 1981, p. 1527-1532.
- [Cet77] *Étude et réalisation d'un étalon de transfert d'hygrométrie.* CETIAT, Rapport convention de recherche BNM n° 290928, 1977, 61 pages.
- [Cra75] **CRANK J.** *The mathematics of diffusion.* 2ème ed., Oxford, Clarendon Press, 1975, 414 p.
- [Cre00] **CRETINON B., MERIGOUX J.** *La mesure de l'humidité dans les gaz.* Ed. BNM, Collection des monographies du Bureau National de Métrologie, 18, 2000, 160 pages.
- [Cre92] **CRETINON B., MORIN L.** *Guide pratique pour les mesures d'humidité dans l'air. Guide de choix d'un hygromètre, définitions, calculs, indications pratiques.* Editeur CETIAT, 3eme édition, 1992, 97 pages.
- [Cre94] **CRETINON B.** *Étalonnage et vérification des hygromètres.* Bulletin BNM, n°98, 1994, p. 43-49.
- [Cre94-2] **CRETINON B., MORIN L.** *Banc d'étalonnage des hygromètres du CETIAT fonctionnant entre - 60 °C et + 70 °C de température de rosée.* Bulletin BNM, n° 98, 1994, p. 11-16.
- [Cre95] **CRETINON B.** *Mesure des paramètres de l'air humide.* Techniques de l'Ingénieur, Traité Mesure et Contrôle, R 3 045, 1995, 18 pages.
- [Cre98] **CRETINON B.** *The CETIAT standard humidity generator operating from -60 °C to +70 °C in dew-point temperature.* Third International Symposium on Humidity & Moisture, NPL, London, England, 1998, p. 45-52.
- [Cro89] **CROVINI L., ACTIS A.** *A humidity generator for -15 °C to 90 °C dew points.* Congrès International de Métrologie, Paris, 1989, p. 58-64.
- [Cro95] **CROVINI L., ACTIS A., ORIGLIA C.** *A dew-point generator for the range - 75 °C to 0 °C.* Congrès International de Métrologie, 1995, p. 202-205.

- [Cus97] **CUSSLER E.L.** *Diffusion. Mass transfer in fluid systems.* 2nd edition. Cambridge UK, New York. Cambridge University Press, 1997, 540 pages.
- [Fla98] **FLAKIEWICZ K.** *Implementation of the dew-point temperature generator as the primary standard in GUM.* Third International Symposium on Humidity & Moisture, NPL, London, England, 1998, p. 62-67.
- [Gof46] **GOFF J.A., GRATCH S.** *Low-pressure properties of water from 160 to 212 F.* ASHVE Journal, Section 52, 95, 1946, p. 1-12.
- [Gre73] **GREENSPAN L.** *Low-frost point humidity generator.* Journal of Research of the National Bureau of Standards- A. Physics and Chemistry, Vol. 77A, N°5, 1973.
- [Gro98] **DE GROOT M.** *A standard for humidity on the basis of a recirculating dew-point generator.* Third International Symposium on Humidity & Moisture, NPL, London, England, 1998, p. 53-61.
- [Gum95] *Guide pour l'expression des incertitudes de mesure.* AFNOR, Paris, 1995.
- [Har65] **HARRISON L.P.** *Fundamental concepts and definitions relating to humidity.* Humidity and moisture. A. Wexler, New York, Reinhold Publish. Corp., 1965, p. 3-69.
- [Har98] **HARDY B.** *ITS-90 formulations for vapor pressure, frostpoint temperature, dewpoint temperature, and enhancement factors in the range -100 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 - C. Engineering and instrumentation. Vol. 81A, N°1, 1977.
- [Has85] **HASEGAWA S.** *National basis of accuracy in humidity measurements.* Moisture and humidity. Proceedings of the 1985 International Symposium on Moisture and Humidity, Washington D.C., 1985, Instrument Society of America, p. 15-19.
- [Hcp95] *Handbook of Chemistry and Physics.* David R. Lide, 76th Édition, 1995-1996.
- [Hei96-1] **HEINONEN M.** *Comparison of the humidity standards at the CETIAT and the CMA.* Metrologia, 1996, 33, p. 493-498.
- [Hei96-2] **HEINONEN M.** *The CMA humidity standard.* Measurement Vol 17, n°3, 1996, p. 183-188.
- [Hei99] **HEINONEN M.** *National basis for traceability in humidity measurements.* Thesis, 1999, 48 pages.
- [Hei99-2] **HEINONEN M.** *An apparatus for comparing humidity generators.* Tempmeko'99 Proceedings, NMI, Delft, 1999, p. 217-222.
- [Her90] **HERMIER Y., BONNIER G.** *Mise en place de l'EIT-90 - Domaine de température de 54 K à 303 K.* Bulletin BNM n° 79, 1990, p. 31-38.
- [Her94] **HERMIER Y.** *Le point triple du mercure comme référence de température : étude, réalisation et bilan des incertitudes.* Thèse de doctorat, Conservatoire National des Arts et Métiers, 1994, 236 pages.
- [Hob74] **HOBBS P. V.** *Ice Physics.* Oxford University Press, 1974, 837 pages.
- [Hua96] **HUANG P.** *Determining uncertainties in standard dew/frost-point generators for humidity measurements.* Proceedings of Tempmeko 96, p. 577-582.
- [Hua98] **HUANG P.** *New equations for water pressure in the temperature range -100 °C to 100 °C for use with the 1997 NIST/ASME steam tables.* Third International Symposium on Humidity & Moisture, NPL, London, England, 1998, p. 68-76.
- [Hua98-2] **HUANG P.** *Determining uncertainties of relative humidity, dew/frost-point temperature and mixing ratio in a humidity standard generator.* Third International Symposium on Humidity & Moisture, NPL, London, England, 1998, p. 149-158.

- [Hyl75] **HYLAND R.W.** *A correlation for the second interaction virial coefficients and enhancement factors for moist air.* Journal of research of the National Bureau of Standards, 79A, N° 4, 1975, p. 551-560.
- [Int98] **ACTIS A., BELL S., BENYON R., CRETINON B., DE GROOT M., HEINONEN M., SCHOLZ G., STEINER A.** *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.
- [Jam59] **JAMIN J.** *Cours de Physique de l'École Polytechnique.* Tome II, Mallet Bachelier, Paris, 1859, 535 pages.
- [Jon74] **JOHNSON D.** *Note on diffusion of vapor into flowing gas.* Journal of Research of the National Bureau of Standards- A. Physics and Chemistry. Vol. 78A, N°1, 1974.
- [Kos77] **KOSTYRKO K., KACPRZAK K.** *A two-balance direct method of mixing ratio determination.* Journal of Physics E: Scientific Instruments, Volume 10, 1977, p. 802-807.
- [Lli64] **LLIBOUTRY L.** *Traité de glaciologie,* Tomes 1 et 2, Masson, Paris, 1964, 427 pages et 1040 pages.
- [Lov00] **LOVELL-SMITH J.** *Uncertainty analysis for humidity generators.* The Measurement Standards Laboratory, Wellington, New-Zealand. Industrial Research Limited Report n° 988, 2000, 99 pages.
- [Mac98] **MACKRODT P., BENYON R., SCHOLZ G.** *State-of-the-art calibration of high-range chilled-mirror hygrometers and their use in the intercomparison of humidity standard generators.* Third International Symposium on Humidity & Moisture, NPL, London, England, 1998, p. 159-166.
- [Mam98] **MAMONTOVA L., MAMONTOV G., KONOPELKO L.** *Standard hygrometric equipment in Russia.* Third International Symposium on Humidity & Moisture, NPL, London, England, 1998, p. 167-172.
- [Mar93] **MARTI J., MAUERSBERGER K.** *A survey and new measurements of ice vapor pressure at temperatures between 170 and 250 K.* Geophys. Res. Letters, 1993, 20, p. 363-366.
- [Mar98] **MARSCHAL A., DEVIN E., PICAULT J.M., MEGHARFI M., JOUIN D.** *A "double saturation" calibration system for low dew-points.* Third International Symposium on Humidity & Moisture, NPL, London, England, 1998, p. 173-179.
- [Mor97] **MORRIS E.C.** *A single frost-point humidity generator.* Meas. Sci. Technol. 8, 1997, p. 473-478.
- [Ova84] **OVARLEZ J.** *Un système pour étalonnage et étude des hygromètres bas points de rosée.* Bulletin BNM, n° 58, Octobre 1984, p. 51-55.
- [Ova85] **OVARLEZ J.** *A two temperature calibration system.* Proceedings of the 1985 International Symposium on Moisture and Humidity, Washington D.C., Instrument Society of America, 1985, p. 235-241.
- [Pou85] **POULTER K.F., HALES J.L.** *The UK national humidity standard. Justification and concept.* Moisture and humidity. Proceedings of the 1985 International Symposium on Moisture and Humidity, Washington D.C., Instrument Society of America, 1985, p. 7-14.
- [Pra98] **PRAGNELL R., BENYON R.** *A prototype two-pressure humidity generator for the spanish national humidity standard facility.* Third International Symposium on Humidity & Moisture, NPL, London, England, 1998, p. 86-92.
- [Rau98] **RAUTA C.** *A new facility for traceable humidity calibration.* Third International Symposium on Humidity & Moisture, NPL, London, England, 1998, p. 130-132.
- [Ren92] **RENAOT E., ELGOURDOU M., BONNIER G.** *Mise en place de l'EIT-90 (suite) entre 0 °C et 419,527 °C.* Bulletin BNM, n° 90, 1992, p. 23-32.
- [Roh73] **ROHSENOW W.M., HARTNETT J.P.** *Handbook of heat transfer.* New York, McGraw-Hill Inc., 1973, pag. mult.

- [Sac82] **SACADURA J.F.** *Initiation aux transferts thermiques*. CAST, Paris, Technique et Documentation (Lavoisier), 1982, 445 pages.
- [Sak86] **SAKLY M.** *Sublimation convective de la glace à de bas niveaux de température et d'hygrométrie. Expérimentation, modélisation, calcul*. Thèse de l'Université Paris VI, 1986, 128 pages.
- [Sau83] **SAUSSURE H.B.** (De) *Essais sur l'hygrométrie*. S. Fauche Père et fils, Neuchâtel, 1783, 537 pages.
- [Sca97] **SCACE G., HUANG P., HODGES J., OLSON D., WHETSTONE J.** *The new NIST low frost-point humidity generator*. 1997 NCSL workshop & Symposium, session 5^E, p. 657-675.
- [Sca98] **SCACE G., HOVDE D., HODGES J., HUANG P., SILVER J., WHETSTONE J.** *Performance of a precision low frost-point humidity generator*. Third International Symposium on Humidity & Moisture, NPL, London, England, 1998, p. 180-190.
- [Sch84] **SCHOLTZ G.** *A standard calibrator for air hygrometers*. Bulletin OIML n° 97, 1984, p. 18-27.
- [Sch99] **SCHALBART P., WITHERS J.** *Étude des perturbations d'une surface d'eau par un jet d'air dans le canal d'un saturateur*. Mémoire de Projet de Fin d'Étude, INSA Lyon, 1999, 48 pages.
- [Sco91] **SCOTTO D'APOLLONIA S.** *Générateur de gaz à teneurs en humidité contrôlées pour l'étalonnage des hygromètres*. Congrès international de Métrologie, Lyon, 1991, Mouvement Français pour la Qualité, p. 128-133.
- [Sco94] **SCOTTO D'APOLLONIA.** *Générateur de gaz humide pour l'étalonnage des hygromètres utilisés dans la mesure des températures de points de givre comprises entre -20 °C et -100 °C*. Bulletin BNM, n° 98, 1994, p. 17-24.
- [Son90] **SONNTAG D.** *Vapor pressure formulations based on ITS-90 and psychrometer formulate - Important new values of the physical constants of 1986*. Z Meteorologie 70, 1990, p. 340-344.
- [Son98] **SONNTAG D.** *The history of formulations and measurements of saturation water vapour pressure*. Third International Symposium on Humidity & Moisture, NPL, London, England, 1998, p. 93-102.
- [Ste98] **STEVENS M., BENYON R.** *Conceptual design of a low-range humidity standard generator*. Third International Symposium on Humidity & Moisture, NPL, London, England, 1998, p. 103-110.
- [Ste99] **STEVENS M.** *The new NPL low frost-point generator*. Tempmeko'99 proceedings, NMI, 1999, p. 191-196.
- [Tai98] **TAINÉ J., PETIT J.P.** *Transferts Thermiques. Mécanique des fluides anisothermes. Cours et données de base*. 2^{ème} ed. Paris, Dunod, 1998, 422 pages.
- [Tak98] **TAKAHASHI C., KITANO H.** *Uncertainty analysis and inter-laboratory comparison of divided-flow humidity generators*. Third International Symposium on Humidity & Moisture, NPL, London, England, 1998, p. 111-118.
- [Wex48] **WEXLER A.** *Divided flow, low-temperature humidity test apparatus*. Research Paper RP1894, Volume 40, 1948, Part of the Journal of Research of the National Bureau of Standards.
- [Wex52] **WEXLER A., DANIELS R.D.** *Pressure-humidity apparatus*. Research Paper 2312, Volume 48, N°4, 1952. Part of the Journal of Research of the National Bureau of Standards.
- [Wex60] **WEXLER A, HARRINGTON C., HYLAND R.** *The Construction, Operation, and Performance of the NBS Standard Gravimetric Hygrometer*. NBS report 7050, 1960, 120 pages.
- [Wex61] **WEXLER A.** *Humidity standards*. TAPPI, Vol.44, n°. °6, 1961, p. 180-190.
- [Wex65] **WEXLER A., HYLAND R.W.** *The NBS Standard hygrometer*. Humidity and moisture. A. Wexler, New York, Reinhold Publish. Corp., 1965, p. 389-432.

- [Wex71] **WEXLER A., GREENSPAN L.** *Vapor pressure equation for water in range 0 to 100 °C.* Journal of research of the National Bureau of Standards - A Physics and Chemistry, Vol.75A, N° 3, 1971, p. 213-230.
- [Wex76] **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.80A, N° 5 and 6, 1976, 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, 1977, p. 5-20.
- [Zvi98] **ZVIZDIC D., GALASO I., SERFEZI D., KOLOBARIC V.** *A hygrometer calibration facility based on two-temperature humidity generator.* Third International Symposium on Humidity & Moisture, NPL, London, England, 1998, p. 119-126.

ANNEXES

Annexe A - COMPOSITION DE L'AIR SEC

Nom	Symbole	Pourcentage volumique
Azote	N ₂	78,09
Oxygène	O ₂	20,94
Argon	Ar	0,93
Dioxyde de Carbone	CO ₂	0,033
Néon	Ne	0,00182
Hélium	He	0,000524
Krypton	Kr	0,000114
Hydrogène	H ₂	0,00005
Xénon	Xe	0,0000086
Radon	Rn	6.10 ⁻¹⁸

Tableau 14 - Composition de l'air sec [Hcp95]

Annexe B - FORMULATIONS DE LA PRESSION DE VAPEUR EN PHASE PURE

B.1 Relation de Wexler - formulation originale [Har98]

Relation de pression de vapeur saturante en phase pure au-dessus de l'eau liquide, de 0 °C à + 100 °C :

$$\ln e_s = \sum_{i=0}^6 g_i \cdot T^{i-2} + g_7 \cdot \ln T \quad (90.)$$

où e_s est la pression de vapeur saturante (en Pa) et T la température (en K, dans l'EIPT-68).

i	g_i	i	g_i
0	-2,991 272 9.10 ³	4	1,783 830 1.10 ⁻⁵
1	-6,017 012 8.10 ³	5	-8,415 041 7.10 ⁻¹⁰
2	1,887 643 854.10 ¹	6	4,441 254 3.10 ⁻¹³
3	-2,835 472 1.10 ⁻²	7	2,858 4870

Tableau 15 - Coefficients de la relation de pression de vapeur saturante en phase pure de Wexler (eau liquide)

Relation de pression de vapeur saturante en phase pure au-dessus de la glace, de - 100 °C à 0 °C :

$$\ln e_s = \sum_{i=0}^4 k_i \cdot T^{i-1} + k_5 \cdot \ln T \quad (91.)$$

où e_s est la pression de vapeur saturante (en Pa) et T la température (en K, dans l'EIPT-68).

i	k_i	i	k_i
0	-5,865 369 6.10 ³	3	-3,403 177 5.10 ⁻⁵
1	2,224 103 300.10 ¹	4	2,696 768 7.10 ⁻⁸
2	1,374 904 2.10 ⁻²	5	6,918 651.10 ⁻¹

Tableau 16 - Coefficients de la relation de pression de vapeur saturante en phase pure de Wexler (glace)

B.2 Relation de Hardy [Har98]

Les relations de Hardy sont de la même forme que les relations originales de Wexler, les coefficients g_i et k_i sont modifiés pour passer de l'EIPT-68 à l'EIT-90.

Relation de pression de vapeur saturante en phase pure au-dessus de l'eau liquide, de 0 °C à + 100 °C :

$$\ln e_s = \sum_{i=0}^6 g_i \cdot T^{i-2} + g_7 \cdot \ln T \quad (92.)$$

où e_s est la pression de vapeur saturante (en Pa) et T la température (en K, dans l'EIPT-68).

i	g_i	i	g_i
0	-2,836 574 4.10 ³	4	1,626 169 8.10 ⁻⁵
1	-6,028 076 559.10 ³	5	7,022 905 6.10 ⁻¹⁰
2	1,954 263 612.10 ¹	6	-1,868 000 9.10 ⁻¹³
3	-2,737 830 188.10 ⁻²	7	2,715 030 5

Tableau 17 - Coefficients de la relation de pression de vapeur saturante en phase pure de Hardy (eau liquide)

Relation de pression de vapeur saturante en phase pure au-dessus de la glace, de - 100 °C à 0 °C :

$$\ln e_s = \sum_{i=0}^4 k_i \cdot T^{i-1} + k_5 \cdot \ln T \quad (93.)$$

où e_s est la pression de vapeur saturante (en Pa) et T la température (en K, dans l'EIPT-68).

i	k_i	i	k_i
0	-5,866 642 6.10 ³	3	-3,426 240 2.10 ⁻⁵
1	2,232 870 244.10 ¹	4	2,704 095 5.10 ⁻⁸
2	1,393 870 03.10 ⁻²	5	6,706 352 2.10 ⁻¹

Tableau 18 - Coefficients de la relation de pression de vapeur saturante en phase pure de Hardy (glace)

B.3 Relation de l'IAPWS

La relation est une équation implicite quadratique, qui peut être résolue directement pour la pression de vapeur.

$$\hat{a}^2 \hat{e}^2 + n_1 \hat{a}^2 \hat{e} + n_2 \hat{a}^2 + n_3 \hat{a} \hat{e}^2 + n_4 \hat{a} \hat{e} + n_5 \hat{a} + n_6 \hat{e}^2 + n_7 \hat{e} + n_8 = 0 \quad (94.)$$

avec

$$\hat{a} = \left(\frac{e_s}{e^*} \right)^{1/4}, \quad \hat{e} = \frac{T_s}{T^*} + \frac{n_9}{\frac{T_s}{T^*} - n_{10}}, \quad e^* = 1 \text{MPa}, T^* = 1 \text{K}.$$

Si T_s est connue, on a :

$$\frac{e_s}{e^*} = \left[\frac{2C}{-B + (B^2 - 4AC)^{1/2}} \right]^4 \quad (95.)$$

Avec $e^*=1$ MPa,

$$A = \dot{e}^2 + n_1 \dot{e} + n_2, \quad B = n_3 \dot{e}^2 + n_4 \dot{e} + n_5, \quad C = n_6 \dot{e}^2 + n_7 \dot{e} + n_8$$

i	n_i	i	n_i
1	0,116 705 214 528.10 ⁴	6	0,149 151 086 135.10 ²
2	-0,724 213 167 032.10 ⁶	7	-0,482 326 573 616.10 ⁴
3	-0,170 738 469 401.10 ²	8	0,405 113 405 421.10 ⁶
4	0,120 208 247 025.10 ⁵	9	-0,238 555 575 678
5	-0,323 255 503 223.10 ⁷	10	0,650 175 348 448.10 ³

Tableau 19 - Coefficients de la relation de pression de vapeur saturante en phase pure IAPWS 97

La pression de vapeur saturante au-dessus de l'eau liquide est corrigée pour donner la relation de pression de vapeur saturante au-dessus de la glace :

$$\ln\left(\frac{e_s}{e_t}\right) = a_1(1 - \dot{e}^{-1,5}) + a_2(1 - \dot{e}^{-1,25}) \quad (96.)$$

avec $\dot{e} = \frac{T}{T_t}$, $T_t = 273,16$ K, $e_t = 611,657$ Pa, $a_1 = -13,928 169 0$ et $a_2 = 34,707 823 8$.

Annexe C - TABLEAUX DE LA PRESSION DE VAPEUR EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE

q °C	e_w Pa								
0	611,213	20	2 339,25	40	7 385,30	60	19 947,66	80	47 415,54
1	657,080	21	2 488,16	41	7 788,23	61	20 889,20	81	49 368,28
2	705,972	22	2 645,29	42	8 210,00	62	21 868,29	82	51 388,05
3	758,060	23	2 811,02	43	8 651,31	63	22 886,12	83	53 476,65
4	813,520	24	2 985,76	44	9 112,91	64	23 943,93	84	55 635,92
5	872,540	25	3 169,90	45	9 595,57	65	25 042,96	85	57 867,72
6	935,313	26	3 363,88	46	10 100,05	66	26 184,50	86	60 173,94
7	1 002,04	27	3 568,12	47	10 627,17	67	27 369,85	87	62 556,52
8	1 072,94	28	3 783,07	48	11 177,76	68	28 600,36	88	65 017,42
9	1 148,23	29	4 009,22	49	11 752,66	69	29 877,39	89	67 558,64
10	1 228,13	30	4 247,03	50	12 352,74	70	31 202,33	90	70 182,21
11	1 312,90	31	4 497,01	51	12 978,91	71	32 576,61	91	72 890,20
12	1 402,77	32	4 759,68	52	13 632,08	72	34 001,69	92	75 684,71
13	1 498,02	33	5 035,56	53	14 313,19	73	35 479,05	93	78 567,87
14	1 598,91	34	5 325,21	54	15 023,21	74	37 010,20	94	81 541,86
15	1 705,71	35	5 629,20	55	15 763,13	75	38 596,70	95	84 608,88
16	1 818,74	36	5 948,11	56	16 533,97	76	40 240,11	96	87 771,16
17	1 938,28	37	6 282,54	57	17 336,76	77	41 942,04	97	91 030,99
18	2 064,66	38	6 633,12	58	18 172,57	78	43 704,14	98	94 390,68
19	2 198,20	39	7 000,48	59	19 042,50	79	45 528,08	99	97 852,57
								100	101 419,04

Tableau 20 - Pression de vapeur saturante en phase pure au-dessus d'une surface d'eau ($q > 0$ °C)
d'après A. Wexler (1976) EIPT-68, corrigée par D. Sonntag (EIT-90)

q °C	e_w Pa								
0	611,213	-10	286,521	-20	125,587	-30	51,031 6	-40	19,032 7
-1	568,208	-11	264,670	-21	115,181	-31	46,425 7	-41	17,156 5
-2	527,909	-12	244,320	-22	105,556	-32	42,199 0	-42	15,450 0
-3	490,169	-13	225,379	-23	96,660 7	-33	38,323 4	-43	13,899 3
-4	454,846	-14	207,763	-24	88,445 6	-34	34,772 8	-44	12,491 7
-5	421,804	-15	191,388	-25	80,864 5	-35	31,522 7	-45	11,215 1
-6	390,915	-16	176,179	-26	73,873 7	-36	28,550 4	-46	10,05 84
-7	362,056	-17	162,062	-27	67,432 4	-37	25,834 4	-47	9,011 59
-8	335,111	-18	148,967	-28	61,502 1	-38	23,355 0	-48	8,065 08
-9	309,968	-19	136,829	-29	56,046 4	-39	21,093 5	-49	7,210 17
								-50	6,438 81

Tableau 21 - Pression de vapeur saturante en phase pure au-dessus d'une surface d'eau ($q < 0$ °C)
d'après A. Wexler (1976) EIPT-68, corrigée par D. Sonntag (EIT-90)

q °C	e_i Pa	q °C	e_i Pa	q °C	e_i Pa	q °C	e_i mPa	q °C	e_i mPa
0	611,154	-20	103,239	-40	12,837 0	-60	1 080,69	-80	54,725 0
-1	562,674	-21	93,754 2	-41	11,457 8	-61	943,359	-81	46,387 5
-2	517,720	-22	85,075 1	-42	10,216 8	-62	822,430	-82	39,253 0
-3	476,061	-23	77,139 4	-43	9,101 22	-63	716,075	-83	33,158 1
-4	437,477	-24	69,888 8	-44	8,099 27	-64	622,655	-84	27,960 2
-5	401,765	-25	63,269 2	-45	7,200 29	-65	540,702	-85	23,534 8
-6	368,730	-26	57,230 4	-46	6,394 49	-66	468,902	-86	19,773 9
-7	338,191	-27	51,725 7	-47	5,672 94	-67	406,079	-87	16,583 2
-8	309,977	-28	46,711 9	-48	5,027 48	-68	351,185	-88	13,881 3
-9	283,928	-29	42,148 8	-49	4,450 69	-69	303,283	-89	11,597 4
-10	259,893	-30	37,999 4	-50	3,935 79	-70	261,541	-90	9,670 45
-11	237,731	-31	34,229 1	-51	3,476 64	-71	225,216	-91	8,047 80
-12	217,309	-32	30,806 2	-52	3,067 62	-72	193,651	-92	6,684 01
-13	198,503	-33	27,701 2	-53	2,703 67	-73	166,262	-93	5,540 02
-14	181,197	-34	24,887 1	-54	2,380 17	-74	142,530	-94	4,582 33
-15	165,28	-35	22,3388	-55	2,09294	-75	121,997	-95	3,782 21
-16	150,66	-36	20,0332	-56	1,83821	-76	104,260	-96	3,115 12
-17	137,23	-37	17,9490	-57	1,61256	-77	88,959 7	-97	2,560 11
-18	124,90	-38	16,0667	-58	1,41290	-78	75,782 8	-98	2,099 33
-19	113,60	-39	14,3682	-59	1,23645	-79	64,452 3	-99	1,717 60
								-100	1,402 07

Tableau 22 - Pression de vapeur saturante en phase pure au-dessus d'une surface de glace d'après A. Wexler (1976) EIPT-68, corrigée par D. Sonntag (EIT-90)

Annexe D - TABLEAUX DU FACTEUR D'AUGMENTATION EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE ET DE LA PRESSION

Pression kPa	Température en °C									
	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90
25	1,001 41	1,001 59	1,001 83	1,002 10	1,002 29	1,002 14	1,001 11	0,998 22	0,991 65	0,978 25
50	1,002 40	1,002 51	1,002 73	1,003 04	1,003 41	1,003 71	1,003 71	1,002 93	1,000 51	0,994 91
100	1,004 35	1,004 34	1,004 45	1,004 70	1,005 08	1,005 55	1,006 00	1,006 23	1,005 84	1,004 10
150	1,006 31	1,006 16	1,006 16	1,006 32	1,006 63	1,007 09	1,007 65	1,008 17	1,008 41	1,007 91
200	1,008 26	1,007 98	1,007 86	1,007 92	1,008 15	1,008 57	1,009 13	1,009 76	1,010 29	1,010 39
250	1,010 21	1,009 79	1,009 56	1,009 51	1,009 66	1,010 02	1,010 55	1,011 22	1,011 89	1,012 33
300	1,012 17	1,011 61	1,011 25	1,011 10	1,011 17	1,011 45	1,011 94	1,012 61	1,013 36	1,014 00
350	1,014 12	1,013 43	1,012 95	1,012 69	1,012 67	1,012 87	1,013 32	1,013 96	1,014 75	1,015 51
400	1,016 07	1,015 25	1,014 65	1,014 28	1,014 16	1,014 29	1,014 68	1,015 29	1,016 09	1,016 93
450	1,018 03	1,017 06	1,016 34	1,015 87	1,015 66	1,015 71	1,016 03	1,016 60	1,017 39	1,018 29
500	1,019 98	1,018 88	1,018 04	1,017 46	1,017 15	1,017 12	1,017 38	1,017 90	1,018 68	1,019 60
1000	1,039 51	1,037 05	1,035 00	1,033 34	1,032 08	1,031 20	1,030 73	1,030 66	1,031 01	1,031 75
2000	1,078 57	1,073 38	1,068 91	1,065 09	1,061 90	1,059 30	1,057 29	1,055 87	1,055 04	1,054 83
3000	1,117 64	1,109 72	1,102 82	1,096 84	1,091 71	1,087 38	1,083 82	1,081 01	1,078 95	1,077 64
4000	1,156 70	1,146 05	1,136 72	1,128 58	1,121 52	1,115 46	1,110 34	1,106 13	1,102 81	1,100 39
5000	1,195 76	1,182 39	1,170 63	1,160 33	1,151 33	1,143 54	1,136 86	1,131 25	1,126 67	1,123 11
6000	1,234 82	1,218 72	1,204 54	1,192 07	1,181 14	1,171 61	1,163 38	1,156 36	1,150 51	1,145 81
7000	1,273 89	1,255 06	1,238 45	1,223 82	1,210 95	1,199 69	1,189 89	1,181 47	1,174 35	1,168 51
8000	1,312 95	1,291 39	1,272 36	1,255 56	1,240 76	1,227 76	1,216 41	1,206 58	1,198 19	1,191 20
9000	1,352 01	1,327 73	1,306 27	1,287 31	1,270 57	1,255 84	1,242 92	1,231 69	1,222 03	1,213 89
10000	1,391 08	1,364 06	1,340 18	1,319 05	1,300 38	1,283 91	1,269 44	1,256 80	1,245 87	1,236 58

Tableau 23 - Facteur d'augmentation ($q > 0$ °C)

Pression KPa	Température en °C								
	-80	-70	-60	-50	-40	-30	-20	-10	0
25	1,002 02	1,001 82	1,001 65	1,001 51	1,001 39	1,001 32	1,001 29	1,001 33	1,001 43
50	1,004 04	1,003 64	1,003 30	1,003 01	1,002 76	1,002 57	1,002 45	1,002 40	1,002 43
100	1,008 07	1,007 29	1,006 60	1,006 01	1,005 50	1,005 09	1,004 76	1,004 55	1,004 43
150	1,012 11	1,010 93	1,009 90	1,009 01	1,008 24	1,007 60	1,007 08	1,006 69	1,006 43
200	1,016 15	1,014 57	1,013 20	1,012 01	1,010 98	1,010 11	1,009 39	1,008 83	1,008 42
250	1,020 18	1,018 21	1,016 50	1,015 01	1,013 72	1,012 62	1,011 71	1,010 98	1,010 42
300	1,024 22	1,021 86	1,019 80	1,018 01	1,016 46	1,015 13	1,014 02	1,013 12	1,012 42
350	1,028 26	1,025 50	1,023 10	1,021 01	1,019 20	1,017 65	1,016 34	1,015 26	1,014 41
400	1,032 29	1,029 14	1,026 40	1,024 01	1,021 94	1,020 16	1,018 65	1,017 41	1,016 41
450	1,036 33	1,032 78	1,029 70	1,027 01	1,024 68	1,022 67	1,020 96	1,019 55	1,018 40
500	1,040 37	1,036 43	1,033 00	1,030 01	1,027 42	1,025 18	1,023 28	1,021 69	1,020 40
1000	1,080 73	1,072 85	1,065 99	1,060 01	1,054 81	1,050 30	1,046 42	1,043 12	1,040 35
2000	1,161 47	1,145 70	1,131 98	1,120 01	1,109 60	1,100 54	1,092 71	1,085 99	1,080 25
3000	1,242 20	1,218 55	1,197 96	1,180 02	1,164 38	1,150 79	1,139 00	1,128 85	1,120 16
4000	1,322 93	1,291 41	1,263 95	1,240 02	1,219 17	1,201 03	1,185 29	1,171 72	1,160 06
5000	1,403 66	1,364 26	1,329 94	1,300 02	1,273 96	1,251 27	1,231 58	1,214 58	1,199 97
6000	1,484 40	1,437 11	1,395 92	1,360 03	1,328 74	1,301 51	1,277 87	1,257 44	1,239 87
7000	1,565 13	1,509 96	1,461 91	1,420 03	1,383 53	1,351 75	1,324 16	1,300 31	1,279 78
8000	1,645 86	1,582 81	1,527 90	1,480 03	1,438 31	1,402 00	1,370 45	1,343 17	1,319 68
9000	1,726 59	1,655 66	1,593 88	1,540 04	1,493 10	1,452 24	1,416 74	1,386 03	1,359 59
10000	1,807 33	1,728 51	1,659 87	1,600 04	1,547 89	1,502 48	1,463 04	1,428 90	1,399 49

Tableau 24 - Facteur d'augmentation ($q < 0$ °C)

Annexe E - COMPARAISONS DE LA CHAÎNE FRANÇAISE

En plus des étalonnages de l'étalon à miroir refroidi au NIST, les étalons successifs de la chaîne nationale ont été comparés à d'autres installations en France et en Europe.

E.1 Comparaison au LMD

Le LMD étudie la répartition verticale de la vapeur d'eau dans l'atmosphère. La teneur en vapeur d'eau varie avec l'altitude jusqu'à des valeurs extrêmes dans la stratosphère, où la température de gelée est de l'ordre de - 95 °C à - 75 °C. La température de l'air varie de - 90 °C à - 40 °C, pour une pression comprise entre 20 hPa et 200 hPa. Le laboratoire a développé un modèle d'hygromètre à point de givre dédié à cette application, couvrant les domaines spécifiques de température et de pression et pouvant être embarqué sous une nacelle de ballon stratosphérique, ainsi qu'un hygromètre à point de givre destiné à des mesures sur avion (entre 5 et 13 km d'altitude, soit sur un domaine de température de gelée de - 10 °C à - 75 °C, pour des pressions comprises entre 200 et 500 hPa).

Le laboratoire a également développé un banc d'étalonnage destiné à ces hygromètres. Le banc est un générateur à recirculation totale fonctionnant entre - 90 °C et + 20 °C, sous une pression comprise entre 20 hPa et 1000 hPa. Ce banc est opérationnel depuis 1969 et a été amélioré en 1979 [Ova85]. Deux comparaisons avec l'étalon de transfert du CETIAT ont eu lieu, en 1979 et 1984. Cette dernière comparaison a porté sur la gamme de température de - 20 °C à 16 °C et montre un écart inférieur aux incertitudes de mesure de l'étalon de transfert : $\pm 0,03$ °C au-dessus de 0 °C, $\pm 0,05$ °C en dessous de 0 °C.

E.2 Comparaison au MIKES

Le banc d'étalonnage du MIKES (Finlande) est un générateur à deux températures à recirculation partielle ou totale. L'air en sortie de saturateur est recyclé directement dans le pré-échangeur, une petite partie du débit est prélevée et envoyée sur l'hygromètre en étalonnage. Ce débit d'air peut ensuite être envoyé au milieu ambiant, ou recyclé dans le pré-saturateur. Le circuit est utilisé en boucle fermée pour les faibles températures de gelée. Le pré-saturateur, utilisé seulement pour les températures positives, est constitué de deux cylindres verticaux partiellement remplis d'eau, dans lesquels l'air vient « buller ».

Le saturateur est un tube horizontal contenant de l'eau dans sa moitié inférieure. Il est précédé d'un échangeur en forme de serpentin. La température de rosée de l'installation est mesurée par deux sondes à résistance de platine (Pt100), dont l'une est immergée dans l'eau liquide ou dans la glace et l'autre dans l'air en sortie de saturateur.

Le banc d'étalonnage du MIKES fonctionne sur le domaine de température de - 40 °C à 60 °C, avec des incertitudes allant de $\pm 0,05$ °C (pour les températures supérieures à - 20°C) à $\pm 0,08$ °C. Ce banc et le banc du CETIAT ont été comparés pour la première fois en 1992 sur le domaine de température de - 10 °C à 15 °C, puis en 1995 sur le domaine de - 40 °C à 60 °C, dans le cadre de l'inter comparaison européenne.

La comparaison des deux bancs montre des écarts moyens de $\pm 0,014$ °C, supérieurs à $\pm 0,05$ °C uniquement pour les points à - 40 °C et 5 °C.

E.3 Banc d'étalonnage de l'Air Liquide

Pour les températures de gelée comprises entre - 100 °C et - 60 °C, la référence nationale est le banc de l'Air Liquide. Le principe de ce banc, représenté sur la figure 63, est de saturer le gaz en vapeur d'eau puis de le diluer avec du gaz sec dans cinq étages de dilution successifs. Le dernier étage est le gaz « zéro », dont la température de gelée est inférieure à -120 °C [Sco91].

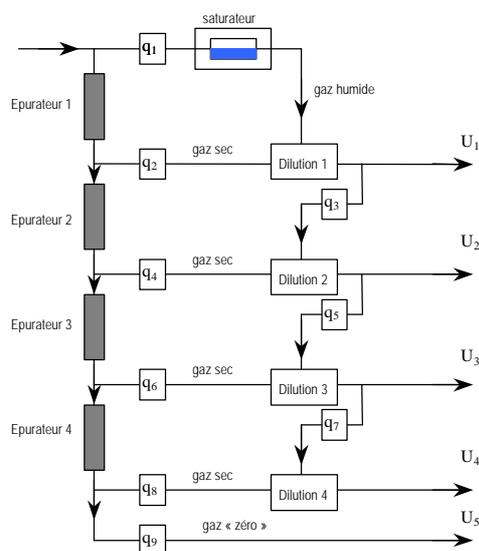


Figure 63 - Schéma de principe du banc à dilution de l'Air Liquide

La maîtrise des débits de chaque étage de dilution est primordiale. L'utilisation d'orifices soniques et d'un système de régulation des pressions dans l'ensemble de l'installation permet d'obtenir des débits identiques à chaque étage. L'incertitude de mesure de ce banc est de 2 % à 6 % sur la fraction volumique, soit environ $\pm 0,25$ °C sur la température de gelée [Sco94].

Annexe F - BILANS D'INCERTITUDE DES BANCS DU CETIAT

F.1 Incertitudes de mesure de la température de rosée

Composantes	Valeur estimée de l'incertitude (°C)	Facteur d'élargissement k	u ou s (°C)
Étalonnage de la sonde	0,01	2	0,005
Lissage de la correction	0,004	$\sqrt{3}$	0,00231
Dérive entre 2 étalonnages	0,030	$2\sqrt{3}$	0,0087
Auto échauffement de la sonde	0,0128	$2\sqrt{3}$	0,004
Influence de la température ambiante	0,033	$\sqrt{3}$	0,019
Reproductibilité	0,034	1	0,034
Répétabilité	0,003	1	0,003
Incertitude-type composée			0,041

Tableau 25 - Domaine de température de rosée de - 60 °C à 0 °C

Composantes	Valeur estimée de l'incertitude (°C)	Facteur d'élargissement k	u ou s (°C)
Étalonnage de la sonde	0,01	2	0,005
Lissage de la correction	0,004	$\sqrt{3}$	0,00231
Dérive entre 2 étalonnages	0,030	$2\sqrt{3}$	0,0087
Auto échauffement de la sonde	0,0128	$2\sqrt{3}$	0,004
Influence de la température ambiante	0,012	$\sqrt{3}$	0,007
Reproductibilité	0,013	1	0,013
Répétabilité	0,003	1	0,003
Incertitude type composée			0,019

Tableau 26 - Domaine de température de rosée de 0 °C à + 80 °C

F.2 Incertitudes sur la génération de l'air humide

Composantes	Valeur estimée de l'incertitude (°C)	Facteur d'élargissement k	u ou s (°C)
Stabilité du bain	0,00633	1	0,00633
Étanchéité du circuit d'air	0,03	$2\sqrt{3}$	0,0087
Mesure de la pression	0,004	$2\sqrt{3}$	0,00115
Influence du débit d'air dans le saturateur	0,008	$\sqrt{3}$	0,0046
Incertitude type composée			0,012

Tableau 27 - Domaine de température de rosée de - 60 °C à 0 °C

Composantes	Valeur estimée de l'incertitude (°C)	Facteur d'élargissement k	u ou s (°C)
Stabilité du bain	0,00316	1	0,00316
Étanchéité du circuit d'air	0,02	$2\sqrt{3}$	0,0058
Mesure de la pression	0,001	$2\sqrt{3}$	0,00029
Influence du débit d'air dans le saturateur	0,008	$\sqrt{3}$	0,0046
Incertitude type composée			0,008

Tableau 28 - Domaine de température de rosée de 0 °C à + 80 °C

F.3 Incertitudes sur la ligne de mesure

Composantes	Valeur estimée de l'incertitude (°C)	Facteur d'élargissement k	u ou s (°C)
Étalonnage du multimètre	0,00262	2	0,00131
Lissage de la correction	$7,7 \cdot 10^{-4}$	$\sqrt{3}$	$4,44 \cdot 10^{-4}$
Résolution	$2,56 \cdot 10^{-3}$	$\sqrt{3}$	$1,48 \cdot 10^{-3}$
Dérive	$5,13 \cdot 10^{-4}$	$\sqrt{3}$	$2,96 \cdot 10^{-4}$
Multiplexeur	$1,15 \cdot 10^{-3}$	$2\sqrt{3}$	$3,33 \cdot 10^{-4}$
Incertitude type composée			0,002

Tableau 29 - Domaine de température de rosée de - 60 °C à + 80 °C

Annexe G - RELATIONS DE DÉFINITION DE LA TEMPÉRATURE

G.1 Relations entre la résistance réduite W_r et la température T_{90}

Pour $T < 273,16$ K :

$$\ln(W_r(T_{90})) = A_0 + \sum_{i=1}^{12} A_i \left(\left(\ln\left(\frac{T_{90}}{273,16}\right) + 1,5 \right) / 1,5 \right)^i \quad (97.)$$

Fonction inverse, à 1 mK près :

$$\frac{T_{90}}{273,16} = B_0 + \sum_{i=1}^{15} B_i ((W_r(T_{90}))^{1,6} - 0,65) / 0,35)^i \quad (98.)$$

Pour $273,16$ K $< T < 1234,94$ K (961,78 °C) :

$$W_r(T_{90}) = C_0 + \sum_{i=1}^9 C_i ((T_{90} - 754,15) / 481)^i \quad (99.)$$

Fonction inverse, à 0,13 mK près :

$$T_{90} - 273,16 = D_0 + \sum_{i=1}^9 D_i ((W_r(T_{90})) - 2,64) / 1,64)^i \quad (100.)$$

G.2 Valeurs des coefficients

i	A_i	B_i	C_i	D_i
0	-2,135 347 29	0,183 324 722	2,781 572 54	439,932 854
1	3,183 247 20	0,240 975 303	1,646 509 16	472,418 020
2	-1,801 435 97	0,209 108 771	-0,137 143 90	37,684 494
3	0,717 272 04	0,190 439 972	-0,006 497 67	7,472 018
4	0,503 440 27	0,142 648 498	-0,002 344 44	2,920 828
5	-0,618 993 95	0,077 993 465	0,005 118 68	0,005 184
6	-0,053 323 22	0,012 475 611	0,001 879 82	-0,963 864
7	0,280 213 62	-0,032 267 127	-0,002 044 72	-0,188 732
8	0,107 152 24	-0,075 291 522	-0,000 461 22	0,191 203
9	-0,293 028 65	-0,056 470 670	0,000 457 24	0,049 025
10	0,044 598 72	0,076 201 285	-	-
11	0,118 686 32	0,123 893 204	-	-
12	-0,052 481 34	-0,029 201 193	-	-
13	-	-0,091 173 542	-	-
14	-	0,001 317 696	-	-
15	-	0,026 025 526	-	-

Tableau 30 - Coefficients A_i , B_i , C_i et D_i des relations de définition de la température

Annexe H - INCERTITUDES D'ÉTALONNAGE AUX POINTS FIXES

H.1 Incertitude au point triple de l'eau (+ 0,01 °C)

Composantes	Valeur estimée de l'incertitude (mK)	Facteur d'élargissement k	u ou s (mK)
1 - Reproductibilité	2,2	$2\sqrt{3}$	0,64
2 - Mise en œuvre			
3 - Correction de pression hydrostatique	0,007	$2\sqrt{3}$	0,00
4 - Résolution du pont de mesure	1	$2\sqrt{3}$	0,29
5 - Stabilité résistance interne et pont	négligeable	$2\sqrt{3}$	-
6 - Correction d'auto-échauffement	0,3	$2\sqrt{3}$	0,09
7 - Flux de chaleur parasite	0,1	$2\sqrt{3}$	0,03
8 - Réalisation du point	0,2	$2\sqrt{3}$	0,06
Incertitude-type composée			1,4

Tableau 31 - Incertitude-type au point triple de l'eau

- 1 - Écart maximum mesuré
- 2 - Expérience et rapport BNM-INM Comparaison BIPM 1995
- 3 - Position du milieu de l'élément sensible connue à $\pm 0,5$ cm
- 4 - Validation interne 1999 et donnée constructeur
- 5 - Négligeable : à vérifier
- 6 - Détermination liée au bruit avec courant $\sqrt{2}$ mA
- 7 - Comparaison BIPM – rapport BNM-INM
- 8 - Comparaison BIPM – printemps 1999

H.2 Incertitude au point fixe de l'argon (- 189,3442 °C)

Composantes	Valeur estimée de l'incertitude (mK)	Facteur d'élargissement k	u ou s (mK)
1 - Répétabilité de la mesure	0,49	2	0,2
2 - Valeur de la référence	0,49	2	0,2
3 - Interprétation du palier	0,5	2	0,3
4 - Correction de pression hydrostatique	négligeable	2	-
5 - Répétabilité du thermomètre (à court terme)	0,1	2	0,1
6 - Flux thermiques parasites	0,25	2	0,1
7 - Correction d'auto-échauffement	0,15	2	0,1
8 - Résolution du pont de mesure	1	$2\sqrt{3}$	0,3
Incertitude due au pont F700 :			
9 - Coefficient de température de la résistance interne	1	2	0,5
10 - Dérive de la résistance interne	0,5	2	0,3
11- Exactitude sur le rapport de pont	négligeable	-	-
12 - Incertitude au point triple de l'eau propagée selon W	0,16	1	0,2
Incertitude-type composée			1,6

Tableau 32 - Incertitude-type au point fixe de l'argon

- 1 - Donnée BNM-INM
- 2 - Dispersion du lot de référence au BNM-INM
- 3 - Largeur de transition du palier (20 % - 80 %)
- 4 - Position du milieu de l'élément sensible connue à $\pm 0,5$ cm
- 5 - Répétabilité pendant le temps de l'étalonnage complet du thermomètre
- 6 - Soupape \pm chargée
- 7 - Détermination liée au bruit avec courant $\sqrt{2}$ mA
- 8 - Résistance interne de 100 Ω , 1 digit correspond à 1 mK
- 9 - Température ± 1 °C avec un coefficient de température de 1 ppm.°C⁻¹
- 10 - Estimée à 0,5 ppm pour la durée de l'étalonnage (quinze jours)
- 11 - Entre les rapports extrêmes (0,05 et 0,4), par rapport à la résolution du pont
- 12 - Propagée selon W : $W(\text{Ar}) = 0,22$

H.3 Incertitude au point fixe du mercure (- 38,8344 °C)

Composantes	Valeur estimée de l'incertitude (mK)	Facteur d'élargissement k	u ou s (mK)
1 - Répétabilité de la mesure	0,15	2	0,1
2 - Valeur de la référence	0,23	2	0,1
3 - Interprétation du palier	0,1	2	0,1
4 - Correction de pression hydrostatique	0,04	2	0,0
5 - Répétabilité du thermomètre (à court terme)	0,1	2	0,1
6 - Flux thermiques parasites	0,25	2	0,1
7 - Correction d'auto-échauffement	0,15	2	0,1
8 - Résolution du pont de mesure	1	$2\sqrt{3}$	0,3
Incertitude due au pont F700 :			
9 - Coefficient de température de la résistance interne	1	2	0,5
10 - Dérive de la résistance interne	0,5	2	0,3
11- Exactitude sur le rapport de pont	négligeable	-	-
12 - Incertitude au point triple de l'eau propagée selon W	0,59	1	0,6
Incertitude-type composée			1,8

Tableau 33 - Incertitude-type au point fixe du mercure

- 1 - Valeur évaluée sur quatre mesures
- 2 - Dispersion du lot de référence au BNM-INM
- 3 - Largeur de transition du palier (20 % - 80 %)
- 4 - Position du milieu de l'élément sensible connue à $\pm 0,5$ cm
- 5 - Répétabilité pendant le temps de l'étalonnage complet du thermomètre
- 6 - Thermomètre relevé de cinq centimètres
- 7 - Détermination liée au bruit avec courant $\sqrt{2}$ mA
- 8 - Résistance interne de 100 Ω , 1 digit correspond à 1 mK
- 9 - Température ± 1 °C avec un coefficient de température de 1 ppm.°C⁻¹
- 10 - Estimée à 0,5 ppm pour la durée de l'étalonnage (quinze jours)
- 11 - Entre les rapports extrêmes (0,05 et 0,4), par rapport à la résolution du pont
- 12 - Propagée selon W : $W(\text{Hg}) = 0,84$

H.4 Incertitude au point fixe du gallium (+ 29,7646 °C)

Composantes	Valeur estimée de l'incertitude (mK)	Facteur d'élargissement k	u ou s (mK)
1 – Reproductibilité	0,05	$2\sqrt{3}$	0,01
2 – Correction de pression hydrostatique	0,013	$2\sqrt{3}$	0,00
3 – Résolution du pont de mesure	1	$2\sqrt{3}$	0,29
4 – Stabilité de la résistance interne du pont	-	-	-
5 – Correction d'auto-échauffement	0,3	$2\sqrt{3}$	0,09
6 – Flux de chaleur parasite	0,1	$2\sqrt{3}$	0,03
7 – Réalisation du point	0,08	$2\sqrt{3}$	0,02
8 – Choix de la fraction de métal en phase liquide	0,06	$2\sqrt{3}$	0,02
9 – Propagation de l'incertitude au point triple de l'eau	0,71	1	0,79
Incertitude-type composée			1,6

Tableau 34 - Incertitude-type au point fixe du gallium

- 1 - Écart maximum mesuré
- 2 - Position du milieu de l'élément sensible connue à $\pm 0,5$ cm
- 3 - Validation interne 1999 et donnée constructeur
- 4 - Négligeable : à vérifier
- 5 - Détermination liée au bruit avec courant $\sqrt{2}$ mA
- 6 - Comparaison BIPM – rapport BNM-INM
- 7 - Comparaison BIPM – printemps 1999
- 8 - Estimée à $\pm 1/8$ de la dérive moyenne
- 9 - Propagée selon W : $W(\text{Ga}) = 1,12$

H.5 Incertitude au point fixe de l'indium (+ 156,5985 °C)

Composantes	Valeur estimée de l'incertitude (mK)	Facteur d'élargissement k	u ou s (mK)
1 – Reproductibilité	0,44	$2\sqrt{3}$	0,13
2 – Correction de pression hydrostatique	0,03	$2\sqrt{3}$	0,01
3 – Résolution du pont de mesure	1	$2\sqrt{3}$	0,29
4 – Stabilité de la résistance interne du pont	-	-	-
5 – Correction d'auto-échauffement	0,3	$2\sqrt{3}$	0,09
6 – Flux de chaleur parasite	0,2	$2\sqrt{3}$	0,06
7 – Réalisation du point	0,52	$2\sqrt{3}$	0,15
8 – Choix de la fraction de métal en phase liquide	0,3	$2\sqrt{3}$	0,09
9 – Propagation de l'incertitude au point triple de l'eau	0,71	1	1,13
Incertitude-type composée			2,4

Tableau 35 - Incertitude-type au point fixe de l'indium

- 1 - Écart maximum mesuré
- 2 - Position du milieu de l'élément sensible connue à $\pm 0,5$ cm
- 3 - Validation interne 1999 et donnée constructeur
- 4 - Négligeable : à vérifier
- 5 - Détermination liée au bruit avec courant $\sqrt{2}$ mA
- 6 - Voir profil déterminé en Janvier 1998
- 7 - Différence cellule 114 125 43 comparaison Euromet
- 8 - Estimée à $\pm 1/8$ de la dérive moyenne
- 9 - Propagée selon W : $W(\ln) = 1,6$