

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MENTOURIE DE CONSTANTINE
FACULTE DES SCIENCES DE L'INGENIEUR
DEPARTEMENT DE GENIE CLIMATIQUE

N° d'ordre :

Série :.....



Présentée pour l'obtention du diplôme de Magister
En Génie Climatique

***Modélisation des propriétés
thermodynamiques
Des fluides frigorigènes***

Option
Réfrigération et thermique du bâtiment
Par
HAMDOUCHE KHIREDINE

Devant le jury :

Président : A.KAABI

Rapporteur : Y.KHETIB

Examineur : A.H.MENIAI

Examineur : S.ROUABAH

Prof : Univ.Mentouri de Constantine

MC : Univ.Mentouri de Constantine

Prof : Univ.Mentouri de Constantine

MC : Univ. Mentouri de Constantine

Soutenue le :

Sommaire

Nomenclature

<i>Introduction générale</i> -----	1
---	----------

Chapitre I : Les fluides frigorigènes classification et sélection

1-1 Classification des fluides frigorigènes -----	4
1-1-1 corps purs halogénés -----	5
1-1-2 mélanges zéotropes -----	5
1-1-3 mélanges azéotropes -----	5
1-1-4 Hydrocarbures -----	6
1-1-5 Les composés inorganiques -----	6
1-2 Critères de sélection des fluides frigorigènes -----	6
1-2-1 les anciennes règles -----	6
1-2-2 nouvelles règles de sélection -----	7

Recherche bibliographique

Chapitre 2 : Calcul des propriétés critiques des corps purs et de mélanges des corps purs

Introduction -----	10
2-1 Calcul des propriétés critiques des corps purs -----	10
2-1-1 Calcul de la température critique -----	11
2-1-1-1 méthode de LYDERSEN -----	11
2-1-1-2 méthode de LEE-KESLER -----	12
2-1-1-3 méthode de FEDORRS -----	12
2-1-1-4 méthode de ZIDELKHEIR-CHITOUR -----	12
2-1-2 Calcul de la pression critique -----	13
2-1-2-1 méthode de LEDERSEN -----	13
2-1-2-2 méthode de LEE-KESLER -----	13
2-1-2-3 méthode de WATAN NASIRI-OWENS et STARLING -----	14
2-1-2-4 méthode de ZIDELKHIER-CHITOUR -----	14
2-1-3 Calcul du volume critique -----	15
2-1-3-1 méthode de REIDEL -----	15
2-1-3-2 méthode de LYDERSEN -----	15
2-1-3-3 méthode de SANCHEZ -----	15

2-1-3-4 méthode de ZIDELKHEIR-CHITOUR-----	16
2-2 Calcul des propriétés critiques des mélanges des corps purs	
2-2-1 Calcul des propriétés pseudo - critiques des mélanges-----	17
2-2-2 Calcul des propriétés critiques vraies des mélanges-----	18
2-2-2-1 Température critique-----	18
2-2-2-1-1 méthode de CHUEH-PRAUSNTZ-----	18
2-2-2-1-2 méthode de LI-----	18
2-2-2-2 Pression critique-----	19
2-2-2-2-1 méthode de KREGLEWSKI-----	19
2-2-2-2-2 méthode de CHUEH-PRAUSNTZ-----	19
2-2-2-3 Volume critique-----	20
2-3 Calcul des propriétés thermodynamiques et volumiques par les équations d'état	
2-3-1 les équations d'état -----	21
2-3-1-1 équation d'état des gaz parfait-----	21
2-3-1-2 les équations d'état cubiques -----	22
2-3-1-2-1 équation d'état de VAN DER WAALS-----	22
2-3-1-2-2 équation d'état de SOAVE-REDLICH-KWONG-----	23
2-3-1-2-3 équation d'état de PENG-ROBINSON-----	24
2-3-1-2-4 équation d'état d' ADACHI-LU-SUGIE-----	25
2-3-1-2-5 équation d'état de PENG-ROBINSON-STRYK-VERA-----	25
2-3-1-2-6 équation d'état de JAN-TSAI-----	26
2-3-1-3 les équations d'état non cubiques-----	27
2-3-1-3 -1 équation d'état de VIRIEL-----	27
2-3-1-3-2 équation d'état de BENEDICT-WEBB-RUBIN-----	27
2-3-1-3-3 équation d'état de LEE-KESLER-----	28
2-3-1-3-4 équation d'état quartique généralisée de SHAH-LIN- BIENKOWSKI -	
COCHRANE-----	29
2-4 Application des équations d'état aux mélanges	
2-4-1 introduction -----	30
2-4-2 Règles de mélange appliquées aux équations d'état cubiques-----	30
2-4-2-1 règle du mélange conventionnel -----	30
2-4-2-2 règle de mélange de PANAGIOTOPOULOS-REID-----	31
2-4-2-3 règle de mélange de HURON-VIDAL-----	31
2-4-3 Règles de mélange appliquées aux équations non cubiques-----	32

2-4-3-1 règle de mélange pour l'équation d'état B.W.R-----	32
2-4-3-2 règle de mélange pour l'équation d'état de LEE-KESLER-----	33
2-4-3-2-1 règle de mélange de LEE-KESLER-----	33
2-4-3-2-2 règle de mélange de PLOCKER -----	33

Chapitre 3 Etude d'équilibre liquide - vapeur

3-1 bases thermodynamiques de l'équilibre liquide –vapeur-----	34
3-2 Equation de l'équilibre liquide- vapeur solution idéale-----	36
3-2-1 mélanges idéaux à faible pression-----	36
3-2-2 mélanges idéaux à pression modérée-----	36
3-3 Equilibre liquide – vapeur solution non idéal-----	37
3-3- 1 calcul des équilibres liquide – vapeur par les modèles de coefficient d'activité-----	37
3-3-1-1 calcul de coefficient d'activité par le modèle semi - prédictif-----	37
3-3-1-2 modèle de prévision de calcul du coefficient d'activité -----	40
3-3- 2 calcul des équilibres liquide – vapeur par les équations d'état-----	44
3-3-2-1 Equation d'état de SOAVE – REDLICH – KWONG-----	44
3-3-2-2 Equation d'état de PENG – ROBINSON-----	45
3-3-2-3 Equation de LEE – KESLER et PLOCKER-----	46

Chapitre 4 la modélisation (choix du modèle)

Introduction -----	48
4-1 estimation de grandeurs critiques par contribution de groupes-----	48
4-2 choix de l'équation d'état -----	49
4-3 calcul de la chaleur spécifique pour un gaz parfait-----	50
4-4 estimation de la tension de vapeur-----	50
4-5 estimation de la densité du liquide saturé-----	50
4-6 estimation de la surface de tension -----	51
4-7 calcul des propriétés thermodynamiques pour les corps purs à partir de l'équation de PENG - ROBINSON -----	51
4-7-1 énergie libre-----	51
4-7-2 enthalpie -----	51
4-7-3 entropie-----	52
4-7-4 chaleur spécifique à pression constante-----	52
4-7-5 chaleur spécifique à volume constant-----	53
4-7-6 le rapport de chaleur spécifique-----	53

4-8 Calcul des propriétés thermodynamiques d'un mélange des corps purs -----	53
4-8-1 règle de KAY-----	53
4-8-2 entropie-----	54
4-8-3 enthalpie-----	54
4-9 calcul des propriétés de la vapeur surchauffée -----	54
4-10 calcul des propriétés du liquide saturé et sous pression -----	55
* Organigrammes-----	57

Chapitre 5 Résultats et discussion

Introduction -----	65
5-1 le fluide frigorigène R22 -----	66
5-1-1 enthalpie massique -----	66
5-1-2 volume massique -----	68
5-1-3 entropie massique -----	70
5-2 le fluide frigorigène R123 -----	72
5-1-1 enthalpie massique -----	72
5-2-2 volume massique -----	74
5-2-3 entropie massique -----	76
5-3 le fluide frigorigène R134a -----	78
5-3-1 enthalpie massique -----	78
5-3-2 volume massique-----	80
5-3-3 entropie massique -----	82
5-4 le fluide frigorigène R600a -----	84
5-4-1 enthalpie massique -----	84
5-4-2 volume massique -----	87
5-4-3 entropie massique -----	89
5-5 le fluide frigorigène R410A -----	91
5-5-1 enthalpie massique -----	91
5-5-2 volume massique -----	94
5-5-3 entropie massique -----	96
5-6 le fluide frigorigène R407C -----	98
5-6-1 enthalpie massique -----	98
5-6-2 volume massique -----	100
5-6-3 entropie massique -----	102

* tableaux récapitulatifs -----	104
<i>Conclusion et Recommandations</i> -----	106
<i>Référence bibliographique</i> -----	109
<i>Annexes</i>	
<i>Annexe 1</i> -----	112
<i>Annexe 2</i> -----	119
<i>Annexe 3</i> -----	123
<i>Résumé</i>	

Nomenclature

A : la quantité de CO₂ en kg

a : facteur lié à l'interaction intermoléculaire

b : le covolume

c : nombre de constituants

D : le temps d'utilisation en années

E : la consommation annuelle d'énergie de l'équipement en kW.h

e : taux de fuite annuel de l'équipement en %

f : force de fugacité

G: énergie libre de Gibbs

GWP : Potentiel d'échauffement de la planète

k_i : constante d'équilibre

H : enthalpie massique en kJ/kg

M : la masse du fluide en kg

m : nombre d'atomes de carbone

ODP : potentiel d'appauvrissement de la couche d'ozone

P : pression en Pa ou Bar

R : constante de gaz parfait en JK⁻¹mol⁻¹

r : variance

r_k : coefficient d'activité du groupe k

S : entropie massique en kJ/kg.K

S_{pGr} : poids spécifique

T : température en K ou °C

TEWI : total equivalent warming impact

U : énergie interne

V: volume molaire en kg/mole

ω : facteur acentrique

x : fraction de fluide récupéré en fin de vie d'équipement

y : fraction molaire

z : facteur de compressibilité

Notation grecque

α : terme correctif de l'équation de Peng-Robinson

μ : moment dipolaire modifié

Ω : coefficient de correction de Peng-Robinson

ρ : densité du liquide saturé en kg/m^3

γ : coefficient d'activité

Γ_k : coefficient d'activité de groupe k

β : nombre de phase

φ : coefficient de fugacité

Φ : fraction volumique

τ_{ij} : paramètre de forces intermoléculaires

δ : contribution des différents groupes

σ : surface de tension

ν : nombre de groupe

indice

c : critique

ci : critique de l'élément i

cm : critique de mélange

i : élément i

j : élément j

k : élément k

m : mélange

o : de référence

p : pression constante

t : température constante

r : réduite

v : volume constante

puissance

E : excès

E(HS) : solution homogène ou régulière

E(R) : solution résiduelle

L : liquide

o : pour le gaz parfait

V : vapeur

* Liste des figures

		page
Figure 1	Courbe P-V-T d'un corps pur	10
Figure 2	Courbe P-V-T d'un mélange	11
Figure 3	domaine d'équilibre liquide-vapeur des mélanges	17
Figure V1	Représentation de la courbe de saturation sur le diagramme (lnP,h) R22	66
Figure V2	Représentation de la courbe de saturation sur le diagramme (P,v) R22	68
Figure V3	Représentation de la courbe de saturation sur le diagramme (t;s) R22	70
Figure V4	Représentation de la courbe de saturation sur le diagramme (lnP,h) R123	72
Figure V5	Représentation de la courbe de saturation sur le diagramme (P,v) R123	74
Figure V6	Représentation de la courbe de saturation sur le diagramme (t;s) R123	76
Figure V7	Représentation de la courbe de saturation sur le diagramme (lnP,h) R134a	78
Figure V8	Représentation de la courbe de saturation sur le diagramme (P,v) R134a	80
Figure V9	Représentation de la courbe de saturation sur le diagramme (t;s) R134a	82
Figure V10	Représentation de la courbe de saturation sur le diagramme (lnP,h) R600a	85
Figure V11	Représentation de la courbe de saturation sur le diagramme (P,v) R600a	87
Figure V12	Représentation de la courbe de saturation sur le diagramme (t;s) R600a	89
Figure V13	Représentation de la courbe de saturation sur le diagramme (lnP,h) R410A	92
Figure V14	Représentation de la courbe de saturation sur le diagramme (P,v) R410A	94
Figure V15	Représentation de la courbe de saturation sur le diagramme (t;s) R410A	96
Figure V16	Représentation de la courbe de saturation sur le diagramme (lnP,h) R407C	98
Figure V17	Représentation de la courbe de saturation sur le diagramme (P,v) R407C	100
Figure V18	Représentation de la courbe de saturation sur le diagramme (t;s) R407C	102

Liste des tableaux

Tableau V1	comparaison entre les valeurs de l'enthalpie massique, de la vapeur surchauffée obtenues par PR et le logiciel Cool Pack. (R22)
Page 67	
Tableau V2	comparaison entre les valeurs du enthalpie massique,du liquide sous pression obtenues par PR et le logiciel Cool Pack. (R22)
Page 67	
Tableau V3	comparaison entre les valeurs du volume massique, de la vapeur surchauffée obtenues par PR et le logiciel Cool Pack. (R22)
Page 69	
Tableau V4	comparaison entre les valeurs du volume massique,du liquide sous pression obtenues par PR et le logiciel Cool Pack. (R22)
Page 69	
Tableau V5	comparaison entre les valeurs de l'entropie massique, de la vapeur surchauffée obtenues par PR et le logiciel Cool Pack. (R22)
Page 71	
Tableau V6	comparaison entre les valeurs de l'entropie massique,du liquide sous pression obtenues par PR et le logiciel Cool Pack. (R22)
Page 71	
Tableau V7	comparaison entre les valeurs de l'enthalpie massique, de la vapeur surchauffée obtenues par PR et le logiciel Cool Pack. (R123)
Page 73	
Tableau V8	comparaison entre les valeurs du enthalpie massique,du liquide sous pression obtenues par PR et le logiciel Cool Pack. (R123)
Page 74	
Tableau V9	comparaison entre les valeurs du volume massique, de la vapeur surchauffée obtenues par PR et le logiciel Cool Pack. (R123)
Page 75	
Tableau V10	comparaison entre les valeurs du volume massique,du liquide sous pression obtenues par PR et le logiciel Cool Pack. (R123)
Page 75	
Tableau V11	comparaison entre les valeurs de l'entropie massique, de la vapeur surchauffée obtenues par PR et le logiciel Cool Pack. (R123)
Page 77	
Tableau V12	comparaison entre les valeurs de l'entropie massique,du liquide sous pression obtenues par PR et le logiciel Cool Pack. (R123)
Page 77	
Tableau V13	comparaison entre les valeurs de l'enthalpie massique, de la vapeur surchauffée obtenues par PR et le logiciel Cool Pack. (R134a)
Page 79	
Tableau V14	comparaison entre les valeurs du enthalpie massique,du liquide sous pression obtenues par PR et le logiciel Cool Pack. (R134a)
Page 79	
Tableau V15	comparaison entre les valeurs du volume massique, de la vapeur surchauffée obtenues par PR et le logiciel Cool Pack. (R134a)
Page 81	
Tableau V16	comparaison entre les valeurs du volume massique,du liquide sous pression obtenues par PR et le logiciel Cool Pack. (R134a)
Page 81	
Tableau V17	comparaison entre les valeurs de l'entropie massique, de la vapeur surchauffée obtenues par PR et le logiciel Cool Pack. (R134a)
Page 83	
Tableau V18	comparaison entre les valeurs de l'entropie massique,du liquide sous pression obtenues par PR et le logiciel Cool Pack. (R134a)
Page 83	
Tableau V19	comparaison entre les valeurs de l'enthalpie massique, de la vapeur surchauffée obtenues par PR et le logiciel Cool Pack. (R600a)
Page 86	
Tableau V20	comparaison entre les valeurs du enthalpie massique,du liquide sous pression obtenues par PR et le logiciel Cool Pack. (R600a)
Page 86	

Tableau V21	comparaison entre les valeurs du volume massique, de la vapeur surchauffée obtenues par PR et le logiciel Cool Pack. (R600a)
Page 88	
Tableau V22	comparaison entre les valeurs du volume massique, du liquide sous pression obtenues par PR et le logiciel Cool Pack. (R600a)
Page 88	
Tableau V23	comparaison entre les valeurs de l'entropie massique, de la vapeur surchauffée obtenues par PR et le logiciel Cool Pack. (R600a)
Page 90	
Tableau V24	comparaison entre les valeurs de l'entropie massique, du liquide sous pression obtenues par PR et le logiciel Cool Pack. (R600a)
Page 90	
Tableau V25	comparaison entre les valeurs de l'enthalpie massique, de la vapeur surchauffée obtenues par PR et le logiciel Cool Pack. (R410A)
Page 93	
Tableau V26	comparaison entre les valeurs du enthalpie massique, du liquide sous pression obtenues par PR et le logiciel Cool Pack. (R410A)
Page 93	
Tableau V27	comparaison entre les valeurs du volume massique, de la vapeur surchauffée obtenues par PR et le logiciel Cool Pack. (R410A)
Page 95	
Tableau V28	comparaison entre les valeurs du volume massique, du liquide sous pression obtenues par PR et le logiciel Cool Pack. (R410A)
Page 95	
Tableau V29	comparaison entre les valeurs de l'entropie massique, de la vapeur surchauffée obtenues par PR et le logiciel Cool Pack. (R410A)
Page 97	
Tableau V30	comparaison entre les valeurs de l'entropie massique, du liquide sous pression obtenues par PR et le logiciel Cool Pack. (R410A)
Page 97	
Tableau V31	comparaison entre les valeurs de l'enthalpie massique, de la vapeur surchauffée obtenues par PR et le logiciel Cool Pack. (R407C)
Page 99	
Tableau V32	comparaison entre les valeurs du enthalpie massique, du liquide sous pression obtenues par PR et le logiciel Cool Pack. (R407C)
Page 99	
Tableau V33	comparaison entre les valeurs du volume massique, de la vapeur surchauffée obtenues par PR et le logiciel Cool Pack. (R407C)
Page 101	
Tableau V34	comparaison entre les valeurs du volume massique, du liquide sous pression obtenues par PR et le logiciel Cool Pack. (R407C)
Page 101	
Tableau V35	comparaison entre les valeurs de l'entropie massique, de la vapeur surchauffée obtenues par PR et le logiciel Cool Pack. (R407C)
Page 103	
Tableau V36	comparaison entre les valeurs de l'entropie massique, du liquide sous pression obtenues par PR et le logiciel Cool Pack. (R407C)
Page 103	

INTRODUCTION GENERALE

La recherche et le développement de nouveaux composés chimiques tels que les pesticides, les produits pharmaceutiques, les solvants industriels, les réfrigérants etc., sont une tâche complexe et importante. Dans la majorité des cas, l'introduction de nouveaux développements ont lieu sur la base de procédés empiriques fondés sur l'observation. Cependant avec le développement de moyens de calculs assez puissants et avec la généralisation de l'utilisation de telles machines, des techniques assez fiables pour résoudre des problèmes liés à la conception de nouveaux composés ont été élaborées et ont permis ou permettront la mise en évidence de nouveaux solvants assez efficaces, des herbicides et des pesticides très performants et en particulier des réfrigérants moins agressifs envers l'environnement et pouvant satisfaire les besoins de domaines assez vastes tels que celui de la climatisation, la conservation des produits élémentaires,.....etc. la majorité des méthodes de conception de nouveaux constituants ont pour objectif fondamental de trouver une relation entre les propriétés physiques et la structure moléculaire de tout constituant. Leur fiabilité dépend surtout de la manière dont est élaborée cette relation.

D'un point de vue thermodynamique et économique, il existe peu de fluides répondants aux exigences de l'industrie du froid, les principales familles de fluides utilisables sont :

- les CFC, ils sont dits fortement halogénés, ils contiennent du chlore et de fluor.

Les chlorofluorocarbures comme le R11, R12 sont appelé encore fréon.

- les hydro-chlorofluorocarbures ou les HCFC comme le R22, R409 sont partiellement halogénés et contiennent moins de chlore et de fluor que les CFC.
- les HCF ou hydro- fluorocarbures comme le R134a, R404 ne contiennent pas de chlore.

Cependant les CFC et les HCFC contribuent à la destruction de la couche d'ozone du faite la présence du chlore et du fluor dans les molécules réagissant chimiquement et détruisant les molécules d'ozone, d'où l'apparition d'un trou dans la couche d'ozone protecteur de la planète terre contre les rayons ultraviolets causeur du cancer de la peau. Toute fois l'accumulation des CFC, HCFC et des HCF dans l'atmosphère contribue au réchauffement de la planète c'est ce qu'on appelle l'effet de serre.

Les CFC sont les plus nocifs pour l'environnement c'est pour cela que leur production et leur utilisation sont désormais interdites. Cependant les HCFC et les HFC sont réglementés et subissent

le même sort que les CFC dans quelques années en particulier les HCFC puisque les HFC sont les moins nocifs.

Ainsi on peut envisager que dans le futur des mesures restrictives de production de tout composé halogéné seront adoptées. Cela va créer un problème au niveau des systèmes frigorifiques actuellement utilisés ou eux même subiront des modifications. Deux axes d'évolution sont envisagés :

- recherche des fluides frigorigènes sans effet serre et sans effet sur la couche d'ozone, possédant des caractéristiques similaires aux CFC utilisés dans les systèmes à compression frigorifique.
- Mise au point de développement d'autres systèmes frigorifiques.

Notre objective dans ce travail est élaboration d'un outil de calcul des propriétés thermodynamiques des fluides frigorifiques les plus utilisés dans le domaine du froid.

Le choix des paramètres à définir s'est porté sur les domaines vapeur et liquide du fluide. En effet, ces deux domaines permettent le plus d'intérêt pour les calculs des machines frigorifiques.

Les propriétés concernées par le calcul sont les propriétés thermodynamiques : température, pression, densité, volume spécifique, entropie, enthalpie, énergie interne.

Plusieurs fluides couramment utilisés sont concernés par la modélisation, parmi eux : R22, R134a, R123, R410A (le mélange azéotropique du R32 et R125), R407C (le mélange zéotropique du R125, R32 et R134a).

Pour cela il faut disposer d'un minimum d'équations de base qui constituent le modèle mathématique du fluide. En général, les équations de base sont celles de la phase vapeur de la pression de vapeur saturante, de la densité du liquide saturée et de la chaleur massique à pression ou à volume constant.

La connaissance de ces équations permet d'accéder, après calcul aux paramètres d'état du fluide (la pression P , le volume V , l'entropie S , l'enthalpie H , etc.) qui seront utilisées dans des calculs des cycles frigorifiques.

Ce travail comporte en plus de l'élaboration de l'outil de calcul, une recherche des équations d'état et des modèles mathématiques disponibles actuellement permettant de produire le plus fidèlement possible les propriétés thermodynamiques des fluides sélectionnés pour l'étude.

Afin de cerner les différents aspects du problème, nous avons divisé le travail faisant l'objet de cette thèse en cinq chapitres.

Le premier chapitre traite le critère du choix du fluide frigorigène, leurs classifications et enfin les anciennes et nouvelles règles de sélection.

Le deuxième chapitre comporte les principales règles de calcul des grandeurs critiques propriétés thermodynamiques et volumétriques des fluides frigorigènes utilisant les corrélations et les équations d'état.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude de l'équilibre vapeur - liquide et les principaux modèles de calcul du coefficient d'activité.

Dans le quatrième chapitre nous avons exposé le modèle choisi pour le calcul des propriétés thermodynamiques des fluides frigorigènes choisis.

Le cinquième chapitre comporte les résultats et la discussion de ces derniers pour chaque fluide choisi.

Chapitre I

Les fluides frigorigènes : classification et sélection

INTRODUCTION

Le dioxyde de carbone (CO₂), le dioxyde de soufre (SO₂) et l'ammoniac NH₃ sont les premiers fluides naturels utilisés dans les machines à compression pour la production du froid. C'est dans les années 1930 que l'utilisation des composés chlorofluorocarbure dites les CFC ont été proposés par les chimistes comme fluides frigorigènes à cause de leur stabilité et leur aspect inoffensif.

Ainsi, dans les années 1980, la découverte que les CFC contribuent d'une façon importante dans l'appauvrissement de la couche d'ozone a entraîné leur élimination on mettant en évidence des mesures au niveau international (protocole de Montréal, 1988) afin de réglementer l'utilisation des gaz contribuant à appauvrir la couche d'ozone.

Comme substituts aux CFC, les HCFC et Les HFC ont été proposés par les chimistes qui appartiennent à la même famille que les chlorofluorocarbures.

Cependant les HCFC contiennent au moins un hydrogène et les HFC ne contiennent plus le chlore.

Vis à vis à la couche d'ozone les HCFC ont un effet destructeur moins réduit que les CFC mais ils sont été pris par des mesures d'interdiction et ont été remplacés par d'autres fluides dont les HFC.

On conclusion seuls les HFC sont inoffensifs pour la couche d'ozone cependant ils contribuent à l'échauffement de la planète en renforçant l'effet de serre. A ce titre ils ont également fait l'objet d'une réglementation suite au protocole de Kyoto 1998.

Enfin malgré cet inconvénient, les HFC restent pour l'instant, avec les mélanges comme les fluides d'avenir.

1-1 classification des fluides frigorigènes :

Les fluides frigorigènes sont identifiés par une numérotation qui est définie par le standard ASHRAE 34 et par la norme internationale ISO 812. Elle concerne aussi bien les halogènes que les fluides naturels.

Pour caractériser un fluide frigorigène on utilise une notation du type RXYZ ou R veut dire fluide frigorigène, X, Y, Z sont les chiffres caractéristiques de la composition et en fonction de cette notation, on peut donner la classification suivante des principaux fluides frigorigènes.

1-1-1 CORPS PURS HALOGENES

Les principales familles des fluides utilisables sont les CFC, HCFC et HFC.

- les CFC (chlorofluorocarbures comme le R11, R12 appelé encore fréon) ils sont dits fortement halogénés car ils contiennent du Cl et F.
- les HCFC (hydro-chlorofluorocarbures, comme le R22 ou R409) ils sont dits partiellement halogénés et contiennent moins de Cl et de F que les CFC.
- les HFC (hydro- fluorocarbures, comme le R134a, le R404) ils ne contiennent pas de Cl.

Les corps halogénés sont utilisés à l'état pur ou en mélange zéotropique, azéotropique ou encore pseudo azéotropique. Ils assurent tous les niveaux de température des machines frigorifiques et des pompes de chaleur.

1-1-2 MELANGES ZEOTROPES

Un mélange zéotrope est un mélange dont la composition en phase vapeur et en phase liquide diffère lorsque les deux phases coexistent.

Une autre propriété importante de ces mélanges est l'existence d'un « glissement » à savoir qu'à une pression donnée la température varie suivant le titre en vapeur du mélange diphasique

On caractérise un mélange zéotrope (binaire, ternaire ou plus) par la valeur de glissement à une pression d'utilisation (celle d'évaporation ou de condensation), ces mélanges se voient attribuer un numéro au fur et à mesure de leur découverte.

En effet les numérotations sont chronologiques dans l'ordre d'acceptation du fluide frigorigène par ASHRAE : R401A ; R402A ; R403B ; R404A ; R407C ; R408A ; R409A ; R410A ; etc.

Pour les mélanges de corps purs identiques, mais dans des proportions différentes. On associe une lettre majuscule en fin de numérotation par exemple :

R407A : R32/R125/R134a avec 20%/40%/40% de composition massique.

R407B : R32/R125/R134a avec 10%/70%/20%. //

R407C : R32/R125/R134a avec 23%/25%/52%. //

1-1-3 MELANGES AZEOTROPES

Un mélange azéotrope se comporte comme un corps pur et il présente un faible glissement de température. Si le glissement est inférieur à 1°C, dans ce cas on parle de fluide quasi-zéotropique mais on le classe dans la catégorie des fluides zéotropes (c'est le cas du R404A)

En fin si un mélange zéotrope présente un glissement encore plus faible (inférieur à 0.1°C.), il est appelé fluide azéotrope (c'est le cas du R410A).

Généralement les mélanges azéotropes se trouvent dans la série 500.

1-1-4 HYDROCARBURES

Les composés organiques, qui contiennent du carbone et de hydrogène, les plus utilisés en production du froid sont les hydrocarbures. Néanmoins les hydrocarbures légers (jusqu'au propane inclus) sont classés avec les composés halogénés. C'est ainsi que le méthane (R50), l'éthane (R170) et le propane (R290) sont classés avec la règle valable pour les corps purs halogénés.

En revanche, le butane (R600) et isobutane (R600a) sont classés dans cette catégorie des 600.

1-1-5 LES COMPOSES INORGANIQUES

C'est la série des R700, la règle de numérotation pour ces composés consiste à mettre la masse molaire.

Par exemple : R717 ammoniac (NH_3) dont la masse molaire est de 17 g/mole

R718 l'eau (H_2O) dont la masse molaire est de 18 g/mole

R744 dioxyde de carbone (CO_2) dont la masse molaire est de 44 g/mole.

1-2 CRITERES DE SELECTION DES FLUIDES FRIGORIGENES

Les contraintes d'environnement ont conduit à des changements importants pour la sélection des fluides frigorigènes. C'est pour cela les anciennes règles de sélection basés sur les contraintes thermodynamiques et techniques viennent s'ajouter aux nouvelles règlements basés sur les contraintes d'environnement.

1-2-1 LES ANCIENNES REGLES

Les anciennes règles de sélection pour une bonne utilisation des fluides frigorigènes ont été basées sur des considérations thermodynamiques et techniques et qui se présentent comme suite :

- 1- une température critique élevée puisque le COP et la puissance frigorifique du cycle de base augmentent suivant la température critique du fluide.
- 2- Des pressions d'utilisation comprises entre la pression atmosphérique et 20 à 25 atm pour des raisons techniques.
- 3- Un taux de compression minimal (nettement inférieur à 10) pour avoir un rendement volumétrique correct au niveau du compresseur.
- 4- Des COP et puissances frigorifiques volumiques élevés
- 5- La sécurité (toxicité faible, non inflammable, non explosif).
- 6- Compatibilité avec l'huile de lubrification des compresseurs.
- 7- Sain pour l'environnement.

Sur la base des cinq premiers critères les CFC et HCFC étaient sélectionnés à l'exception de l'ammoniac qui réussissait à s'imposer malgré sa toxicité, grâce à son COP et sa production volumique élevée. Cependant ces règles ont été largement modifiées à cause des problèmes liés à l'environnement. Venant s'ajoutés à des critères prenant en considération les contraintes d'environnement.

1-2-2 LES NOUVELLES REGLES DE SELECTION

Deux contraintes d'environnement sont venues conditionner l'utilisation des fluides frigorigènes.

La première concerne la couche d'ozone et la deuxième concerne le réchauffement de la planète.

a – ODP (Ozone Depletion Potential) :

L'ODP est le potentiel d'appauvrissement de la couche d'ozone rend de l'impact de l'émission d'un kg de fluide frigorigène comparé à l'impact de l'émission d'un kg de R11.

C'est ainsi que les CFC ont un ODP proche de 1 ce qui les rendent agressifs envers la couche d'ozone. En revanche les HCFC ont un ODP beaucoup plus faible. (voir le tableau 1)

b- le GWP (global warming potential)

Le GWP est le potentiel d'échauffement de la planète, il donne la quantité de CO₂ qui aurait un effet équivalent sur l'effet de serre à l'émission d'un kg de fluide (à l'horizon de 100 ans).

Pour les fluides halogénés la durée de vie est très longue et il faut intégrer son effet sur une durée longue.

En effet celui-ci ne représente que l'effet direct sur l'effet de serre. A coté de cet effet direct il existe un effet indirect lié à la consommation énergétique.

Pour quantifier l'impact total sur l'effet de serre un indicateur a été introduit. Il s'agit du TEWI (Total Equivalent Warming Impact) qui s'écrit comme suite :

$$TEWI = GWP_{100} [M(1 - x) - M.e.N] + EAN \quad (1-1)$$

GWP_{100} : le potentiel d'échauffement de la planète à l'horizon de 100 ans pour le fluide considéré

M : la masse du fluide

x : fraction de fluide récupéré en fin de vie d'équipement

e : est le taux de fuite annuel de l'équipement

N : le temps d'utilisation en années

E : la consommation annuelle d'énergie de l'équipement en kWh

A : la quantité en kg de CO₂ émise pour produire 1 kWh de énergie utilisée.

Le TEWI est donné en kg de CO₂ pour la durée de vie de l'équipement. Le coefficient A dépend de l'énergie utilisée ainsi du pays. Pour une machine à absorption fonctionnant au gaz naturel, il faut prendre A= 0.184.

Les HFC et Les HCFC

Réfrigérant	Formule	Masse molaire g/mol	T _b (k)	T _c (k)	P _c (MPa)	ODP	GWP100 ans
HFC-32	CH ₂ F ₂	52.024	221.50	351.26	5.777	0	650
HFC-125	CHF ₂ CF ₃	120.022	224.66	339.17	3.618	0	2800
HFC-134a	CH ₂ FCF ₃	102.031	274.07	374.27	4.065	0	1300
HFC-143a	CH ₂ FCHF ₂	84.041	225.92	345.97	3.769	0	3800
HFC-152a	CH ₃ CHF ₂	66.051	249.10	386.41	4.512	0	140
HCFC-123	CHCL ₂ CF ₃	152.931	300.84	456.82	3.666	0.014	90
HCFC-124	CHCLFCF ₃	136.476	263.00	395.35	3.615	0.03	470

Mélanges de HFC

réfrigérant	Formule	Masse molaire g/mol	T _b (C°)	T _c (C°)	P _c (MPa)	ODP	GWP100 ans
R-404A	R-125/143a/134a (44/52/4)	97.6	-46.6	72.1	3.74	0	3260
R-407A	R-32/125/134a (20/40/40)	90.11	-45.2	81.9	4.49	0	1770
R-407B	R-32/125/134a (10/70/20)	102.94	-46.8.	74.4	4.08	0	2290
R-407C	R-32/125/134a (23/25/52)	86.20	-43.8	87.3	4.63	0	1530
R-407D	R-32/125/134a (5/15/80)	90.96	-39.4	91.6	4.48	0	1360
R-407E	R-32/125/134a (25/15/60)	83.78	-42.8	88.8	4.73	0	1360
R-410A	R-32/125 (50/50)	72.58	-51.6	72.5	4.95	0	1730
R-507A	R-125/143a (50/50)	98.86	-47.1	70.9	3.79	0	3300

Hydrocarbures

Rc-270	CH ₂ CH ₂ CH ₂	42.08	-33.5	125.2	5.58	0	-----
R-290	CH ₃ CH ₂ CH ₃	44.10	-42.1	96.7	4.25	0	20
R-600	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₃	58.12	-0.5	152	3.80	0	20
R-600a	CH (CH ₃) ₂ CH ₃	58.12	-11.6	134.7	3.64	0	20
R-170	CH ₃ CH ₃	30.07	-88.6	32.2	4.87	0	20
R-1270	CH ₃ CHCH ₂	42.08	-47.7	92.4	4.57	0	-----

Fluides inorganiques

R-718	H ₂ O	18.02	100	374.2	22.1	0	<1
R-744	CO ₂	44.01	-78.4	31.1	7.38	0	1
R-717	NH ₃	17.03	-13.3	132.3	11.3	0	<1

Chapitre 2

Recherche bibliographique

Calcul des propriétés critiques des corps purs et de mélanges des corps purs

Introduction :

Dans les procédés industriels mettant en œuvre des fluides frigorigènes, la connaissance des propriétés critiques des corps purs et des mélanges est d'une grande importance. Ces paramètres permettent en effet de prévoir le comportement des substances dans un large intervalle de températures et de pressions et de définir ainsi les conditions d'existence de leurs différentes phases. Ce sont également les paramètres clés de la prédiction des propriétés thermodynamiques et volumétriques des corps purs et des mélanges de corps purs par le biais de la loi des états correspondants.

Cependant comme la détermination expérimentale de ces paramètres nécessite un appareillage coûteux et sophistiqué ainsi qu'une manipulation longue et délicate, il est souvent nécessaire de faire appel à des corrélations pour les estimer.

Ainsi pour les corps purs le point critique correspond à la limite supérieure de la courbe de tension de vapeur au-delà de laquelle le changement de phase n'est plus observé. Dans le cas d'un mélange il se trouve à la jonction des courbes de bulle et de rosée. (Figure 1 et figure 2)

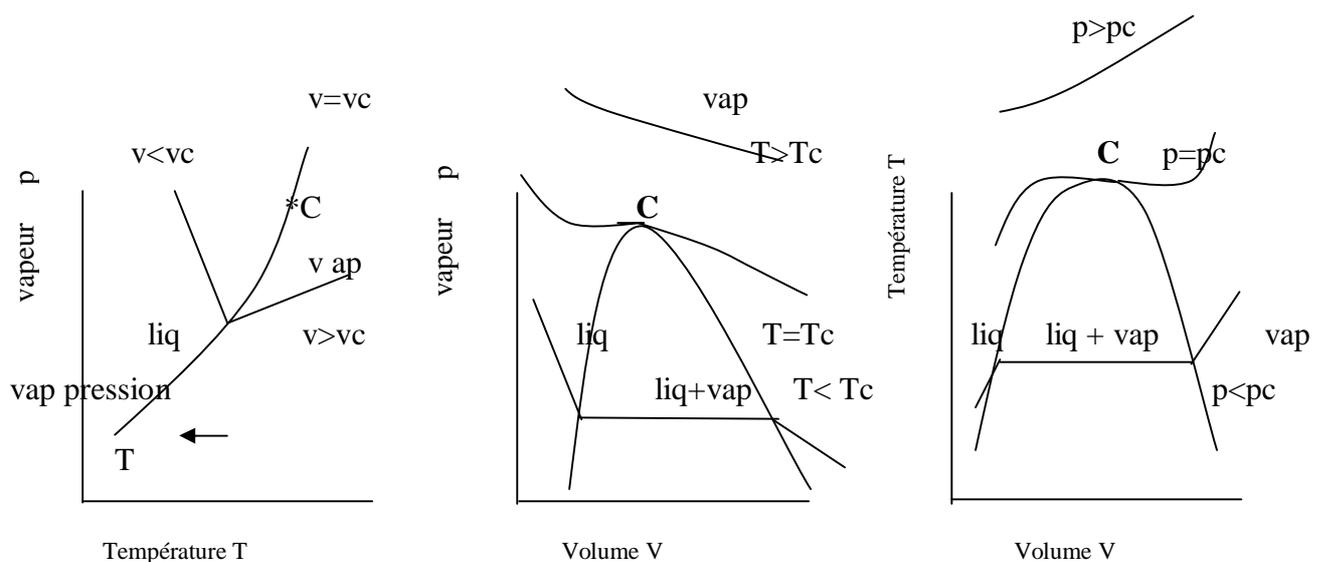


Figure 1

Courbe P-V-T d'un corps pur

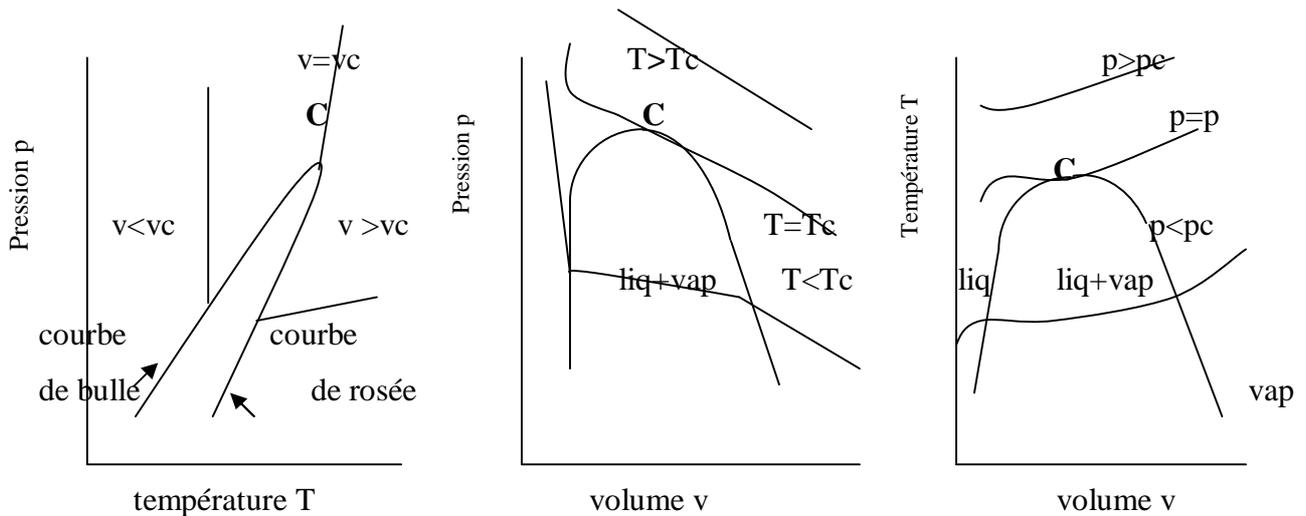


Figure 2 **Courbe P-V-T d'un mélange**

Le point critique 'c' correspond à l'identité parfaite des propriétés du liquide et de vapeur. En particulier, en ce point, la chaleur de vaporisation devient nulle. Les représentations P-V-T telles que schématisées sur la figure 1 et 2 sont utiles pour la compréhension des comportements des différentes phases d'un fluide. Ainsi que pour le développement des équations d'états et des corrélations basées sur la loi des états correspondants.

2-1- calcul des propriétés critiques des corps purs :

Les propriétés critiques des corps purs ont été mesurées puis tabulées par différents auteurs. La compilation d'AMBROSE (1980) est considérée comme étant la plus fiable car elle recommande des valeurs basées pour la plupart sur une technique expérimentale précise.

Cependant, comme nous l'avons déjà vu, la détermination expérimentale des propriétés critiques n'est pas toujours aisée ou possible, notamment en ce qui concerne le volume critique et les molécules lourdes instables thermiquement. Pour cela, plusieurs corrélations ont été proposées pour approcher les valeurs des propriétés critiques.

2-1-1- calcul de la température critique :

2-1-1-1 méthode de LYDERSEN (1955)

LYDERSEN propose une méthode de contribution de groupe permettant d'estimer la température critique des corps purs connaissant leur température d'ébullition et leur structure chimique.

$$T_c = T_b \left[0.567 + \sum dT - (\sum dT)^2 \right]^{-1} \quad (2-1)$$

Avec : T_c : la température critique (K),

T_b : la température d'ébullition (K),

$\sum \delta T$: incrément évalué par sommation des contributions de groupes d'atomes.

La déviation moyenne par rapport à l'expérience est de l'ordre de 1% mais peut atteindre les 15% dans le cas des molécules lourdes ($M > 100$).

2-1-1-2 méthode de LEE-KESLER (1976)

Pour les types d'hydrocarbures rencontrés dans les fractions pétrolières et les sables bitumineux, LEE-KESLER propose la relation suivante :

$$T_c = 314.7 + 811. \cdot S_p G_r + (0.4244 + 0.1174 \cdot S_p G_r) T_b + (0.4669 - 3.2623 \cdot S_p G_r) \cdot 10^5 / T_b \quad (2-2)$$

Avec :

T_c : température critique (°R)

T_b : température d'ébullition normale (°R)

SpGr: specific-gravity 60°F/60°F

Les pourcentage de déviation moyenne et maximale par rapport à l'expérience sont de 0.70% et 3.2% respectivement.

2-1-1-3 méthode de FEDORS (1982)

FEDORS propose l'équation suivante pour l'estimation de la température critique :

$$T_c = 535 [\log(m + \sum \delta_i) - 0.350] \quad (2-3)$$

Avec :

T_c : température critique (K),

m: nombre total d'atomes dans la molécule.

δ_i : contribution du groupe.

Cette équation permet d'estimer la température critique des fluides frigorigènes avec une déviation maximale de $\pm 10\%$ et une déviation moyenne de l'ordre de $\pm 5\%$.

2-1-1-4 méthode de ZIDELKHEIR-CHITOUR (1993)

Une corrélation a été élaborée sur la base des contributions du groupe CH₂ dans les propriétés physiques :

$$T_c = T_c(7) + P(1 - K(D - 7)) \quad (2-4)$$

Avec : T_c : température critique (K),

T_c(7) : température critique de l'hydrocarbure à 7 atomes de carbone,

P, K : deux constantes dépendantes de la famille d'hydrocarbure

D : nombre d'atomes de carbone.

Cette corrélation a été traduite sous forme de nomogrammes ^[5] donnant la température critique connaissant simplement le nombre d'atomes de carbone.

2-1-2 calcul de la pression critique

2-1-2-1 méthode de LYDERSEN (1955)

Cette méthode est basée sur les contributions de groupes et nécessite la connaissance de la masse moléculaire et la structure chimique de la molécule.

$$P_c = M(\sum \delta P + 0.34)^{-2} \quad (2-5)$$

Avec :

P_c : pression critique (atm),

M : masse moléculaire,

∑P : somme des contributions des différents groupes constituant la molécule.

Le pourcentage de déviation moyenne par rapport à l'expérience est de l'ordre de 3.3%.

2-1-2-2 méthode de LEE-KESLER (1976)

LEE-KESLER propose l'équation suivante :

$$\ln P_c = 8.3634 - \frac{0.566}{S_p G_r} - \frac{\sum \xi}{\xi} 0.24244 + \frac{2.2898}{S_p G_r} + \frac{0.11857}{(S_p G_r)^2} \cdot 10^{-3} \cdot T_b$$
$$+ \frac{\sum \xi}{\xi} 1.4685 + \frac{3.648}{S_p G_r} + \frac{1.6977}{(S_p G_r)^2} \cdot 10^{-10} \cdot T_b^3 \quad (2-6)$$

Avec :

P_c : pression critique (psia)

T_b : Température d'ébullition (°R),

SpGr: specific gravity .60°F/60°F.

Les pourcentages de déviation moyenne et maximale par rapport à l'expérience sont de 4 et 12.4% respectivement.

2-1-2-3 méthode de WATANASIRI, OWENS et STARLING (1985)

L'équation proposée par ces auteurs utilise les valeurs de la température et du volume critiques calculés à partir des équations proposées par ces mêmes auteurs, ainsi que de la valeur de la masse moléculaire :

$$\ln P_c = 3.9543 + 0.70682 \frac{T_c^{0.8}}{V_c} - \frac{4.8400 \cdot M}{T_c} - \frac{0.15919 \cdot T_b}{M} \quad (2-7)$$

Avec :

P_c : pression critique (atm),

T_c : température critique (K),

V_c : volume critique (cm³/gmol),

T_b : température d'ébullition (K),

M : masse moléculaire.

Cette équation permet d'estimer la pression critique avec une erreur moyenne de l'ordre de 5.1%.

2-1-2-4 méthode de ZIDELKHEIR-CHITOUR (1993)

Une corrélation est proposée en fonction du nombre d'atomes de carbone :

$$P_c = P_c(6) - P(1 - K(N - 6)) \quad (2-8)$$

Avec :

P_c(6) est la pression critique de l'hydrocarbure à 6 atomes de carbone .

K et P deux constantes caractéristiques de la substance étudiée.

Pour les aromatiques :

$$P_c = P_c(7) - P(1 - K(N - 7)) \quad (2-9)$$

P_c(7) étant la pression critique de l'hydrocarbure à 7 atomes de carbone :

K = 0.8858486 ; P = 33.73745

Avec : P_c : pression critique (atm),

N : nombre d'atomes de carbone.

Ces corrélations sont également données sous forme de nomogramme.

2-1-3 calcul du volume critique :

2-1-3-1 méthode de REIDEL (1954)

REIDEL propose une corrélation pour le calcul du volume critique connaissant la pression et la température :

$$V_c = \frac{R \cdot T_c}{P_c} [3.72 + 0.26(a - 7.0)]^{-1} \quad (2-10)$$

Le facteur a est calculé en utilisant la relation de MILLER (1963) :

$$a = 0.9076 \frac{1}{\ln} + \frac{(T_b/T_c) \cdot \ln P_c}{1 - (T_b/T_c)} \quad (2-11)$$

Avec :

V_c : volume critique (cm³/mol),

T_b : température d'ébullition (K),

T_c : température critique (K),

P_c : pression critique (atm).

2-1-3-2 méthode de LYDERS EN (1955)

LYDERSEN propose une corrélation pour le calcul du volume critique en utilisant la contribution du groupe :

$$V_c = 40 + S \sum \delta V_i \quad (2-12)$$

Avec :

V_c : volume critique (cm³/mol),

δV_i : contribution du groupe i .

Cette méthode estime le volume critique avec un pourcentage de déviation moyenne de l'ordre de 3.3%.

2-1-3-3 méthode de SANCHEZ (1985)

Cette méthode a été proposée pour estimer deux des propriétés critiques quand la troisième est connue. Souvent la température critique est connue, ce qui n'est pas le cas du volume critique et de la pression critique. SANCHEZ propose une méthode de contribution de groupe qui présente l'avantage par rapport aux autres méthodes de contribution de groupe de ne pas distinguer dans les composés cycliques et non cycliques.

$$T_c \cdot V_c^{2/3} = \sum d_i \quad (2-13)$$

$$P_c \cdot V_c^{5/3} = \sum s_i \quad (2-14)$$

Avec :

T_c : température critique (K),

P_c : pression critique (MN/m²)

δ_i : contribution de groupe

σ_i : contribution de groupe

2-1-3-4 méthode de ZIDELKHEIR-CHITOUR (1993)

ZIDELKHEIR et CHITOUR proposent une corrélation de la forme :

$$V_c = V_c(\mathbf{6}) + K(N - \mathbf{6}) \quad (2-15)$$

Ou :

V_c : volume critique (l/mole),

$V_c(\mathbf{6})$: volume critique de l'hexane.

K : constante caractéristique de la substance considérée.

N : nombre d'atomes de carbone.

L'écart maximum obtenu à partir de cette corrélation est de 2.92%.

Les méthodes de contribution de groupes pour l'estimation des propriétés critiques des corps purs présentent l'avantage d'être faciles à utiliser et fournissent des résultats assez précis ; c'est le cas par exemple de la méthode de LYDERSEN qui s'applique aussi bien pour les hydrocarbures que pour les composés non hydrocarbures .

2-2 calculs des propriétés critiques des mélanges des corps purs

Par analogie avec les corps, le point critique vrai des mélanges est un point unique situé à la jonction de la courbe de bulle et de la courbe de rosée du mélange.

Ce point correspondant aussi à l'impossibilité d'un changement de phase, et en ce point particulier la phase vapeur et la phase liquide ont même densité et même composition, rendant la séparation du mélange impossible. Pour les corps purs, il a été montré que certaines propriétés pouvaient être corrélées à la pression et à la température réduites.

En utilisant le point critique vrai des mélanges, ces corrélations ne sont plus valables. Nous avons alors été amenés à établir une équivalence entre le mélange et un hydrocarbure fictif ayant une

courbe de tension de vapeur comprise entre les courbes de bulle et de rosée du mélange .cette courbe de tension de vapeur de l'hydrocarbure fictif est limité en un point critique C' situé à l'intersection de la courbe de tension de vapeur et du lieu des points critiques des hydrocarbures paraffinés. Ce nouveau point critique est appelé point pseudo-critique du mélange et à pour coordonnées T_{pc} et P_{pc} (figure 3.)

Ces deux paramètres sont utilisés pour calculer les coordonnées pseudo - réduites utilisées dans les corrélations des mélanges.

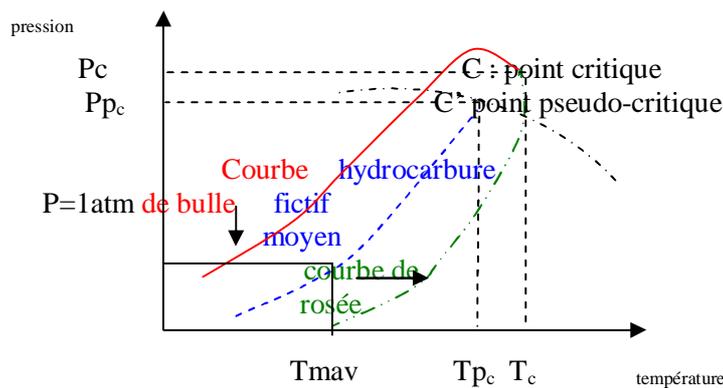


Fig 3 domaine d'équilibre liquide-vapeur des mélanges

2-2-1 Calcul des propriétés pseudo - critiques des mélanges :

- règle de KAY (1936)

Les propriétés pseudo critiques des mélanges sont obtenues généralement à partir de la règle de KAY.

$$T_{pc} = \sum Y_i \cdot T_{ci} \quad (2-16)$$

$$P_{pc} = \sum Y_i \cdot P_{ci} \quad (2-17)$$

$$Z_{cm} = \sum Y_i \cdot Z_{ci} \quad (2-18)$$

$$w_m = \sum Y_i \cdot w_i \quad (2-19)$$

Avec :

T_c et P_{pc} : température et pression pseudo-critiques du mélange,

Z_{cm} et ω_m : facteur de compressibilité critique et facteur acentrique du mélange,

T_{ci} et P_{ci} : température et pression critique de l'hydrocarbure i ,

Z_{ci} et ω_i : facteur de compressibilité critique et facteur acentrique de l'hydrocarbure i

y_i : fraction molaire de l'hydrocarbure i dans le mélange m .

2-2-2 calcul des propriétés critiques vraies des mélanges

2-2-2-1 température critique

2-2-2-1-1 méthode de CHUEH-PRAUSNITZ (1967)

$$T_{cm} = \sum_i \sum_j q_i q_j t_{ij} \quad (i \neq j) \quad (2-20)$$

Ou :

$$q = \frac{X_i \cdot V_{ci}^{2/3}}{\sum_i X_i \cdot V_{ci}^{2/3}} \quad (2-21)$$

$$t_{ij} = T_{ij} (T_{ci} + T_{cj}) / 2 \quad (2-22)$$

$$T_{ij} = A + B \cdot r + C \cdot r^2 + D \cdot r^3 + E \cdot r^4 \quad (2-23)$$

$$r = \left| \frac{(T_{ci} - T_{cj})}{(T_{ci} + T_{cj})} \right| \quad (2-24)$$

Avec :

T_{cm} : température critique du mélange (K),

T_{ci} : température critique du constituant i (K),

τ_{ij} : paramètre caractéristique des forces intermoléculaire,

V_{ci} : volume critique du constituant i ($\text{cm}^3/\text{g.mol}$),

T_{ij} : paramètre de corrélation,

r : paramètre de corrélation,

A-E : constantes empiriques tabulées pour différents binaires.

Cette méthode testée sur six ternaires, deux quaternaires et deux système à cinq constituants a fourni un pourcentage de déviation moyenne par rapport à l'expérience de 0.4%.

2-2-2-1-2 méthode de li (1971)

$$T_{cm} = \sum_i f_i \cdot T_{ci} \quad (2-25)$$

Ou :

$$f_i = X_i \cdot V_{ci} / \sum_i X_i \cdot V_{ci} \quad (2-26)$$

Avec :

T_{cm} : température critique du mélange ($^{\circ}\text{R}$)

T_{ci} : température critique du constituant i ($^{\circ}\text{R}$),

ϕ_i : fraction volumique du constituant i,

X_i : fraction molaire du constituant i,

V_{ci} : volume molaire critique du constituant i ($\text{ft}^3/\text{Lb.mol}$)

Cette méthode permet d'estimer la température critique des mélanges binaires (ne contenant pas de méthane) avec un pourcentage d'erreur de 0.6% pour les systèmes hydrocarbure-hydrocarbure et de 2.5% pour les système hydrocarbure-non hydrocarbure .pour les systèmes plus complexes. La déviation est de 2 à 8 °F. Des erreurs élevées sont obtenues pour les systèmes contenant le méthane, CO₂, CO et l'azote.

2-2-2-2 Pression critique

2-2-2-2-1 méthode de KREGLEWSKI (1969)

Il propose une relation faisant intervenir le facteur acentrique :

$$P_{pm} = P_{pc} + P_{pc} [5.808 + 4.93(\sum X_i \omega_i)] \left[\frac{T_{cm} - T_{pc}}{T_{pc}} \right] \quad (2-27)$$

Avec :

P_{cm} : pression critique du mélange (psia),

P_{pc} : pression pseudo-critique du mélange (psia),

T_{cm} : température critique du mélange (°R),

T_{pc} : température pseudo-critique du mélange (°R),

ω_i : facteur acentrique du constituant i ,

X_i : fraction molaire du constituant i.

L'écart moyen par rapport à l'expérience pour les mélanges ne contenant pas de méthane est de 12 psia . Cette méthode ne s'applique pas aux mélanges contenant le méthane.

2-2-2-2-2 méthode de CHUEH-PRAUSNITZ (1967)

Il a été montré que la dépendance de la pression critique avec la composition n'est pas linéaire .la représentation de P_c en fonction de la fraction molaire ou autre fraction présente un maximum et un point d'inflexion .D'où la pression critique des mélanges peut être approchée seulement indirectement à partir des valeurs de la température et du volume critique du mélange. une approche indirecte consiste à utiliser une équation d'état pour estimer la pression critique

Quand la pression et le volume critique du mélange sont connus CHUEH et PRAUSNITZ ont adopté l'équation de REDLICH-KWONG modifiée pour proposer leur corrélation :

$$P_{cm} = \frac{R T_{cm}}{V_{cm} - b_m} - \frac{a_m}{T_{cm}^{1/2} (V_{cm} + b_m)} \quad (2-28)$$

Ou :

$$a_m = \sum \sum X_i X_j a_{ij} \quad (2-29)$$

$$b_m = \sum X_i b_i \quad (2-30)$$

$$a_{ij} = \frac{W_{ai} R^2 T_{ci}^{2.5}}{P_{ci}} \quad (2-31)$$

$$a_{ij} = \frac{1/4(W_{ai} + W_{aj})RT_{cij}^{1.5}(V_{ci} - V_{cj})}{0.291 - 0.04(w_i + w_j)} \quad (2-32)$$

$$b_i = \frac{W_{bi} RT_{ci}}{P_{ci}} \quad (2-33)$$

$$T_{cij} = (T_{ci} \cdot T_{cj})^{1/2} (1 - K_{ij}) \quad (2-34)$$

$$W_{ai} = \frac{\omega_i RT_{ci}}{P_{ci} V_{ci} - b_i} - P_{ci} \frac{\omega_i}{\theta} \frac{P_{ci} V_{ci} (V_{ci} + b_i)}{(RT_{ci})^2} \quad (2-35)$$

$$W_{bi} = 0.0867 - 0.0125 \cdot w_i \quad (2-36)$$

Avec :

P_{cm} : pression critique du mélange (atm)

T_{cm} : température critique du mélange (K)

V_{cm} : volume critique du mélange (cm³/g.mol)

P_{ci} : pression critique du constituant i (atm)

T_{ci} : température critique du constituant i (K)

V_{ci} : volume critique du constituant i (cm³/g.mol)

ω_i : facteur acentrique du constituant i

K_{ij} : paramètre dont les valeurs sont tabulées pour différents types de binaires^[5]

La pression critique d'un mélange ne contenant pas de méthane calculée par cette méthode présente une déviation moyenne par rapport à l'expérience inférieure à 2 atm.

2-2-2-3 le volume critique

Seulement quelques corrélations ont été proposées pour estimer le volume critique vrai des mélanges, la méthode de CHUEH- PRAUSNITZ, modifiée par suite par SCHICK et PRAUSNITZ est l'une des plus précises.

$$V_{cm} = \sum q_i V_{ci} + \sum \sum q_i \cdot q_j \cdot t_{ij} \quad (2-37)$$

Ou :

$$q_i = \frac{X_i \cdot V_{ci}^{2/3}}{\sum X_i \cdot V_{ci}^{2/3}} \quad (2-38)$$

$$t_{ij} = V_{ij} (V_{ci} + V_{cj})/2 \quad (2-39)$$

$$V_{ij} = A + B \cdot r + C \cdot r^2 + D \cdot r^3 + E \cdot r^4 \quad (2-40)$$

$$r = \frac{|V_{ci}^{2/3} - V_{cj}^{2/3}|}{|V_{ci}^{2/3} + V_{cj}^{2/3}|} \quad (2-41)$$

Avec :

V_{cm} : volume molaire critique du mélange (ft³/Lb.mol)

V_{ci} : volume molaire critique du constituant i (ft³/Lb.mol)

θ_i, τ_{ij}, r : paramètres de corrélation

A-E : constantes empiriques.

Enfin, pour ce qui est du volume critique des mélanges, la méthode de CHUEH-PRAUSNITZ modifiée par SCHICK-PRAUSNITZ apparaît comme étant la plus utilisée, cependant la connaissance d'un nombre restreint de paramètres d'interaction réduit son domaine d'application.

2- 3 Calcul des propriétés thermodynamiques et volumiques par des équations d'état

L'utilisation d'une équation d'état pour reproduire les propriétés thermodynamiques des corps purs et des mélanges, fait l'objet de recherche par les thermodynamiciens depuis plus d'un siècle. En effet, depuis que VAN DER WAALS a proposé sa célèbre équation d'état cubique, un nombre très important de publications ont vu le jour. Avec le développement de l'informatique, l'utilisation d'expressions analytiques de plus en plus performantes permet la prédiction des propriétés thermodynamiques avec une très grande précision. ceci a une grande importance , lors de la conception de procédés de génie chimique tels que la distillation, l'absorption.

2-3-1 les équations d'état

Les équations d'état ont connu un développement considérable ces dernières années, nous présentons dans ce qui suit quelques équations dans l'ordre chronologique de leur apparition.

2-3-1-1 Equation d'état du gaz parfait

La première équation d'état reliant les propriétés PVT est la loi des gaz parfaits découlant de la loi de BOYLE-MARIOTTE :

$$PV = RT \quad (2-42)$$

Cette équation n'est pas adéquate pour représenter le comportement des gaz réels excepté à très basses pressions. Par conséquent, certains auteurs ont essayé de proposer une correction à la loi des gaz parfaits. Le facteur correctif est le suivant :

$$Z = PV/RT \quad (2-43)$$

Le facteur Z est appelé facteur de compressibilité. Il représente l'écart dans la prédiction du volume par rapport à la loi des gaz parfaits.

2-3-1-2 Equations d'état cubiques

Le terme équation d'état cubique sous entend que l'équation est sous la forme d'une série en volume de puissance un, deux et trois. La majorité de ces équations peuvent s'exprimer par :

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2 + uV + wb^2} \quad (2-44)$$

Avec :

$$a = \frac{W_a (R.T_c)^2}{P_c} \cdot a \quad (2-45)$$

$$b = \frac{W_b \cdot R.T_c}{P_c} \quad (2-46)$$

Une forme équivalente de l'équation (2-44) est :

$$Z^3 - (1+B - uB) Z^2 + (A + wB^2 - uB - uB^2) Z - AB - wB^2 - wB^3 = 0 \quad (2-47)$$

Avec :

$$A = aP/(RT)^2 \quad (2-48)$$

$$B = bP/RT \quad (2-49)$$

u et w: coefficients dépendant du type d'équation d'état cubique

2-3-1-2-1 Equation d'état de VAN DER WAALS (1873)

L'équation d'état des gaz parfaits n'est utilisable que dans un faible domaine de pression et a été modifiée sous la forme proposée par Hirn :

$$(P + P^*)(V - b) = RT \quad (2-50)$$

b : représente le volume réel occupé par la matière , appelé covolume,

P* : est le terme correctif de pression dû à l'attraction mutuelle des molécules, appelé pression interne.

VAN DER WAALS a établi théoriquement que la pression interne est inversement proportionnelle au carré du volume molaire (a/v²), d'où l'équation de VAN DER WAALS (VDW) devient :

$$\frac{a}{V^2} + \frac{RT}{V - b} = RT \quad (2-51)$$

Ou bien :

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2} \quad (2-52)$$

Les constantes a et b dépendent du fluide considéré. Il a remarqué que l'isotherme critique a une pente horizontale et a un point d'inflexion au point critique .cette caractéristique se traduit par :

$$\left(\frac{dP}{dV}\right)_{T=T_c} = 0 \quad (2-53)$$

$$\left(\frac{d^2P}{dV^2}\right)_{T=T_c} = 0 \quad (2-54)$$

On utilisant ces hypothèses nous pouvons déterminer les constantes a et b.

$$a = 0.42188 \cdot \frac{(RT_c)^2}{P_c} \quad (2-55)$$

$$b = 0.125 \cdot \frac{RT_c}{P_c} \quad (2-56)$$

La forme cubique de l'équation d'état VDW est :

$$Z^3 - (1-B)Z^2 + AZ - AB = 0 \quad (2-57)$$

Les coefficients A et B sont données respectivement par les équations (2-55) et (2-56)

L'équation d'état VDW produit le facteur de compressibilité critique $Z_c=0.375$. Cette valeur est relativement élevée par rapport à celle des fluides réels qui possédant en général un Z_c inférieur à 0.290.

2-3-1-2-2 Equation d'état de SOAVE-REDLICH-KWONG (1972)

le succès de l'équation originelle de REDLICH-KWONG a encouragé de nombreux chercheurs, à améliorer sa précision et son extension à la prédiction des propriétés thermodynamiques de la phase liquide.

L'équation de SOAVE-REDLICH-KWONG (SRK) peut être considérée comme étant la plus performante des modifications de l'équation originelle de REDLICH-KWONG , son expression est :

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V+b)} \quad (2-58)$$

Avec :

$$a = 0.42748 \frac{a(T_r)(RT_c)^2}{P_c} \quad (2-59)$$

$$a(T_r) = \left[1 + m(1 - T_r^{0.5})\right]^2 \quad (2-60)$$

$$b = 0.08664 \frac{RT_c}{P_c} \quad (2-61)$$

$$m = 0.479794 + 1.57588w - 0.19207w^2 + 0.02461w^3 \quad (2-62)$$

La forme cubique de l'équation SRK est :

$$Z^3 - Z^2 + (A - B - B^2)Z - AB = 0 \quad (2-63)$$

La différence par rapport à l'équation RK est l'introduction d'un terme α (Tr), qui tient de l'influence de la température sur le coefficient α . l'influence de la nature du fluide est aussi prise en compte. Par l'intermédiaire de m qui est une fonction du facteur acentrique .

L'introduction du terme correctif (α (Tr)) a donné un grand essor à l'utilisation des équations d'état dans l'industrie des hydrocarbures .

2-3-1-2-3 Equation de PENG-ROBINSON (1976)

L'équation d'état SRK présente certaines lacunes, la plus importante est l'incapacité de générer des valeurs satisfaisantes pour la densité liquide.

La déviation dans ce cas précis varie de 7% pour les températures réduites inférieures à 0.65, à 27% au voisinage du point critique.

L'équation d'état de PENG-ROBINSON (PR) a été proposée afin de palier aux insuffisance de l'équation de SRK lors de la prédiction de la densité liquide.

L'équation de (PR) s'écrit :

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V(V + b) + b(V - b)} \quad (2-64)$$

Avec:
$$a = 0.427235 \frac{a(T_r)(RT_c)^2}{P_c} \quad (2-65)$$

$$a(T_r) = \left[1 + m(1 - T_r^{0.5}) \right]^2 \quad (2-66)$$

$$b = 0.077796 \frac{RT_c}{P_c} \quad (2-67)$$

$$m = 0.37646 + 1.54226w - 0.26992 w^2 \quad (2-68)$$

La forme cubique de l'équation PR est la suivante :

$$Z^3 - (1 - B)Z^2 + (A - 2B - 3B^2)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \quad (2-69)$$

La modification de PENG-ROBINSON a amélioré sensiblement la prédiction de la densité liquide dont les écarts varient entre 5% pour des températures réduites inférieures à 0.65 à 15% au voisinage du point critique.

L'équation de PR a eu un succès aussi retentissant que l'équation SRK, aussi bien dans des applications scientifiques qu'industrielles.

2-3-1-2-4 Equation d'état de ADACHI-LU-SUGIE (1983)

L'équation d'état de ADACHI-LU-SUGIE (ALS) est de la forme :

$$P = \frac{RT}{V - b_1} - \frac{a}{(V - b_2)(V + b_3)} \quad (2-70)$$

Avec :

$$a = W_{ac} \frac{a(T_r)(RT_r)^2}{P_c} \quad (2-71)$$

$$b_1 = W_{b1} \frac{RT_c}{P_c} \quad (2-72)$$

$$b_2 = W_{b2} \frac{RT_c}{P_c} \quad (2-73)$$

$$b_3 = W_{b3} \frac{RT_c}{P_c} \quad (2-74)$$

$$\Omega_{ac} = 0.44869 + 0.04024\omega + 0.01111\omega^2 - 0.00576\omega^3 \quad (2-75)$$

$$\Omega_{b1} = 0.08974 - 0.03452\omega + 0.00330\omega^2 \quad (2-76)$$

$$\Omega_{b2} = 0.03686 + 0.00405\omega - 0.01073\omega^2 + 0.00157\omega^3 \quad (2-77)$$

$$\Omega_{b3} = 0.15400 + 0.14122\omega - 0.00272\omega^2 - 0.00484\omega^3 \quad (2-78)$$

$$\alpha(T_r) = [1 + m(1 - T_r^{0.5})]^2 \quad (2-79)$$

$$m = 0.4070 + 1.3787\omega - 0.2933\omega^2 \quad (2-80)$$

ADACHI et COLL ont comparé l'équation ALS à dix autres équations d'état cubique, il en ressort que l'équation ALS donne la meilleur prédiction de la densité en phase gazeuse, mais aussi que sa performance globale est supérieure aux autres équations d'état lors du calcul de la pression de vapeur saturante, enthalpie d'excès, coefficient de fugacité, densité liquide et second coefficient du Viriel.

2-3-1-2-5 Equation d'état de PENG-ROBINSON-STRYJEK-VERA (1986)

STRYJEK et VERA ont proposé une modification de l'équation PR. Cette modification porte sur le facteur m qui n'est seulement fonction du facteur acentrique. Mais dépend de la température réduite et d'une constante m_1 qui est spécifique à chaque fluide. L'équation de PENG-ROBINSON-STRYJEK-VERA (PRSV) est de la forme :

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V(V + b) + b(V - b)} \quad (2-81)$$

Avec :

$$a = 0.45235 \frac{a(T_r)(RT_c)^2}{P_c} \quad (2-82)$$

$$\alpha(Tr) = [1 + m(1 - Tr^{0.5})]^2 \quad (2-83)$$

$$b = 0.077796 \frac{RT_c}{P_c} \quad (2-84)$$

$$m = 0.378893 + 1.4897153\omega - 0.17131848\omega^2 + 0.0196554\omega^3 + m_1(1 + Tr^{0.5})(0.7 - Tr) \quad (2-85)$$

Les valeurs de m_1 pour plus de 90 corps purs d'utilisation industrielle sont données par STRYJEK et VERA^[5]. L'équation PRSV reproduit avec une précision inférieure à 1% les pressions de vapeur saturante (inférieure à 1.5Mpa) des corps purs.

2-3-1-2-6 Equation d'état de JAN - TSAI (1991)

JAN et TSAI ont établi une équation à quatre paramètres. Cette équation exprime les coefficients u et w en fonction des propriétés des fluides.

L'équation de JAN et TSAI (JT) s'exprime par :

$$p = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2 + ubV + wb^2} \quad (2-86)$$

Où a est fonction de la température et u, w et b sont indépendants de la température .

$$a = W_{ac} \frac{a(T_r)(RT_c)^2}{P_c} \quad (2-87)$$

$$b = W_b \frac{RT_c}{P_c} \quad (2-88)$$

$$\Omega_b = (1 - 3\xi)/(u - 1) \quad (2-89)$$

$$w = -u(\Omega_b + 1) - \xi^2(3 - \xi/\Omega_b)/\Omega_b \quad (2-90)$$

$$\Omega_{ac} = 3\xi^2 + (u - w)\Omega_b^2 + u\Omega_b \quad (2-91)$$

$$u = (2.277/Zc) - 5.975 \quad (2-92)$$

$$\xi = 0.0889 + 0.750Zc \quad (2-93)$$

Dans le cas des substances non polaires, le facteur $\alpha(Tr)$ est donné par :

$$\alpha(Tr) = [1 + m_1 \ln Tr]^2 \quad (2-94)$$

$$m_1 = -0.3936 - 0.6353\omega + 0.1132\omega^2 + 0.07673Zc^{-1} \quad (2-95)$$

Pour des substances polaires possédant des liaisons à pont d'hydrogène. Le facteur $\alpha(Tr)$ est donné par :

$$\alpha(Tr) = (1 + m_1 \ln Tr + m_2 (\ln Tr)^2 + m_3 (\ln Tr)^3)^2 \quad (2-96)$$

$$m_2 = -0.9045 + 11.82Zc - 32.63Zc^2 - 0.02165\omega^{-1} \quad (2-97)$$

$$m_3 = -6.620 + 66.11Zc - 159.0Zc^2 - 0.0321\omega^{-1} \quad (2-98)$$

Les paramètres des équations d'état pour les substances polaires ne sont pas corrélés de manière précise par le facteur acentrique. Pour cela les paramètres de l'équation JT ont été corrélés en fonction du facteur acentrique et du facteur de compressibilité critique. Les comparaisons entre les résultats calculés, les données expérimentales et les résultats obtenus avec les autres équations d'état, montrent que la performance globale de l'équation JT est excellente.

2-3-1-3 Equations d'état non-cubiques

2-3-1-3-1 Equation d'état du Viriel

L'équation d'état du Viriel a une base théorique découlant de la théorie cinétique des gaz. Elle s'exprime par le développement en série suivant :

$$P = \frac{RT}{V} + \frac{RTB}{V^2} + \frac{RTC}{V^3} + \dots \quad (2-99)$$

Les paramètres B,C. sont appelés second, troisième, coefficients du Viriel et sont fonctions uniquement de la température dans le cas des fluides purs. Cette équation d'état est parfois utilisée pour le calcul des propriétés de la phase vapeur sous une forme tronquée au deuxième ou le troisième terme en fonction de la disponibilité des coefficients du Viriel.

Le second coefficient du Viriel peut être considéré comme étant la pente de l'isotherme dans le graphe $Z=f(P)$. il peut être calculé à partir des données expérimentales.

$$B = RT \lim_{p \rightarrow 0} \left(\frac{1}{p} \frac{dZ}{dT} \right) \quad (2-100)$$

Plusieurs méthodes peuvent être utilisées pour estimer le second coefficient du Viriel, cependant la méthode reposant sur la loi des états correspondants reste la plus utilisée.

$$\frac{BP_c}{RT_c} = B^{(0)} + \omega B^{(1)} \quad (2-101)$$

Avec :

$$B^{(0)} = 0.083 - 0.422 / Tr^{1.6} \quad (2-102)$$

$$B^{(1)} = 0.139 - 0.172 / Tr^{4.2} \quad (2-103)$$

Les équations (2-101) – (2-103) donnent de bons résultats dans le cas de corps non polaires ou légèrement polaires.

2-3-1-3-2 Equation d'état de BENEDICT-WEBB-RUBIN (1940)

Cette équation était considérée pendant longtemps comme la seule équation d'état applicable aussi bien à la phase vapeur, qu'à la phase liquide. L'équation d'état de BENEDICT-WEBB-

RUBIN (BWR) a connu une large utilisation notamment dans le domaine de la cryogénie son expression est :

$$P = \rho RT + (B_0 RT - A_0 - C_0/T^2) \rho^2 + (bRT - a) \rho^3 + a.a \rho^6 + c. \rho^3 (1 + \gamma. \rho^2) \exp(-\gamma \rho^2) / T^2 \quad (2-104)$$

Avec :

$$\rho = 1/V \quad (2-105)$$

Les huit constantes de l'équation BWR dépendent de la nature des composés purs et ont été tabulées en fonction des propriétés volumétrique de chaque composé.^[5]

2-3-1-3-3 Equation d'état de LEE-KESLER (1975)

Cette équation est une modification de l'équation BWR, en y appliquant la corrélation à trois paramètres.

Ils définissent deux fluides. le premier est le fluide simple, qui possède un facteur acentrique nul.

Le second est le fluide de référence qui est le n - octane ($\omega = 0.3978$).

Le facteur de compressibilité Z du fluide réel est exprimé en fonction des propriétés du fluide simple et du fluide de référence.

$$Z = Z^{(0)} + w \frac{(Z^{(R)} - Z^{(0)})}{w^{(R)}} \quad (2-106)$$

0 : fluide de référence ($\omega = 0$)

R : fluide de référence (n - octane)

$$Z = \frac{P_r V_r}{T_r} = 1 + \frac{B}{V_r} + \frac{C}{V_r^2} + \frac{D}{V_r^5} + \frac{C_4}{T_r^3 V_r^2} \frac{a}{\epsilon} b + \frac{g}{V_r^2} \frac{\ddot{\theta}}{\theta} \exp\left(\frac{a}{\epsilon}\right) - \frac{g}{V_r^2} \frac{\ddot{\theta}}{\theta} \quad (2-107)$$

Avec :

$$B = b_1 - b_2/Tr - b_3/Tr^2 - b_4/Tr^3 \quad (2-108)$$

$$C = C_1 + C_2/Tr + C_3/Tr^3 \quad (2-109)$$

$$D = d_1 + d_2/Tr \quad (2-110)$$

$$Z^{(0)} = Pr V_r^{(0)} / Tr \quad (2-111)$$

$$Z^{(R)} = Pr V_r^{(R)} / Tr \quad (2-112)$$

$$Z^{(1)} = (Z^{(R)} - Z^{(0)}) / \omega^{(R)} \quad (2-113)$$

LEE et KESLER ont exprimé les valeurs de $Z^{(0)}$ et $Z^{(1)}$ en fonction des paramètres réduits Tr et Pr .

Le domaine de validité de l'équation LK varie de $Tr = 0.3$ à 4.0 et $Pr = 0$ à 10 avec une erreur moyenne de 2% , aussi bien pour la phase liquide, que pour la phase gazeuse. Elle peut être applicable aux substances non-polaires ou légèrement polaires et à leur mélange.

2-3-1-3-4 Equation d'état quartique généralisée de Shah-Lin-Bienkowski-cochrane (1996)

Shah et coll ont proposée une nouvelle équation qui repose sur la théorie de la chaîne dure. Elle est appelée quartique car elle peut se mettre sous forme d'un polynôme de degrés quatre en volume. Elle représente de manière plus rigoureuse le terme répulsif par rapport aux équations cubiques. L'équation d'état quartique généralisée s'exprime par :

$$P = \frac{RT}{(V - k_0 b)} + \frac{k_1 b RT}{(V - k_0 b)^2} - \frac{aV + k_0 b.c}{V(V + e)(V - k_0 b)} \quad (2-114)$$

Ou k_0 et k_1 sont des constantes respectivement égales à 1.2865 et 2.8225 . Les quatre paramètres de cette équation d'état sont a , β , c et e .

$$\beta = 0.165 V_c [\exp(-0.03125 \ln(Tr) - 0.0054 (\ln(Tr))^2)]^3 \quad (2-115)$$

Les paramètres a et c sont donnés en fonction du volume critique, de la température critique, du facteur acentrique et du moment dipolaire modifié. Ce dernier est donné par :

$$\bar{m}^2 = 0.1581 \frac{m^2}{RT_c V_c} \quad (2-116)$$

De plus afin de permettre une bonne représentation des propriétés thermodynamiques, les paramètres a et c dépendent de la température réduite. Le paramètre a est donné par :

$$a = a_r RT_c V_c \alpha(Tr) \quad (2-117)$$

Avec :

$$a_r = a_{r0} \frac{\epsilon}{\theta} I + a_{r1} W + a_{r2} W^2 + a_{r3} \bar{m} + a_{r4} \bar{m}^2 \frac{\bar{u}}{\bar{h}} \quad (2-118)$$

le paramètre $\alpha(Tr)$ est donné pour $Tr \leq 1$ par :

$$\alpha(Tr) = [1 + X_2(1 - Tr^{0.5}) + X_3(1 - Tr^{0.5})^2 + X_4(1 - Tr^{0.5})^3]^2 \quad (2-119)$$

et pour $Tr > 1$

$$\alpha(Tr) = [1 + X_2(1 - Tr^{0.5}) + X_5(1 - Tr^{0.5})^2 + X_6(1 - Tr^{0.5})^3]^2 \quad (2-120)$$

Le paramètre c est donné par :

$$c = c_r RT_c V_c \xi(Tr) \quad (2-121)$$

Avec :

$$c_r = c_{r0} \frac{\bar{a}}{\theta} I + c_{r1} W + c_{r2} W^2 + c_{r3} \bar{m} + c_{r4} \bar{m}^2 \frac{\bar{u}}{\theta} \quad (2-122)$$

et :

$$\xi(T_r) = [1 + X_7(1 - T_r^{0.5})]^2 \quad (2-123)$$

Le paramètre e est donné par :

$$e = e_r V_c \quad (2-124)$$

$$e_r = e_{r0}(1 + e_{r1}\omega + e_{r2}\omega^2) \quad (2-125)$$

Les constantes X_1 à X_7 sont exprimées en fonction du facteur acentrique et du moment dipolaire réduit.

Cette nouvelle équation a été établie sur une base théorique plus rigoureuse que les équations d'état cubiques. Shah et Coll ont fait une comparaison entre cette nouvelle équation d'état et l'équation

d'état cubique de Peng-Robinson. Il en ressort que l'équation d'état quartique représente de manière plus précise la densité, l'enthalpie résiduelle et le second coefficient du Viriel. Par contre, l'équation d'état de Peng-Robinson est supérieure à l'équation d'état quartique dans la prédiction de la tension de vapeur.

2-4-Application des équations d'état aux mélanges

2-4-1 Introduction

Les différentes équations d'état que nous avons donné précédemment ont été développées à partir de la connaissance des propriétés P-V-T des corps purs. Dans le cas des mélanges de composition connue. Il est nécessaire de faire appel à une règle dite règle de mélange permettant de calculer les propriétés moyennes du mélange. Ces règles de mélange varient d'un type d'équation à une autre, nous essayerons de donner les règles les plus usuelles.

2-4-2 Règles de mélange appliquées aux équations d'état cubiques

2-4-2-1 Règle du mélange conventionnelle

Pour le calcul des propriétés des mélanges, la règle de mélange la plus répandue est sans aucun doute la règle de mélange conventionnelle, qui permet de calculer les paramètres 'a' et 'b' du mélange. Le terme b représente le volume de la molécule, il est constitué par des contributions des différents corps purs composant le mélange, les interactions entre les différentes molécules n'influent pas sur 'b', ce terme s'exprime par :

$$b_m = \sum_{i=1}^n X_i b_i \quad (2-126)$$

Le terme 'a' représente un terme d'énergie dû à l'interaction des différentes molécules constituant le mélange, il est calculé par l'équation suivant :

$$a_m = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n X_i X_j (a_{ij})^{0.5} (1 - K_{ij}) \quad (2-127)$$

K_{ij} : coefficient d'interaction binaire, il est obtenu par régression des données expérimentales relatives au binaire i-j. On suppose que le système n'interagit que par paires.

Cette règle de mélange a eu un succès du fait de sa simplicité. Cependant, elle est valable que pour des systèmes où les interactions sont nulles ou les systèmes à faibles interactions (mélange de substances légèrement polaire).

2-4-2-2 Règle de mélange de PANAGIOTOPOULOS-REID (1986)

Elle est basée sur le modèle de la composition locale. Ce modèle est basé sur le fait que la composition n'est pas uniforme au sein du mélange A - B, si les molécules A sont plus attirées par d'autres molécules A que par des molécules B, il s'en suivra que la composition locale en A au voisinage d'une autre molécule A sera supérieure à la composition globale en A au sein du fluide.

PANAGIOTOPOULOS et REID proposent d'exprimer ce modèle par :

$$a_m = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j [(a_{ij})^{0.5} (1 - k_{ij}) + b_m (x_i l_{ij} + x_j l_{ji})] / VRT \quad (2-128)$$

Avec : $l_{ij} = -l_{ji}$

La règle de mélange de PANAGIOTOPOULOS-REID est en accord avec la condition sur le second coefficient du viriel du mélange qui doit être sous forme quadratique pour de faibles densités.

2-4-2-3 Règle de mélange de HURON-VIDAL (1979)

HURON et VIDAL ont présenté une règle de mélange applicable aux équations d'état cubique. Cette règle porte sur le paramètre 'a' qui est un terme d'énergie constitué de la contribution à l'énergie libre d'excès de la solution régulière $g^{E(HS)}$ et d'un terme résiduel $g^{E(R)}$.

$$g^E = g^{E(HS)} + g^{E(R)} \quad (2-129)$$

L'énergie libre d'excès est une fonction de la pression, du volume, de la température et de la composition par l'intermédiaire d'une équation d'état.

Pour une solution régulière, l'enthalpie et l'entropie d'excès sont nulles. Dans ce cas, la règle de mélange sera :

$$a_m = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j (a_{ij})^{0.5} \quad (2-130)$$

HURON et VIDAL ont déterminé la règle de mélange du paramètre d'énergie 'a' dans les conditions de pression infinie :

$$a_m = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n [x_i x_j (a_{ij} a_{ji})^{0.5} - c b_m g^{E(R)} / x_i x_j] \quad (2-131)$$

'c' est la constante qui caractérise chaque équation d'état :

$$c_{SRK} = 2/\ln 2 \quad (2-132)$$

$$c_{SR} = 2\sqrt{2} / \ln((2+\sqrt{2})/(2-\sqrt{2})) \quad (2-133)$$

$g^{E(R)}$ peut être calculée par l'équation de RENON-PRAUSNITZ ,pour donner:

$$G_{ij}^{E(R)} / x_i x_j = D g_{ij} G_{ij} / (x_i G_{ij} + x_j) + D g_{ji} G_{ji} / (x_i + x_j G_{ji}) \quad (2-134)$$

Avec :

$$G_{ij} = \exp(-0.3 D g_{ij} / RT) \quad (2-135)$$

2-4-3 Règle de mélange appliquées aux équations d'état non - cubiques

Dans la majorité des cas, chaque équation possède sa propre règle de mélange .pour cela nous présenterons chaque équation d'état avec sa règle de mélange.

2-4-3-1 Equation d'état de BENEDICT-WEBB-RUBIN

La règle de mélange concerne les huit constantes de l'équation BWR :

$$B_{0m} = \sum_{i=1}^n x_i B_{0i} \quad (2-136)$$

$$A_{0m} = \left[\sum_{i=1}^n x_i (A_{0i})^{0.5} \right]^2 \quad (2-137)$$

$$C_{0m} = \left[\sum_{i=1}^n x_i (C_{0i})^{0.5} \right]^2 \quad (2-138)$$

$$a_m = \left[\sum_{i=1}^n x_i (a_i)^{1/3} \right]^3 \quad (2-139)$$

$$b_m = \left[\sum_{i=1}^n x_i (b_i)^{1/3} \right]^3 \quad (2-140)$$

$$c_m = \left[\sum_{i=1}^n x_i (c_i)^{1/3} \right]^3 \quad (2-141)$$

$$a_m = \left[\sum_{i=1}^n x_i (a_i)^{1/3} \right]^3 \quad (2-142)$$

$$\gamma_m = \left[\sum_{i=1}^n x_i (\gamma_i)^{0.5} \right]^2 \quad (2-143)$$

Cette règle de mélange ne tient pas compte des interactions entre les différentes molécules. Toutefois l'équation BWR a été développée spécialement pour les hydrocarbures où les interactions sont relativement faibles.

2-4-3-2 Equation d'état de LEE-KESLER

2-4-3-2-1 Règle de mélange de LEE-KESLER

Les valeurs des propriétés obtenues par la loi des états correspondants dépendent selon une grande proportion des coordonnées pseudo-critiques des mélanges. Dans ces conditions, l'application des règles de KAY conduisent à des erreurs importantes. LEE et KESLER proposent la règle de mélange suivante :

$$V_{cr} = \frac{Z_{cr} RT_{cr}}{P_{cr}} \quad (2-144)$$

$$Z_{cr} = 0.2905 - 0.085 \omega_i \quad (2-145)$$

$$V_{cm} = (1/8) \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j (V_{ci}^{1/3} \cdot V_{cj}^{1/3})^3 \quad (2-146)$$

$$T_{cm} = (1/8 V_{cm}) \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j (V_{ci}^{1/3} \cdot V_{cj}^{1/3})^3 (T_{ci} T_{cj}) \quad (2-147)$$

$$\omega_m = \sum_{i=1}^n x_i \omega_i \quad (2-148)$$

$$P_{cm} = \frac{Z_{cm} RT_{cm}}{V_{cm}} = (0.2905 - 0.085 \omega) RT_{cm} / V_{cm} \quad (2-149)$$

2-4-3-2-2 Règle de mélange de PLOCKER

L'utilisation de la règle de mélange de LEE-KESLER n'a pas permis une amélioration importante des propriétés des mélanges. PLOCKER et Coll. ont proposé une règle de mélange qui tient compte des interactions binaire. Cette règle a eu un succès tel qu'elle est souvent associée à l'équation d'état de LEE-KESLER, pour donner l'équation d'état de LEE-KESLER-PLOCKER (LKP). Cette règle s'exprime par :

$$T_{cm} = \frac{1}{V_{cm}^{1/4}} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j [(V_{ci}^{1/3} \cdot V_{cj}^{1/3})^3 / 8]^{1/4} (T_{ci} T_{cj})^{0.5} k'_{ij} \quad (2-150)$$

$$V_{cm} = (1/8) \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j (V_{ci}^{1/3} \cdot V_{cj}^{1/3})^3 \quad (2-151)$$

$$\omega_m = \sum_{i=1}^n x_i \omega_i \quad (2-152)$$

$$P_{cm} = Z_{cm} \cdot RT_{cm}/V_{cm} = (0.2905 - 0.085 \omega) RT_{cm}/V_{cm} \quad (2-153)$$

Les coefficients interaction k'_{ij} sont donnés par Gmehling^[5]

Chapitre 3

Etude de l'équilibre liquide- vapeur

Introduction

La séparation des mélanges de fluides nécessite la mise en œuvre d'une ou plusieurs opérations dites opérations unitaires.

La conception de ces méthodes repose sur l'estimation des propriétés d'équilibre de phases de ces mélanges. Ceci est basé sur les résultats expérimentaux propre à chaque mélange, aux conditions de température et de pression du procédé. Ces données expérimentales sont rarement disponibles. Il faut donc nécessairement faire des prédictions qui doivent reproduire le plus fidèlement possible le phénomène d'équilibre entre phases.

3-1 Bases thermodynamiques de l'équilibre liquide- vapeur

Les conditions nécessaires d'équilibre liquide - vapeur pour un mélange de n composants, qu'il soit idéal ou non, sont :

- égalité des températures des deux phases.
- Egalité des pressions des deux phases.
- Egalité des potentiels chimiques, de chaque constituant, dans les deux phases.

Ceci conduit au système suivant :

$$T^l = T^v \quad (3-1)$$

$$P^l = P^v \quad (3-2)$$

$$\mu_i^v = \mu_i^l \quad (3-3)$$

La variance du système suivant :

$$r = C + 2 - \beta \quad (3-4)$$

C = nombre de constituants du mélange.

β = nombre de phases en présence.

Dans ce cas, nous avons la règle de mélange qui s'écrit :

$$r = n + 2 - 2 = n$$

Pour que le système soit totalement défini, il suffit de déterminer n variables indépendantes, qui sont généralement obtenues par la résolution des n relations d'équilibres suivantes :

$$f_i^l = f_i^v \quad (3-5)$$

Avec :

f_i^v = fugacité du composé i en phase vapeur .

f_i^l = fugacité du composé i en phase liquide.

La fugacité de la phase vapeur peut être exprimée par la relation suivante:

$$f_i^v = \phi_i^v \cdot y_i \cdot P \quad (3-6)$$

ou :

ϕ_i^v = coefficient du fugacité de la phase vapeur, fonction de la température T, de la pression P, et de la composition y.

y= vecteur composition (y_1, y_2, \dots, y_n)

De même pour la phase liquide on a :

$$f_i^l = \phi_i^l \cdot x_i \cdot P \quad (3-7)$$

A partir de ces deux dernières relations, nous obtenons un système de n relations suivant :

$$\phi_i^v \cdot y_i = \phi_i^l \cdot x_i \quad (i=1,2,\dots,n) \quad (3-8)$$

Le constant d'équilibre de phase est définie par :

$$K_i = y_i/x_i = \phi_i^l / \phi_i^v \quad (3-9)$$

Le coefficient de fugacité peut être exprimé par la relation proposée par PRAUSNITZ, qui est la plus largement utilisée :

$$RT \ln \phi_i = \int_0^P \left(\frac{V_i^g}{RT} - \frac{1}{P} \right) dP = \int_0^P \left(\frac{V_i^g}{RT} - \frac{1}{P} \right) dP - \frac{RT}{P} \ln Z \quad (3-10)$$

Ou : Z = facteur de compressibilité.

L'équation (3-8) permet de calculer les propriétés thermodynamiques des phases homogènes. La principale difficulté est de décrire correctement le comportement de la phase liquide représenté très souvent par un liquide quasi-incompressible.

Il est dans ce cas généralement préférable d'utiliser pour la phase liquide le coefficient d'activité γ_i lié à la fugacité par la relation :

$$f_i^l = \gamma_i \cdot x_i \cdot f_i^{ol} \quad (3-11)$$

ou :

f_i^{ol} = fugacité du composé i dans un état de référence noté 0. Donc le système d'équation (3-5) devient :

$$\gamma_i \cdot x_i \cdot f_i^{ol} = \phi_i^v \cdot y_i \cdot P \quad (3-12)$$

La définition de l'état de référence est arbitraire et permet de lier la fugacité et le coefficient d'activité. Seul la température doit être celle du système. La composition et la pression doivent être spécifiées. La fugacité f_i^{ol} du liquide est liée à la pression de vapeur saturante P_i^0 par :

$$f_i^{ol} = P_i^o \cdot \varphi_i^o \cdot \exp\left(-\frac{1}{RT} \int_{P_i^o}^P \bar{V}_i^l dP\right) \quad (3-13)$$

le facteur en exponentiel est la correction de POYNTING.

Avec :

φ_i^o = coefficient de fugacité du corps pur à T et P_i^o .

V_i^l = volume molaire liquide.

Le coefficient de fugacité du corps pur à la température T et à la pression P_i^o est :

$$\varphi_i^o = \exp\left(\frac{1}{RT} \int_{P_i^o}^P \bar{V}_i^l dP - \frac{1}{RT} \int_{P_i^o}^P \bar{V}_i^g dP\right) \quad (3-14)$$

Donc l'équation (3-12) devient :

$$\varphi_i^v \cdot y_i \cdot P = P_i^o \cdot \varphi_i^o \cdot \gamma_i \cdot x_i \exp\left(-\frac{1}{RT} \int_{P_i^o}^P \bar{V}_i^l dP\right) \quad (3-15)$$

15)

3-2 Equilibre liquide- vapeur solutions idéales

3-2-1 mélanges idéaux à faible pression

Dans le cas général, la constante d'équilibre liquide vapeur K_i dépend à la fois de la température, de la pression et de la composition du mélange. L'hypothèse idéalité des phases liquide et vapeur permet de ne retenir que l'influence des deux premiers paramètres.

Cette hypothèse d'idéalité est rarement vérifiée. On ne pourra la tenir pour raisonnable que dans le cas de mélanges d'hydrocarbures voisins par la constitution et par le volume molaire.

La condition d'équilibre s'écrit :

$$\varphi_i^v \cdot y_i \cdot P = P_i^o \cdot \varphi_i^o \cdot \gamma_i \cdot x_i \exp\left(-\frac{1}{RT} \int_{P_i^o}^P \bar{V}_i^l dP\right) \quad (3-15)$$

Si deux phases, liquide et vapeur, sont idéales, nous aurons :

$$x_i \cdot P_i^o = y_i \cdot P \quad (3-16)$$

Donc nous retrouvons la loi de RAOULT, d'où l'on tire la constante d'équilibre :

$$K_i(T, P) = y_i / x_i = P_i^o / P \quad (3-17)$$

La pression de saturation P_i^o n'est fonction que de la température.

3-2-2 mélanges idéaux à pression modérée Dans ce cas, nous admettrons que chacune des phases est un mélange idéal, mais nous ne négligeons pas les déviations par rapport à la loi des gaz parfaits. L'équation (3-12) s'écrira dans ce cas :

$$\phi_i^v \cdot y_i P = P_i^o \cdot \phi_i^o \cdot x_i \exp\left(\frac{1}{RT} \int_{P_i^o}^P \bar{V}_i^l dP\right) \quad (3-18)$$

Nous remarquerons le comportement idéal de la phase liquide par $\gamma_i = 1(1,2,..n)$

Cette équation est en fonction complexe de la température et de la pression, elle a été exprimée sous les formes graphiques.

3-3 Equilibre liquide vapeur solution non idéales

Les méthodes établies précédemment reposent sur des hypothèses restrictives rencontrées en théorie. Pour cette raison, leur usage ne se justifie que pour un calcul préalable, ou lorsqu'on ne dispose pas d'outil informatique.

Il nous faut donc recourir à des méthodes fondées sur des modèles thermodynamiques réels et moins approximatifs. Ces modèles seront présentés dans ce qui suit.

3-3-1 calcul des équilibres liquide- vapeur par les modèles de coefficient d'activité

Le coefficient d'activité peut être calculé par plusieurs méthodes, qui reposent toutes sur la relation de GIBBS-DUHEM soit :

$$\sum_{i=1}^n x_i d \ln \gamma_i = 0 \quad (3-19)$$

Les coefficients d'activité sont reliés à l'énergie libre d'excès par :

$$RT \ln \gamma_i = \frac{\left(\frac{\partial G^E}{\partial n_i} \right)_{T,P,X_j}}{RT} \quad (3-20)$$

Ou :

γ_i = coefficient d'activité du constituant i en phase liquide,

G^E = énergie libre d'excès de GIBBS.

Nous donnerons dans ce qui suit quelques méthodes de calcul de coefficients d'activité.

3-3-1-1 calcul des coefficients d'activité .modèles semi- prédictifs

Différents modèles proposent diverses représentations de l'énergie libre de GIBBS en fonction de la concentration pour des mélanges liquides non idéaux. Ces modèles semi prédictifs ont tous besoin d'un certain nombre de constantes ajustables par paire de composés (binaires). Dans la majorité des modèles. Le nombre de constantes ajustables varie entre 2 et 3.

a- modèle de VANLAAR (1910)

Ce modèle est spécifique aux mélanges binaires ($i = 1,2$). Il donne de bons résultats pour des mélanges « modérément » non idéaux.

L'énergie libre d'excès de GIBBS s'exprime par :

$$G^E = RT \frac{A_{12}A_{21}x_1x_2}{A_{12}x_1 + A_{21}x_2} \quad (3-21)$$

En combinant les équations (20) et (21), nous obtenons :

$$\ln \gamma_i = A_{ij} \frac{A_{ij}x_j}{A_{ij}x_i + A_{ji}x_j} \quad i=1,2 \quad (3-22)$$

Les coefficients A_{12} et A_{21} sont fonction de la température et sont obtenues à partir des données expérimentales.

b- modèle NRTL de RENON-PRAUSNITZ (1968)

le modèle NRTL(Non Random Two Liquids) est également fondé sur le concept de la composition local, il a le pouvoir de représenter des équilibres liquide-liquide, par contre, il nécessite trois paramètres ajustables par système binaire.

L'énergie libre d'excès est exprimée dans ce modèle par l'expression suivante :

$$G^E = RT \sum_{i=1}^n x_i \frac{\sum_{j=1}^n \hat{a}_{ij} x_j t_{ji} G_{ji}}{\sum_{k=1}^n \hat{a}_{ik} x_k G_{kj}} \quad (3-23)$$

Avec :

$$t_{ij} = \frac{g_{ij} - g_{ii}}{RT} \quad (3-24)$$

Et

$$g_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}) \quad (3-25)$$

$$\tau_{ij} = a_{ij} + b_{ij}T \quad (3-26)$$

D'où nous déduisons le coefficient d'activité :

$$\ln g_i = \frac{\sum_{j=1}^n \hat{a}_{ji} t_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{k=1}^n \hat{a}_{kj} x_k} + \frac{\sum_{j=1}^n \hat{a}_{ij} x_j G_{ij}}{\sum_{k=1}^n \hat{a}_{kj} x_k} - \frac{\sum_{k=1}^n \hat{a}_{ik} t_{kj} G_{kj}}{\sum_{k=1}^n \hat{a}_{kj} x_k} \quad (3-27)$$

Les trois paramètres τ_{ij} , τ_{ji} et α_{ij} sont déterminés à partir des données expérimentales. Le paramètre α_{ij} de non hasard prend une valeur comprise entre 0.2 et 0.3 selon le système binaire.

c- Modèle UNIQUAC de ABRAMS-PRAUSNITZ (1975)

le modèle UNIQUAC (UNIversal QUAsi Chemical) à été développé sur une base théorique de thermodynamique statique fournie par le modèle de réseau quasi chimique de GUGGENHEIM. La composition est considérée comme un concept local dépendant de l'environnement de la molécule.

L'expression de l'énergie libre de Gibbs s'écrit :

$$G^E = G^E(\text{combinatoire}) + G^R(\text{résiduelle}) \quad (3-28)$$

Avec :

Le terme combinatoire de l'équation s'exprime par :

$$\frac{G^c}{RT} = - \sum_{i=1}^n x_i \ln \frac{j_i}{x_i} + \frac{Z}{2} \sum_{i=1}^n x_i q_i \ln \frac{q_i}{j_i} \quad (3-29)$$

Le terme résiduel s'exprime par :

$$\frac{G^R}{RT} = - \sum_{i=1}^n x_i q_i \ln \sum_{j=1}^n \frac{q_j}{j_i} t_{ji} \quad (3-30)$$

En combinant les équations (3-29) et (3-30), nous obtenons :

$$\ln g_i = \ln g_i^c + \ln g_i^R \quad (3-31)$$

Avec :

Le coefficient d'activité combinatoire :

$$\ln g_i^c = \ln \frac{j_i}{x_i} + \sum_{j=1}^n \frac{Z}{2} \frac{q_j}{j_i} \ln \frac{q_j}{j_i} + I_i - \sum_{j=1}^n x_j I_j \quad (3-32)$$

Le coefficient d'activité résiduel :

$$\ln g_i^R = q_i \ln \sum_{j=1}^n \frac{q_j}{j_i} t_{ji} - \sum_{j=1}^n \frac{q_j}{j_i} t_{ji} \ln \sum_{k=1}^n \frac{q_k}{j_i} t_{kj} \quad (3-33)$$

Ou :

$$I_i = \sum_{j=1}^n \frac{Z}{2} \frac{q_j}{j_i} (r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad (3-34)$$

La fraction de surface de la molécule i est :

$$q_i = \frac{q_i x_i}{\sum_{j=1}^n r_j x_j} \quad (3-35)$$

La fraction de volume de la molécule i est :

$$j_i = \frac{r_i x_i}{\sum_{j=1}^n r_j x_j} \quad (3-36)$$

$$t_{ij} = \exp\left\{ -\frac{a_{ij} + b_{ij}T}{RT} \right\} \quad (3-37)$$

En définitive :

$$\ln g_i = \ln \frac{j_i}{x_i} + \frac{Z}{2} q_i \ln \frac{q_i}{j_i} + I_i - \frac{j_i}{x_i} \sum_{j=1}^n x_j I_j + q_i \sum_{j=1}^n q_j t_{ji} - \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n \frac{q_j t_{ji}}{q_k t_{kj}} \quad (3-38)$$

Avec :

Z = nombre de coordination, compris entre 6 et 12. Il a relativement peu d'influence sur le coefficient d'activité. Il est généralement pris comme étant égal à 10 pour le calcul.

q_i et r_i = paramètres structuraux du composant pur sont déterminés d'après les angles et les longueurs des liaisons de VAN DER WAALS.

τ_{ij} = paramètres doivent être déterminés pour chaque système binaire, à partir des données expérimentales.

Le modèle UNIQUAC n'est pas meilleur pour un équilibre liquide-liquide dans un système miscible, mais peut par contre, représenter des équilibres liquide-liquide pour des mélanges multicomposants avec seulement deux paramètres par un système binaire, y compris pour des mélanges de liquides polaires et non polaires.

3-3-1-2 modèles de prévision de calcul du coefficient d'activité

En absence de données expérimentales, il est nécessaire de recourir à un modèle de prévision totale faisant appel aux propriétés des corps purs, afin d'estimer le coefficient d'activité.

a- théorie des solutions athermales de FLORY et de HUGGINS (1940-1941)

Une solution athermale est caractérisée par le fait que l'enthalpie d'excès H^E est nulle et donc l'énergie libre d'excès est égale au produit $T \cdot S^E$.

Par conséquent :

$$G^E = RT \sum_{i=1}^n x_i \ln \frac{j_i}{x_i} \quad (3-39)$$

Avec :

$$j_i = \frac{x_i m_i}{\sum_{j=1}^n x_j m_j} \quad (3-40)$$

m_i = nombre de monomères formant le polymère.

D'où :

$$\ln g_i = \ln \frac{\sum_j x_j \frac{\bar{v}_j}{\bar{v}_i} + 1 - \frac{J_i}{x_i}}{\sum_j x_j \frac{\bar{v}_j}{\bar{v}_i}} + 1 - \frac{J_i}{x_i} \quad (3-41)$$

B -Modèle ASOG de DEAL-WILSON (1965)

Ce modèle est basé sur la théorie de contribution de groupe, il est parfois commode d'imaginer une molécule comme un ensemble de groupements fonctionnels. Il en résulte que certaines propriétés, des substances pures, peuvent être calculées en sommant les différentes contributions de groupe. Une extension de ce concept aux mélanges a permis l'établissement de méthodes de contribution de groupe pour calculer la chaleur de mélange et le coefficient d'activité.

La méthode ASOG (Analytical Solution Of Group) permet de calculer le coefficient d'activité du composé i du mélange, en le décomposant en deux termes, le premier faisant intervenir la taille des groupements fonctionnels(s) et le second faisant intervenir les forces intermoléculaires (G), soit :

$$\ln g_i = \ln g_i^S + \ln g_i^G \quad (3-42)$$

Le coefficient d'activité γ_i^S dépend uniquement du nombre de groupements fonctionnels qui constituent la molécule.

$$\ln g_i^S = 1 - R_i + \ln R_i \quad (3-43)$$

Avec :

$$R_i = \frac{S_i}{\sum_{j=1}^n x_j S_j} \quad (3-44)$$

x_j = composition molaire du composé j .

S_j = nombre de groupements fonctionnels du composé j .

Le coefficient d'activité de groupe est :

$$\ln g_i^G = \sum_{K=1}^n \dot{a} n_{Ki} \ln G_K - \sum_{K=1}^n \dot{a} n_{Ki} \ln G_K^* \quad (3-45)$$

Le coefficient d'activité du groupe K est donné par la relation de WILSON :

$$\ln G_K = 1 - \ln \sum_{i=1}^n \dot{a} X_i L_{Ki} - \sum_{i=1}^n \dot{a} \frac{X_i L_{iK}}{\sum_{m=1}^n \dot{a} X_m L_{im}} \quad (3-46)$$

$$X_K = \frac{\sum_{J=1}^n \dot{a} x_j n_{KJ}}{\sum_{J=1}^n \dot{a} x_J \sum_{K=1}^n \dot{a} n_{KJ}} \quad (3-47)$$

C - Modèle UNIFAC de FREDENSLUND-JONES-PRAUSNITZ (1975)

Le modèle UNIFAC (UNIQUAC fonctionnal group activity coefficient). Dérivé du modèle NIQUAC, il permet de calculer les coefficients d'activité pour des mélanges, qui ne sont ni électrolytes, ni polymères, à pression modérée et à température comprise entre 300 et 425 K.

Le coefficient d'activité γ_i du composant i dans un mélange multicomposants est donné par la relation suivante :

$$\ln g_i = \ln g_i^C + \ln g_i^R \quad (3-48)$$

Le terme combinatoire est calculé par :

$$\ln g_i^C = \ln \frac{j_i}{x_i} + \frac{\sum_{j=1}^n q_j}{2} \ln \frac{q_i}{j_i} + I_i - \frac{j_i}{x_i} \sum_{j=1}^n x_j I_j \quad (3-49)$$

Avec :

$$I_i = \frac{\sum_{k=1}^n q_k (r_i - q_i) - (r_i - 1)}{2} \quad (3-50)$$

$$q_i = \sum_{k=1}^n n_k^i Q_k \quad (3-51)$$

$$r_i = \sum_{k=1}^n n_k^i R_k \quad (3-52)$$

$$q_i = \frac{q_i x_i}{\sum_{i=1}^n q_i x_i} \quad (3-53)$$

$$j_i = \frac{r_i x_i}{\sum_{j=1}^n r_j x_j} \quad (3-54)$$

v_{ik} = nombre entier égal au nombre de groupes de type k dans la molécule i .

R_k et Q_k = paramètres de groupe obtenus à partir du volume de VAN DER WAALS V_{mk} et de la surface de groupe A_{wk} , selon :

$$R_k = \frac{V_{mk}}{15.17} \quad (3-55)$$

$$Q_k = \frac{A_{wk}}{2.5 * 10^9} \quad (3-56)$$

Différentes valeurs des paramètres R_k et Q_k sont données dans le tableau (I).

Le deuxième terme de l'équation (3-48) est le terme résiduel, il est calculé d'après l'expression :

$$\ln g_i^R = \sum_{K=1}^n n_K^i (\ln G_K - \ln G_K^i) \quad (3-57)$$

Γ_k = Coefficient d'activité résiduel du groupe K dans le mélange

Γ_K^i = Coefficient d'activité résiduel du groupe K dans la solution de référence, ne contenant que des molécules i.

Le coefficient d'activité résiduel est calculé par les équations ci-après :

$$\ln G_K = Q_K \left[\ln \sum_{m=1}^n \hat{a}_m q_m^j - \sum_{m=1}^n \hat{a}_m \frac{q_m^j}{\sum_{n=1}^n \hat{a}_n q_n^j} \right] - \sum_{m=1}^n \hat{a}_m \frac{q_m^j}{\sum_{n=1}^n \hat{a}_n q_n^j} \quad (3-58)$$

Avec :

$$q_m = \frac{x_m Q_m}{\sum_{n=1}^n x_n Q_n} \quad (3-59)$$

$$x_m = \frac{\sum_{j=1}^n x_j V_m^j}{\sum_{n=1}^n \sum_{j=1}^n x_j n_n^j} \quad (3-60)$$

$$j_{mn} = \exp \left[\frac{a_{mn}}{T} \right] \quad (3-61)$$

a_{mn} = paramètres d'interaction évalués d'après les données expérimentales d'équilibre de phase ($a_{mn} \neq a_{nm}$) ils sont données dans le tableau (II).

$$\ln G_K^i = Q_K \left[\ln \sum_{m=1}^n \hat{a}_m q_m^i - \sum_{m=1}^n \hat{a}_m \frac{q_m^i}{\sum_{n=1}^n \hat{a}_n q_n^i} \right] - \sum_{m=1}^n \hat{a}_m \frac{q_m^i}{\sum_{n=1}^n \hat{a}_n q_n^i} \quad (3-62)$$

Avec :

$$q_m^i = \frac{x_m^i Q_m}{\sum_{n=1}^n x_n^i Q_n} \quad (3-63)$$

$$x_m^i = \frac{n_m^i}{\sum_{n=1}^n n_n^i} \quad (3-64)$$

L'expression globale du coefficient d'équilibre est :

$$\ln g_i = \ln g_i^R + \ln g_i^C = \sum_{K=1}^n n_K^i \left(\ln G_K - \ln G_K^i \right) + \ln \frac{j_i}{x_i} + \frac{Z}{2} \sum_{i,j} q_i \ln \frac{q_i}{j_i} + I_i - \frac{j_i}{x_i} \sum_{j=1}^n x_j I_j \quad (3-65)$$

Les équilibres liquide-vapeur sont ainsi totalement prévisibles pour un très grand nombre de constituants, lorsque aucune donnée expérimentale n'est disponible pour un mélange particulier.

3-3-2 calcul des équilibres liquide-vapeur par les équations d'état

Une équation d'état doit être applicable à toute la zone fluide. Dans le cas d'un équilibre liquide-vapeur, la résolution de l'équation d'état par rapport au volume admet deux racines réelles, la plus grande des racines correspond au volume de la phase vapeur et la plus petite correspond au volume de la phase liquide. Dans tous les autres cas, l'équation n'admet qu'une seule racine réelle qui représente, soit la phase liquide, soit la phase vapeur.

L'équation (3-9) permet le calcul de la constante d'équilibre, pour cela il faut connaître le coefficient de fugacité dans les deux phases, soit :

$$\phi^v = \phi(T, P, V^v, Y) \quad (3-66)$$

$$\phi^L = \phi(T, P, V^L, X) \quad (3-67)$$

ou :

ϕ^v : coefficient de fugacité de la phase vapeur ;

ϕ^L : coefficient de fugacité de la phase liquide ;

V^v : volume molaire de la phase vapeur ;

V^L : volume molaire de la phase liquide ;

X : vecteur composition de la phase liquide ;

Y : vecteur composition de la phase vapeur.

Nous donnerons dans ce qui suit quelques équations d'état de large utilisation dans les calculs des équilibres liquide-vapeur.

3-3-2-1 équation d'état de SOAVE-REDLICH-KWONG (1972)

Cette équation peut être considérée comme étant la plus performante des modifications de l'équation originale de REDLICH-KWONG. Son expression est :

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V(V + b)} \quad (3-68)$$

Pour les mélange de corps purs. SOAVE a adopté la règle de mélange classique à un paramètre d'interaction binaire k_{ij} , la règle de mélange est la suivante :

$$a = \sum_i^n \sum_j^n x_i x_j (a_i a_j)^{0.5} (1 - k_{ij}) \quad (3-69)$$

$$b = \sum_i^n x_i b_i \quad (3-70)$$

Le coefficient de fugacité peut être déduit à partir des équations (3-10) et (3-68):

$$\ln j_i = - \ln(Z - B) + (Z - 1)B_i - \frac{A}{B} [A_i - B_i] \ln \frac{Z}{Z - B} + \frac{B_i}{Z} \quad (3-71)$$

Avec :

$$B_i = \frac{b_i}{b} \quad (3-72)$$

$$A_i = \frac{1}{a} \sum_j 2a_i^{0.5} a_j^{0.5} x_j (1 - k_{ij}) \quad (3-73)$$

$$A = \frac{aP}{(RT)^2} \quad (3-74)$$

$$B = \frac{bP}{RT} \quad (3-75)$$

Le coefficient de fugacité de la phase vapeur et de la phase liquide ont la même expression (3-71) avec la différence dans les valeurs du facteur de compressibilité et la composition de chaque phase qui sont différents.

3-3-2-2 équation d'état de PENG-ROBINSON (1976)

L'équation d'état de PENG-ROBINSON a été proposée afin de palier aux insuffisances de l'équation de SOAVE-REDLICH-KWONG lors de la prédiction de la densité liquide.

L'équation s'écrit :

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V(V + b) + b(V - b)} \quad (3-76)$$

La règle de mélange proposée est la règle de mélange conventionnelle. L'expression du coefficient de fugacité est obtenue en combinant les équations (3-10) et (3-76) :

$$\ln j_i = -\ln(Z - B) + (Z - 1)B_i - \frac{A}{2^{1/5} B} [A_i - B_i] \ln \frac{Z + (\sqrt{2} + 1)B}{Z - (\sqrt{2} - 1)B} \quad (3-77)$$

Avec :

$$B = \frac{b_i}{b} \quad (3-78)$$

$$A_i = \frac{1}{a} \sum_j 2a_i^{0.5} a_j^{0.5} x_j [(1 - k_{ij})] \quad (3-79)$$

$$A = \frac{aP}{(RT)^2} \quad (3-80)$$

$$B = \frac{aP}{RT} \quad (3-81)$$

3-3-2-3 équation d'état de LEE-KESLER (1975) et PLOCKER (1978)

LEE et KESLER ont développé une équation modifiée de l'équation de BENEDICT-WEBB-RUBIN, en y incluant la corrélation à trois paramètres de PITZER.

Ils définissent deux fluides, le premier est le fluide simple, qui possède un facteur acentrique nul, le second est le fluide de référence qui est le n-octane ($\omega=0.3978$)

Le facteur de compressibilité Z du fluide réel est exprimé en fonction des propriétés du fluide simple et du fluide de référence.

$$Z = Z^{(0)} + \frac{w}{w^{(r)}} (Z^{(r)} - Z^{(0)}) \quad (3-82)$$

0 : fluide de référence ($\omega=0$) ;

r : fluide de référence (n-octane).

$$Z = \frac{P_r V_r}{T_r} = 1 + \frac{B}{V_r} + \frac{C}{V_r^2} + \frac{D}{V_r^5} + \frac{C_4}{T_r^3 V_r^2} \frac{a}{b} + \frac{g}{V_r^2} \frac{\omega}{\theta} \exp\left(\frac{a}{b}\right) - \frac{g}{V_r^2} \frac{\omega}{\theta} \quad (3-83)$$

$$B = b_1 - \frac{b_2}{T_r} - \frac{b_3}{T_r^2} - \frac{b_4}{T_r^3} \quad (3-84)$$

$$C = C_1 + \frac{C_2}{T_r} + \frac{C_3}{T_r^3} \quad (3-85)$$

$$D = d_1 + \frac{d_2}{T_r} \quad (3-86)$$

$$Z^{(0)} = \frac{P_r V_r^{(0)}}{T_r} \quad (3-87)$$

$$Z^{(r)} = \frac{P_r V_r^{(r)}}{T_r} \quad (3-88)$$

Les valeurs des différentes constantes de l'équation de LEE-KESLER sont tabulées. Pour le traitement de mélange de corps purs, LEE et KESKLER ont proposé une règle de mélange, cependant, PLOCKER et COLL ont proposé une règle de mélange qui donne les meilleurs résultats que la règle de mélange initiale, d'où l'appellation d'équation d'état de LEE-KESLER-PLOCKER (LPK).

$$T_c = \frac{I}{V_c^{0.25}} \frac{\sum_i \sum_j x_i x_j \frac{a_i a_j}{b_i b_j}}{\sum_i \sum_j x_i x_j \frac{a_i a_j}{b_i b_j}} \left[V_{ci}^{1/3} + V_{cj}^{1/3} \right]^3 \frac{\omega}{\theta} T_{ci} T_{cj} K_{ij} \quad (3-89)$$

$$V_c = \frac{I}{g} \frac{\sum_i \sum_j x_i x_j \left[V_{ci}^{1/3} + V_{cj}^{1/3} \right]^3}{\sum_i \sum_j x_i x_j} \quad (3-90)$$

$$V_{ci} = \frac{Z_{ci}RT_{ci}}{P_{ci}} \quad (3-91)$$

$$Z_{ci} = 0.2905 - 0.085w_i \quad (3-92)$$

$$P_c = (0.2905 - 0.085w)RT_c / V_c \quad (3-93)$$

$$w = \sum_i^n x_i w_i \quad (3-94)$$

En combinant les équations (3-10) et (3-76)-(3-92) , nous obtenons :

$$\ln j_i = \ln \frac{\phi_i}{P_{\theta m}} + \frac{H^0 - H}{TR_c} \sum_j \frac{\partial T_c}{\partial x_j} + \frac{Z - 1}{P_c} \sum_j \frac{\partial P_c}{\partial x_j} - \ln \frac{\phi_i^{(1)}}{P_{\theta m}^{(1)}} \sum_j \frac{\partial \ln \frac{\phi_i^{(1)}}{P_{\theta m}^{(1)}}}{\partial x_j} + \sum_j \frac{\partial w}{\partial x_j} \quad (3-95)$$

Avec :

$$\frac{\partial T_c}{\partial x_j} = \sum_i \frac{\partial}{\partial x_i} \left(V_{CI,j}^{1/4} T_{CI,j} - V_{CI,i}^{1/4} T_{CI,i} \right) - \frac{0.25}{V_c^{3/4}} \frac{\partial V_c}{\partial x_j} T_c \quad (3-96)$$

$$\frac{\partial V_c}{\partial x_j} = 2 \sum_i x_i (V_{CI,j} - V_{CI,i}) \quad (3-97)$$

$$\frac{\partial P_c}{\partial x_j} = P_c \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\frac{0.085(w_j - w_i)}{Z} + \frac{1}{T_c} \frac{\partial T_c}{\partial x_j} - \frac{1}{V_c} \frac{\partial V_c}{\partial x_j} \right) \quad (3-98)$$

$$\ln \frac{\phi_i}{P_{\theta m}} = \sum_j \ln \frac{\phi_i^{(0)}}{P_{\theta m}^{(0)}} + w \sum_j \ln \frac{\phi_i^{(1)}}{P_{\theta m}^{(1)}} \quad (3-99)$$

$$\frac{H^0 - H}{RT_c} = \sum_j \frac{\partial H^0 - H}{\partial x_j} + w \sum_j \frac{\partial H^0 - H}{\partial x_j} \quad (3-100)$$

Les enthalpies d'excès et les coefficients de fugacité sont donnés par les tables de LEE-KESLER^[5].

Chapitre 4

MODELISATION : Choix du modèle

Introduction

La représentation des propriétés d'un fluide à plusieurs constituants par une équation d'état nécessite :

- la donnée de la composition molaire du fluide.
- Le choix d'une équation d'état et de règles de mélange appropriées.

Il est bien évident que l'équation d'état choisie doit en tout premier lieu représenter le plus exactement possible les propriétés de chacun des constituants purs.

Tout écart entre valeur réelle et valeur restituée par l'équation se répercute inévitablement sur les résultats des calculs thermodynamiques effectués sur les fluides.

Les équations d'état comportent un ou plusieurs paramètres devant être estimés et ajustés à des données expérimentales relatives aux différents corps purs constituant le fluide. Plusieurs types de données peuvent être utilisés :

- tensions de vapeurs
- grandeurs critiques
- données calorimétriques
- vitesse du son
- données volumétriques, etc.

4-1 Estimation des propriétés critiques par contribution de groupes

On choisit la méthode de JOBACK, qui a réévalué les paramètres de la méthode de LYDERSEN et ajoute d'autres groupes fonctionnels. Il propose les relations :

$$T_c = T_b \left[0.584 + 0.965 \sum_{i=1}^n a_i DT_i - \sum_{i=1}^n a_i DT_i \right]^{-1} \quad (4-1)$$

$$P_c = \left[0.113 + 0.0032 N_{at} - \sum_{i=1}^n a_i DP_i \right]^{-2} \quad (4-2)$$

$$V_c = 17.5 + \sum_{i=1}^n a_i DV_i \quad (4-3)$$

T_c en Kelvins, P_c en bars et V_c en cm^3/mole N_{at} est le nombre d'atomes de la molécule.

Les incréments ΔT_i , ΔP_i et ΔV_i ainsi que des exemples d'application sont donnés dans l'ouvrage de Reid et Coll.(1986). Ils ont montré que sur 400 composés, les erreurs moyennes sur T_c , P_c et V_c sont respectivement de 0.8% , 5.2% et 2.3%.

4-2 choix de l'équation d'état

Pour le choix de l'équation d'état, on propose l'équation d'état de PENG et ROBINSON dont le terme d'attraction a été conçu dans le but de mieux représenter les volumes liquides des substances à molécules non sphériques. La forme de cette équation est :

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V+b) + b(V-b)} \quad (4-4)$$

Avec :

$$a = 0.457235 \frac{a(T_r)(RT_c)^2}{P_c} \quad (4-5)$$

$$a(T_r) = [1+m(1-Tr^{0.5})]^2 \quad (4-6)$$

$$b = 0.077796 \frac{RT_c}{P_c} \quad (4-7)$$

$$m = 0.37646 + 1.54226w - 0.26992w^2 \quad (4-8)$$

La forme cubique de l'équation PR est la suivante :

$$Z^3 - (1-B)Z^2 + (A-2B-3B^2)Z - (AB-B^2-B^3) = 0 \quad (4-9)$$

L'équation de Peng-Robinson est parmi l'un des équations d'état cubique dont la forme mathématique est simple et elle ne comporte pas trop de paramètres. De plus Elle donne une bonne précision lors de la détermination de la densité de la vapeur saturée et de la tension de vapeur des fluides frigorigènes

4-3 calcul de la chaleur spécifique pour un gaz parfait

4-3-1 définition

La quantité de chaleur qu'il faut fournir à un système pour élever sa température de un degré est appelée capacité calorifique. Elle varie avec la transformation envisagée et avec la température. Ramenée à l'unité de masse du système, elle est exprimée en cal/g.mol.k.

D'une manière générale, on définit la chaleur spécifique à pression constante C_p et à volume constante C_v .

$$C_p = \frac{\alpha DH}{\xi DT} \bigg|_{\theta_p} \quad et \quad C_v = \frac{\alpha DU}{\xi DT} \bigg|_{\theta_v} \quad (4-10)$$

H : est l'enthalpie

U : est l'énergie interne

4-3-2 Calcul de la chaleur spécifique du gaz parfait

Des corrélations pour la détermination des chaleurs spécifiques à pression constante en fonction de la température dans le cas de gaz parfaits ont été établies sous forme quadratique suivante :

$$C_p^0 = a_0 + a_1T + a_2T^2 + a_3T^3 + a_4T^4 \quad (4-11)$$

Pour la chaleur spécifique à volume constant la relation s'écrit comme suite :

$$C_v^0 = a_0 + a_1T + a_2T^2 + a_3T^3 + a_4/T^2 \quad (4-12)$$

a_0, a_1, a_2, a_3 et a_4 : constantes caractéristiques des fluides frigorigènes données dans l'annexe 1 (voir le tableau 1a, 1b, 1c, 1d).

T [k], C_p^0 [J/k.mol], C_v^0 [Btu/lb.R] = C_v^0 [kJ/kg.k].0.23901

Pour le R407C (R125/R32/R134a :25%/23%/52%) et le R410A(R32/R125 :50%/50%) on utilise la règle de mélange :

$$C_p^0 = \sum X_i C_{pi}^0 \quad (4-13)$$

C_{pi}^0 : la chaleur spécifique du composé i pour le gaz parfait.

4-4 Estimation de la tension de vapeur

La tension de vapeur à une température donnée, mesure la tendance des molécules à s'échapper d'une phase liquide pour engendrer un équilibre thermodynamique.

La tension de vapeur est exprimée en différentes unités : mmHg , atm, Pascal , psi (pound square inch)

Pour le calcul de la tension de vapeur on utilise L'équation proposée par JaRef dont l'expression est la suivante :

$$\ln P_r = \frac{1}{T_r} \sum_{i=1}^4 A_i (1 - T_r)^{b_i} \quad (4-14)$$

$$Tr = T/Tc \quad , \quad Pr = Ps/Pc \quad (4-15)$$

A_i et b_i sont donnés dans l'annexe 1 tableau 3.

On peut utiliser l'expression suivante si on connaît que le facteur acentrique et Tr :

$$\begin{aligned} Pr = & 5.92714 - (6.09648 * Tr^{**(-1.)}) - 1.28862 * \log(Tr) + 0.168347 * (Tr^{**6.}) + \omega * (15.2518 - \\ & (15.6875 * Tr^{**(-1.)}) - 13.4721 * \log(Tr) + 0.43577 * (Tr^{**6.})) \end{aligned} \quad (4-16)$$

$$Ps = Pc * \exp(Pr)$$

4-5 Estimation de la densité du liquide saturé

L'équation se présente comme suite :

$$\frac{r'}{r_c} - 1 = \sum_{i=1}^5 F_i t^{c_i} \quad (4-17)$$

Les valeurs de F_i , c_i et ρ_c sont données dans l'annexe 1 tableau 4.

$$t = 1 - \frac{T}{T_c} \quad (4-18)$$

4-6 Estimation de la surface de tension

$$s = s_0 t^n (1 + s_1 t) \quad (4-19)$$

Avec :

$$t = 1 - \frac{T}{T_c}$$

Les valeurs de σ_0 , σ_1 et n sont données dans l'annexe 1 tableau 5

4-7 calcul des propriétés thermodynamiques pour les corps purs à partir de L'équation de BENG-ROBINSON

4-7-1 Energie libre

$$G = RT \ln \frac{p}{p^s} - \frac{a}{2\sqrt{2}b} \ln \frac{V + 2.414b}{V - 0.414b} + G_0 \quad (4-20)$$

Avec :

$$\begin{aligned} \frac{G_0}{R} = & (a_0 - 1) \ln \frac{T}{T_0} - T \ln \frac{T}{T_0} - a_1 (T^2 - 2T \cdot T_0 + T_0^2) / 2 \\ & - a_2 (T^3 - 3T \cdot T_0^2 + 2T_0^3) / 6 - a_3 (T^4 - 4T \cdot T_0^3 + 3T_0^4) / 12 - (T - T_0) C_s + C_f \end{aligned} \quad (4-21)$$

$$T_0 = 273.15 \text{ K}$$

4-7-2 Enthalpie

L'enthalpie d'une substance, exprime la quantité de chaleur totale contenue dans cette substance dont l'état thermodynamique doit être défini par une pression et une température.

Les variations d'enthalpie entre deux états différents fournissent la quantité de chaleur à éliminer ou à fournir.

L'expression de l'enthalpie utilisant la combinaison entre l'expression de h et l'équation d'état de Peng-Robinson on obtient :

$$h = \frac{da}{dT} T - a \ln \frac{aV + 2.414b}{V - 0.414b} + PV + h_0 \quad (4-22)$$

Avec :

$$\frac{h_0}{R} = (a_0 - 1)(T - T_0) + a_1(T^2 - T_0^2)/2 + a_2(T^3 - T_0^3)/3 + a_3(T^4 - T_0^4)/4 + C_f \quad (4-23)$$

$$\frac{da}{dt} = 0.45724 \frac{(RT_r)^2 da}{P_c} \quad (4-24)$$

$$da = -\sqrt{a} \frac{m}{T_c \sqrt{T_r}} \quad (4-25)$$

Ou :
$$T_r = \frac{T}{T_c} \quad (4-26)$$

T_r : température réduite

T_c : température critique en k

T : température donnée en k

4-7-3 Entropie

C'est une propriété intrinsèque d'un système, elle est liée fonctionnellement aux coordonnées mesurables caractérisant ce système. Pour une transformation réversible, les variations d'entropie sont données par la relation:

$$dS = \Delta Q / T$$

Pour le calcul d'entropie d'un gaz réel on combinant l'expression de S et l'équation d'état de Peng-Robinson on obtient :

$$S = R \ln(V - b) + \frac{da}{dT} \ln \frac{aV + 2.414b}{V - 0.414b} + S_0 \quad (4-27)$$

Avec :

$$S_0 = (a_0 - 1) \ln \frac{T}{T_0} + a_1(T - T_0) + a_2(T^2 - T_0^2)/2 + a_3(T^3 - T_0^3)/3 + C_s \quad (4-28)$$

4-7-4 chaleur spécifique à pression constante

De même l'expression de la chaleur spécifique à pression constante est donnée par :

$$C_p = \frac{d^2 a}{dT^2} \ln \frac{aV + 2.414b}{V - 0.414b} - T \frac{\frac{a}{V} \frac{d^2 a}{dT^2}}{\frac{a}{V} \frac{d^2 a}{dT^2}} - R + C_p^0 \quad (4-29)$$

$$\frac{d^2 a}{dT^2} = 0.45724 \frac{(RT_c)^2}{P_c} \frac{d^2 a}{dT^2} \quad (4-30)$$

$$\frac{d^2 a}{dT^2} = \frac{m}{2T_c \sqrt{T_r}} \frac{\alpha \sqrt{a}}{\xi T_c T_r} - \frac{1}{\sqrt{a}} \frac{da}{dT} \quad (4-31)$$

$$\frac{\alpha \xi P \ddot{\theta}}{\xi T \theta_v} = \frac{R}{V-b} - \frac{\frac{da}{dT}}{V(V+b) + b(V-b)} \quad (4-32)$$

$$\frac{\alpha \xi P \ddot{\theta}}{\xi V \theta_T} = - \frac{RT}{(V-b)^2} + \frac{2a(V+b)}{\{V(V+b) + b(V-b)\}^2} \quad (4-33)$$

4-7-5 Chaleur spécifique à volume constant

De même pour la chaleur spécifique à volume constant :

$$C_v = \frac{\frac{d^2 a}{dT^2} T}{2\sqrt{2b}} \ln \xi \frac{\alpha v + 2.414b \ddot{\theta}}{\xi V - 0.414b \theta} \quad (4-34)$$

4-7-6 Rapport de chaleur spécifique

$$g = \frac{C_p}{C_v} \quad (4-35)$$

Avec :

a_0, a_1, a_2, a_3 et a_4 des constantes caractéristiques des fluides frigorigènes données dans l'annexe 1 tableau 1. C_f et C_s sont donnés dans l'annexe 1 tableau 2.

4-8 Calcul des propriétés thermodynamiques d'un mélange des corps purs

4-8-1 règle de KAY (1936)

Les propriétés pseudo - critiques des mélanges sont obtenues généralement à partir de la règle de KAY.

$$T_{pc} = \sum Y_i \cdot T_{ci} \quad (4-36)$$

$$P_{pc} = \sum Y_i \cdot P_{ci} \quad (4-37)$$

$$Z_{cm} = \sum Y_i \cdot Z_{ci} \quad (4-38)$$

$$w_m = \sum Y_i \cdot w_i \quad (4-39)$$

Avec :

T_c et P_{pc} : température et pression pseudo-critiques du mélange,

Z_{cm} et ω_m : facteur de compressibilité critique et facteur acentrique du mélange,

T_{ci} et P_{ci} : température et pression critique de l'hydrocarbure i ,

Z_{ci} et ω_i : facteur de compressibilité critique et facteur acentrique de l'hydrocarbure i ,

y_i : fraction molaire de l'hydrocarbure i dans le mélange m .

4-8-2 Entropie

Pour la détermination d'entropie d'un mélange, on applique la même méthode pour le cas d'un fluide pur, seulement, la valeur initiale (de référence) de l'entropie dans ce cas est celle d'un mélange idéal de gaz parfait. Egalement l'expression de a_i et b_i sont remplacées par celle de a et b .

Donc, on peut écrire :

$$S_m = R \ln(V - b) + \frac{da}{2\sqrt{2b}} \ln \frac{aV + 2.414b}{a(V - 0.414b)} + S_{0m} \quad (4-40)$$

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad \text{avec} \quad a_{ij} = (1 - k_{ij})(a_i a_j)^{0.5} \quad (4-41)$$

$$b = \sum_i \sum_j x_i x_j \frac{b_i + b_j}{2} \quad (4-42)$$

$$S_{0m} = \sum_i x_i S_{0i} \quad (4-43)$$

$$\frac{da}{dT} = \sum_i \sum_j \frac{x_i x_j (1 - k_{ij})}{2} \frac{a_i a_j}{a_i a_j} \left(a_i \frac{da_i}{dT} + a_j \frac{da_j}{dT} \right) \quad (4-44)$$

S_m : est l'entropie d'un mélange

x_i, x_j : sont les compositions molaires des constituants i et j respectivement,

k_{ij} : le paramètre d'interaction du mélange, déterminé expérimentalement. (voir tableau 7 annexe 1)

S_{0m} : est l'entropie pour un mélange des gaz parfaits.

4-8-3 Enthalpie

L'expression d'enthalpie du mélange est donnée comme suite :

$$h_m = \frac{da}{dT} T - a \frac{aV + 2.414b}{a(V - 0.414b)} + PV + h_{0m} \quad (4-45)$$

Avec :

$$h_{0m} = \sum_i x_i h_{0i} \quad (4-46)$$

h_m : est l'enthalpie du mélange

h_{0m} : est l'enthalpie du mélange des gaz parfaits.

4-9 Calcul des propriétés de la vapeur surchauffée

Les propriétés thermodynamiques de la vapeur surchauffée sont calculées à l'aide de l'équation de Peng – Robinson et qui reproduise les propriétés volumétriques et thermodynamiques des fluides frigorigènes à cet état.

Pour obtenir les propriétés de la vapeur surchauffée correspondante à un seul point de saturation on suit les étapes suivantes :

- a- On fixe la valeur de la température de saturation
- b- On utilisant l'expression (4-14) ou (4-16) pour calculer la pression de saturation
- c- Choisir une valeur de température supérieure à la température de saturation.
- d- calcul le volume spécifique de la vapeur surchauffée pour chaque température de surchauffe et pour la même pression de saturation on résolvant l'équation de Peng – Robinson (4-4) par la méthode de Newton – Raphson.
- e- calculer les propriétés de la vapeur surchauffée par l'application des équations (4-22), (4-23), (4-27) et (4-28).

4- 10 Calcul des propriétés du liquide saturé et sous pression

Pour le calcul des propriétés thermodynamiques du liquide saturé on suit les étapes suivantes :

- a- On calcul les propriétés du fluide frigorigène à l'état vapeur saturée a une température et une pression donnée
- b- On utilisant la relation générale de Clapeyron nous obtenons la valeur de l'enthalpie et de l'entropie à l'état du liquide saturé.

$$h^{L.S} = h^{V.S} - \frac{P}{T} \frac{d}{dT} (V^{V.S} - V^{L.S}) \quad (4-47)$$

$$S^{L.S} = S^{V.S} - \frac{(h^{V.S} - h^{L.S})}{T} \quad (4-48)$$

- Pour les propriétés du liquide sous pression on ajoute aux propriétés du liquide saturé les variations des mêmes propriétés par rapport à la pression :

$$h^L = h^{L.S} + \int_{P_S}^P \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_S} \right) V dP \quad (4-49)$$

$$S^L = S^{L.S} + \int_{P_S}^P \frac{1}{T} dP \quad (4-50)$$

Pour le calcul des intégrales on utilise le modèle de Aalto et Keskinen qui exprime le volume sous pression en fonction de la pression et de la température.

$$V^L = V^S \frac{A + C^{(D-T)^B} (P_r - P_r^S)^E}{A + C (P_r - P_r^S)^E} \quad (4-51)$$

Avec : $A = a_0 + a_1 T_r + a_2 T_r^3 + a_3 T_r^6 + a_4 / T_r$ (4-52)

$$B = b_0 + \frac{b_1}{b_2 + w} \quad (4-53)$$

$$C = c_1 (1 - T_r)^{c_2} + [1 - (1 - T_r)^{c_2}] \exp[c_3 + c_4 (P_r - P_r^S)] \quad (4-54)$$

$$P_r = P/P_c \quad , \quad P_r^S = P^S/P_c \quad (4-55)$$

Avec : $a_0 = 482.85416$, $a_1 = -1154.2977$, $a_2 = 790.09727$, $a_3 = -212.14413$, $a_4 = 93.4904$,

$b_0 = 0.0264002$, $b_1 = 0.42711522$, $b_2 = 0.5$,

$c_1 = 9.2892236$, $c_2 = 2.5103968$, $c_3 = 0.5939722$, $c_4 = 0.0010895002$,

$D = 1.00001$,

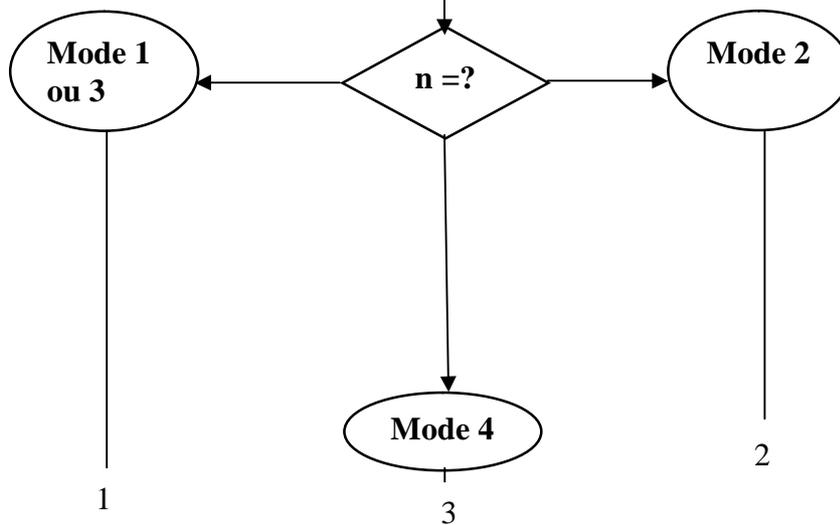
$E = 0.8039503$.

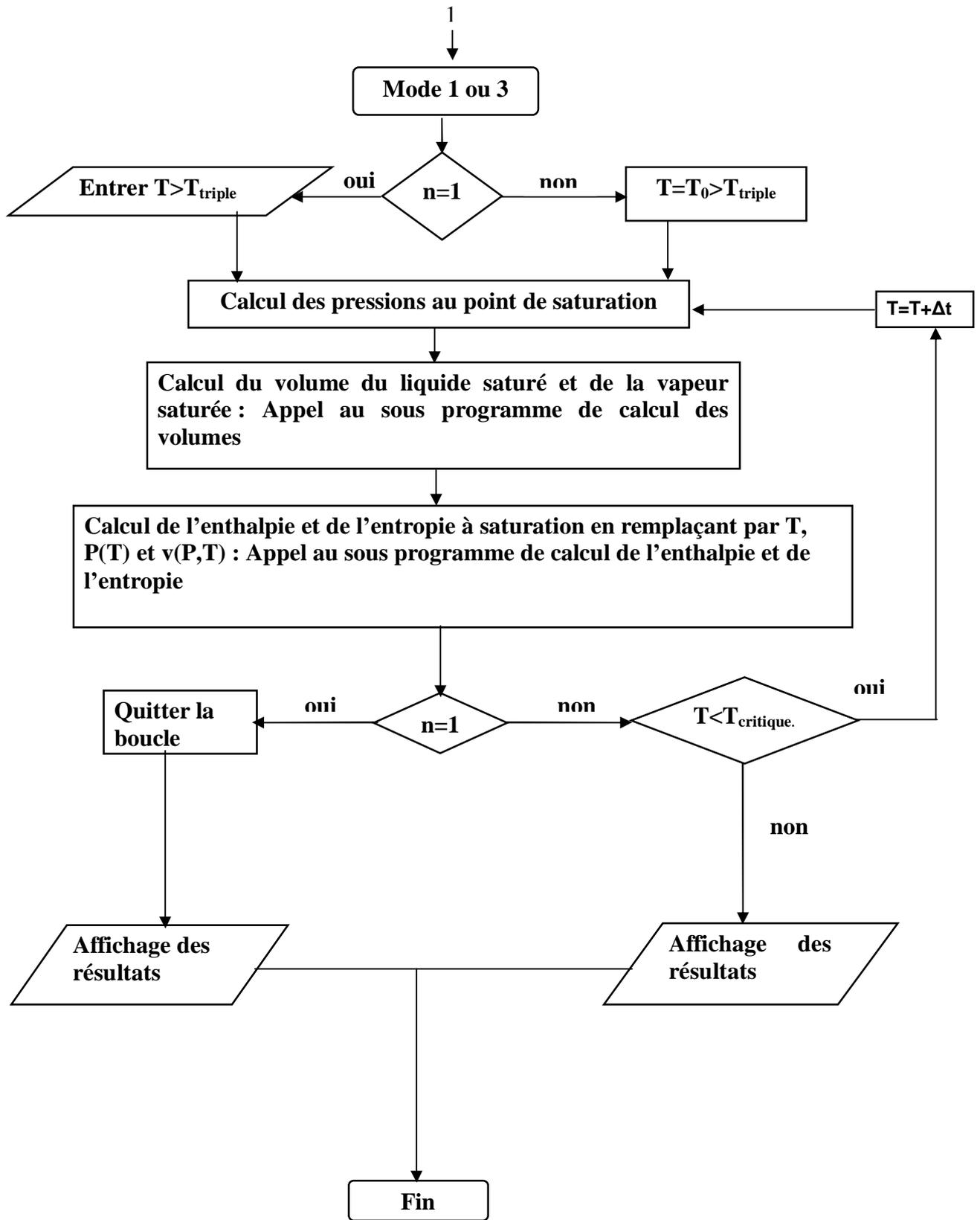
ω : est donnée dans ^[10].

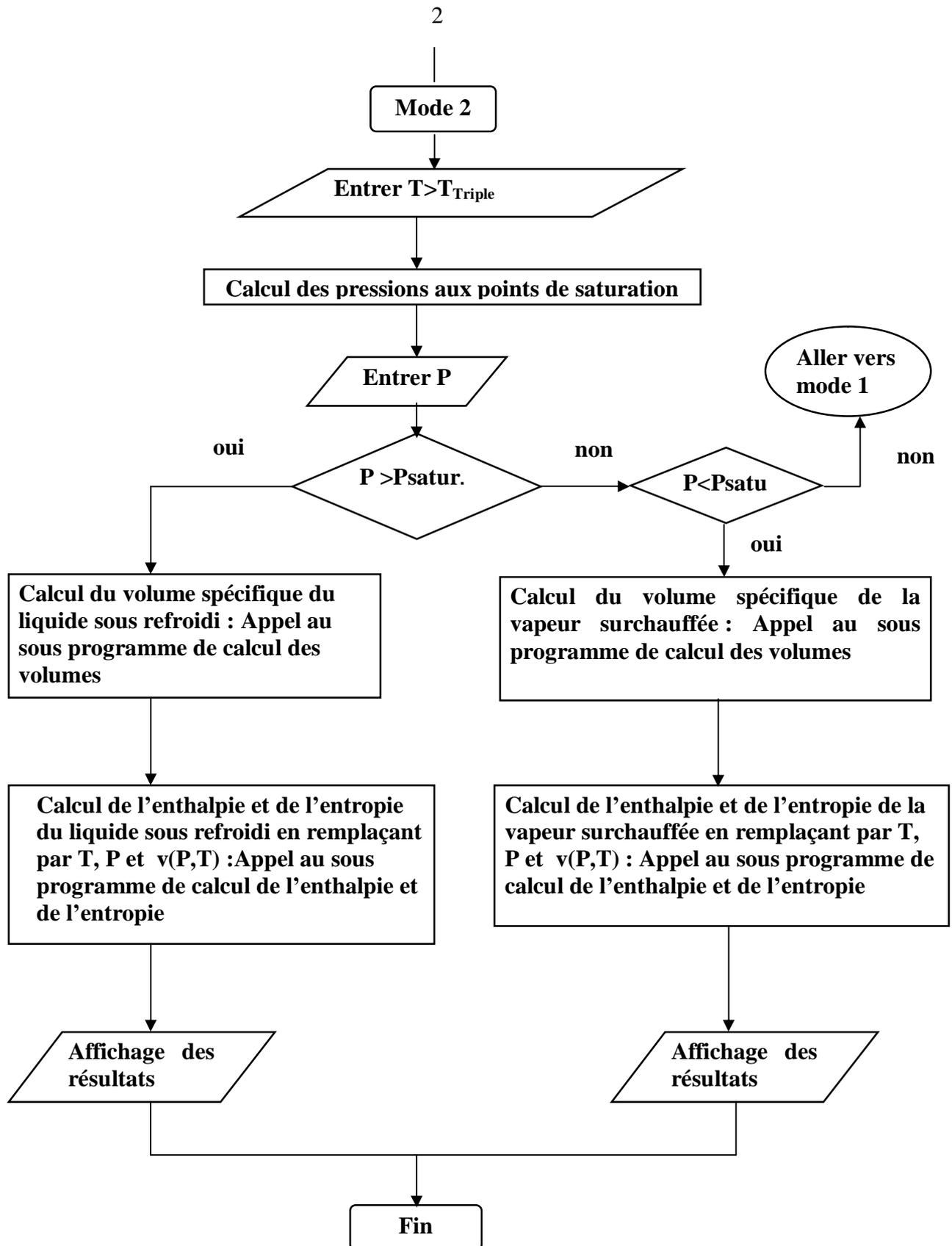
Organigramme de calcul des propriétés thermodynamique à partir de l'équation de Peng - Robinson

Affichage des modes de calcul :
Mode 1: point de saturation
Mode 2: point quelconque
Mode 3: tables de saturation
Mode 4: tables de surchauffe

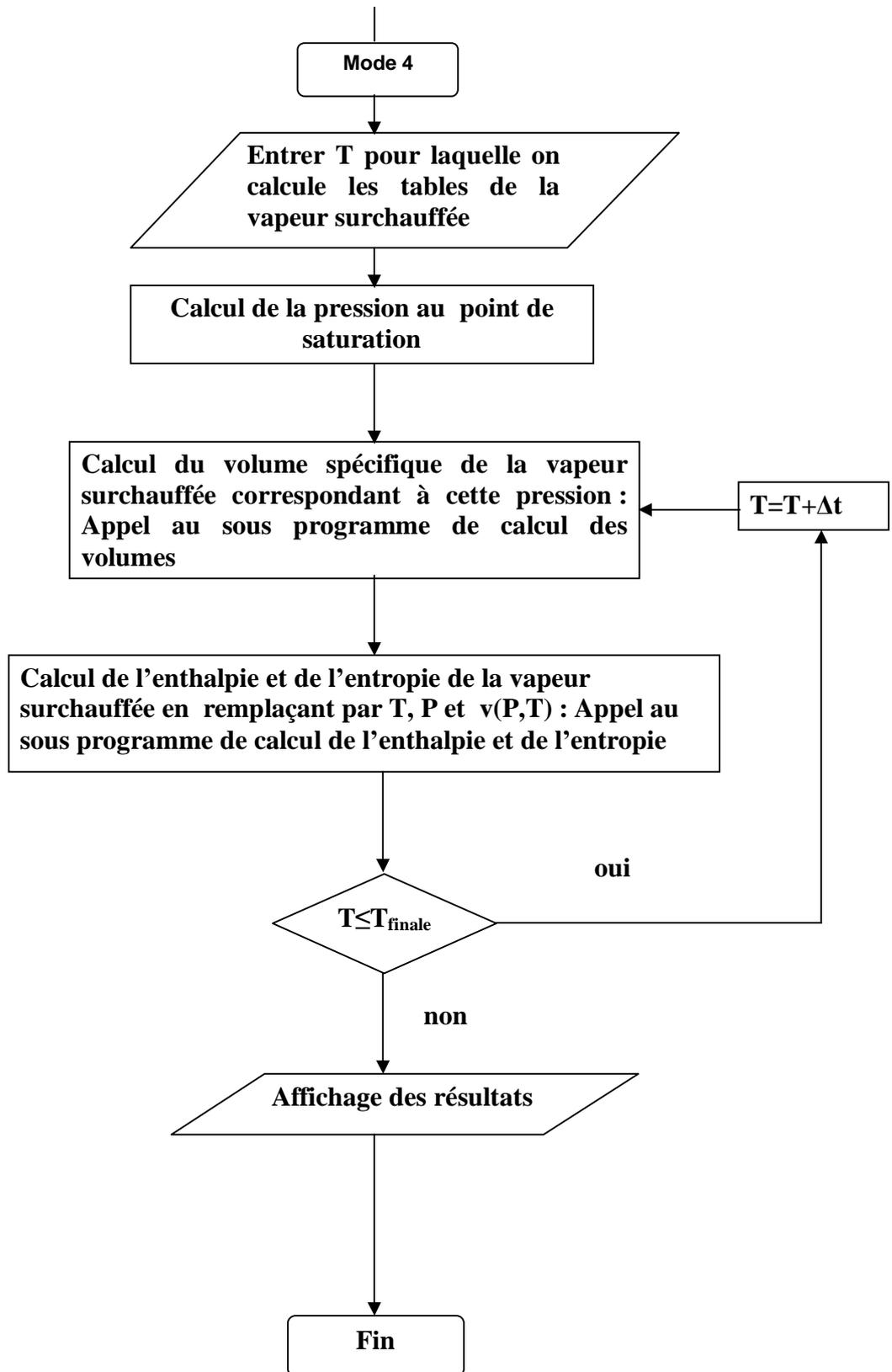
Entrer n égal à 1, 2, 3 ou 4 pour choisir le mode de calcul



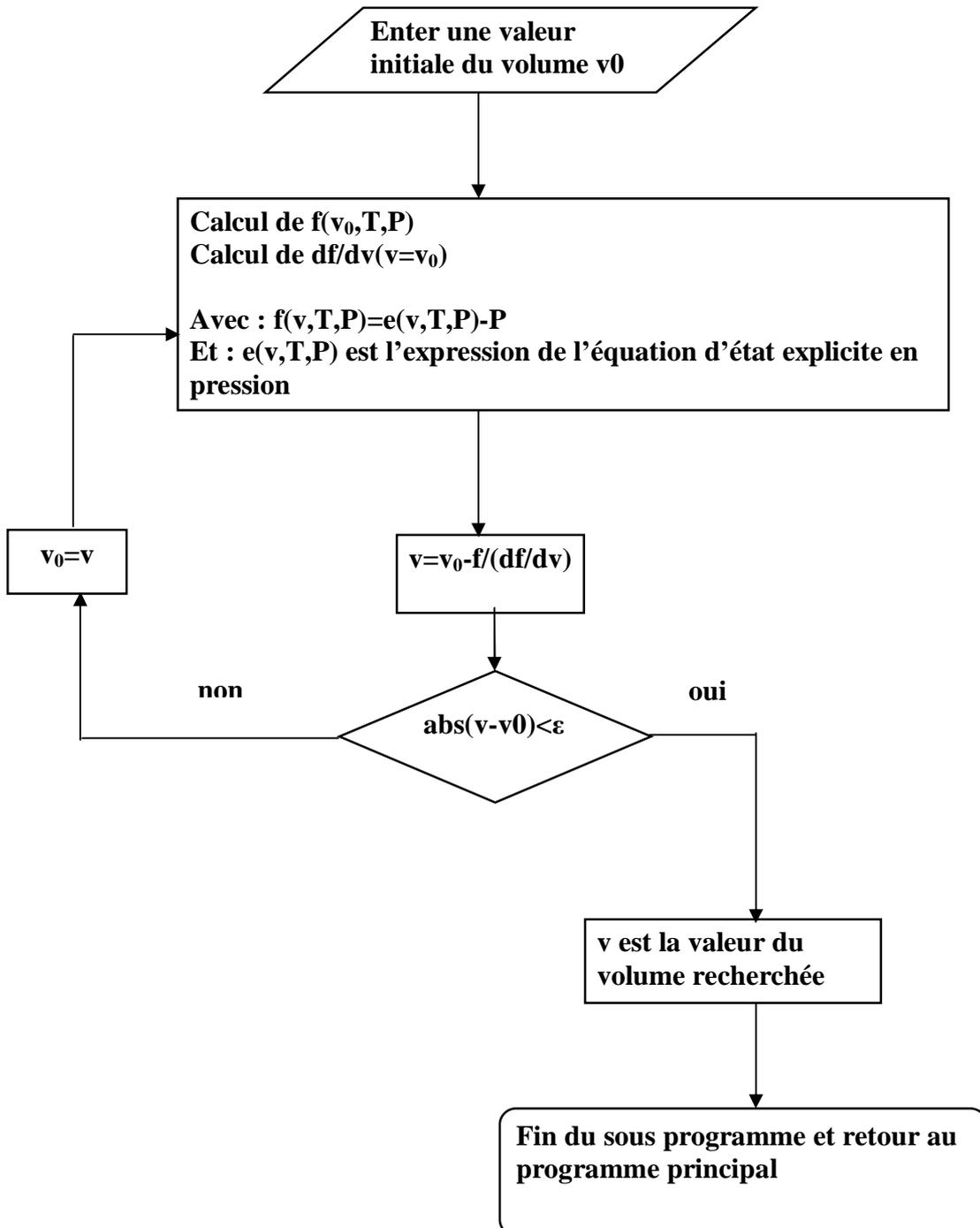




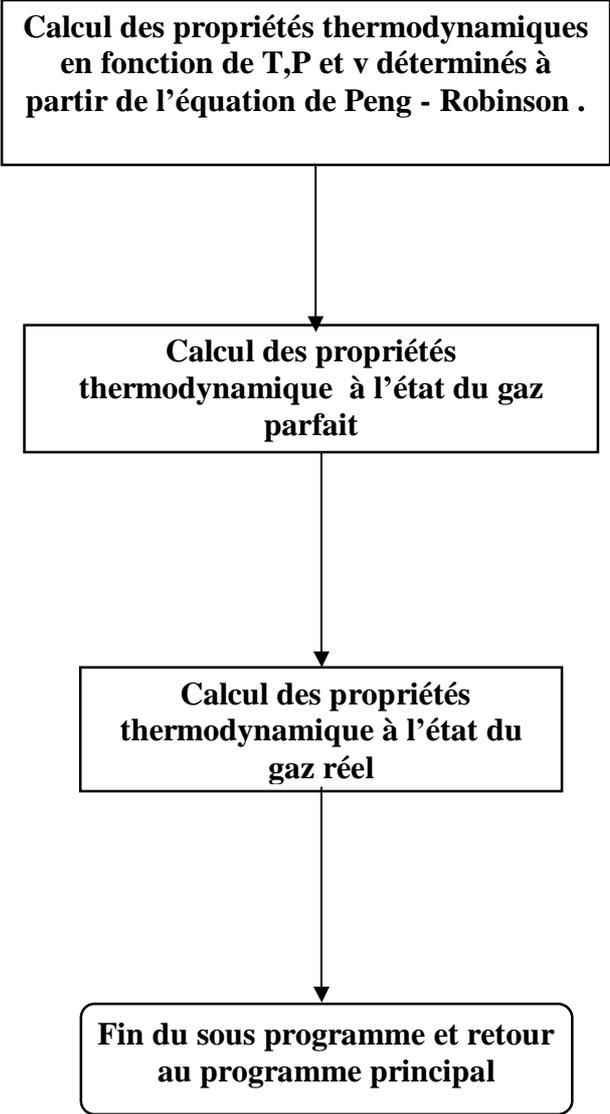
3



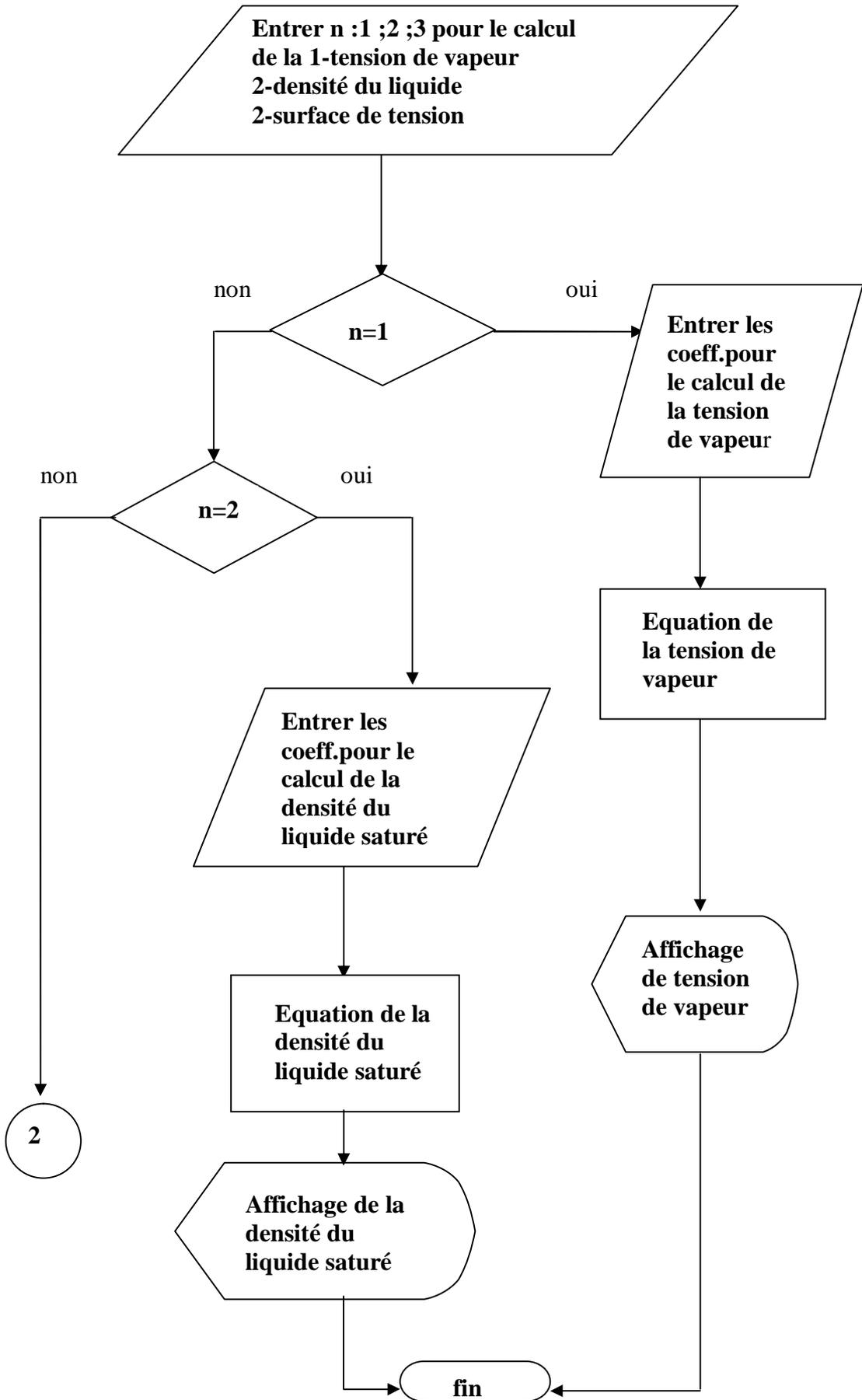
Organigramme du sous programme qui calcul le volume spécifique à partir de la résolution de l'équation d'état (méthode de Newton-Raphson)

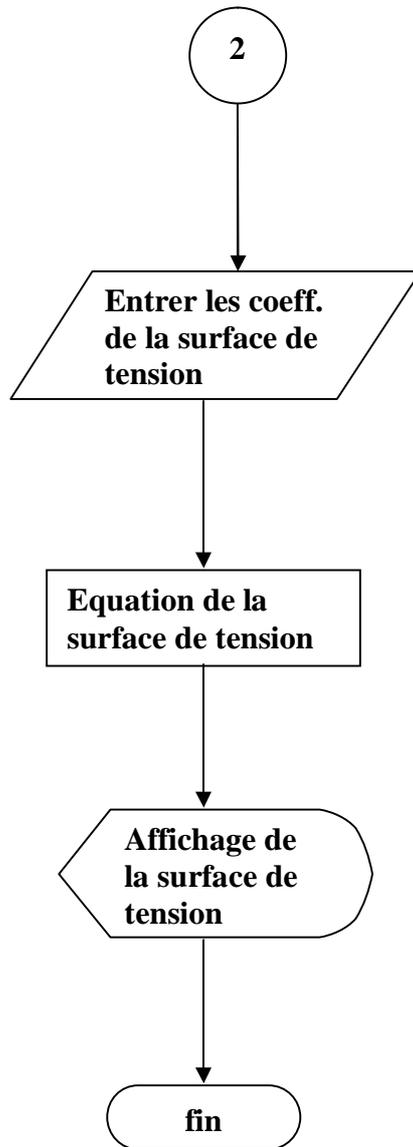


Organigramme du sous programme qui calcul l'enthalpie et l'entropie



Organigramme qui calcul la tension de vapeur, densité de liquide saturé et surface de tension





Chapitre 5

RESULTATS ET DISCUSSION

Nous allons discuter dans ce chapitre les résultats obtenus par l'application de l'équation de PENG-ROBINSON permettant de reproduire le comportement volumétrique ainsi que les propriétés thermodynamiques de quelques fluides frigorigènes parmi les plus utilisés actuellement dans le domaine du froid et de climatisation (voir annexe 1 tableau 6) puis les comparés aux résultats obtenus par le logiciel Cool Pack (version 1.46).

Le logiciel Cool Pack est une collection de programme de simulation qui peut être utilisée pour choisir, dimensionner, analyser et optimiser les systèmes de réfrigération.

Il permet aussi d'avoir une base de données, les propriétés de transport et les propriétés thermodynamiques correspondantes à chaque fluide frigorigène.

Cool Pack utilise les références suivantes :

- Dupont (SUVA 123) : R123
- R.C.Downing ASHRAE transactions 1974, Payper N° , 2313: R22
- D.Wilson et R.S.Basu, ASHRAE transactions 1988, vol 94 : R134a
- W.C.Reynolds Thermodynamic properties in 81 : R600a
- Dupont (SUVA Ac9000): R407C
- L'équation de Patel-Teja et Dupont (SUVA 9100): R410A

A ce jour, il présente l'un des logiciels les plus performants dans le domaine du froid. C'est pourquoi nous avons choisi comme élément de référence dans notre travail.

V-1 Le Fluide frigorigène R22(CHCLF2 :chlorodifluorométhane)

Le R22 est un fluide frigorigène pur, reconnu comme un fluide de transition remplaçant le R12 et le R502 aux basses températures. Il est caractérisé par un taux de compression faible. On peut atteindre une température d'évaporation de -60°C à -70°C par deux étages de compression. Il est utilisé avec les compresseurs à piston, rotatifs, à vis et centrifuges. Son large intervalle de températures d'évaporation qui est compris entre -40°C jusqu'à $+5^{\circ}\text{C}$ l'implique dans le domaine de la réfrigération domestique, commercial. Son non inflammabilité et son compatibilité avec le cuivre, le laiton, le nickel, la fonte, l'acier et l'aluminium le rend le fluide le plus utilisé actuellement.

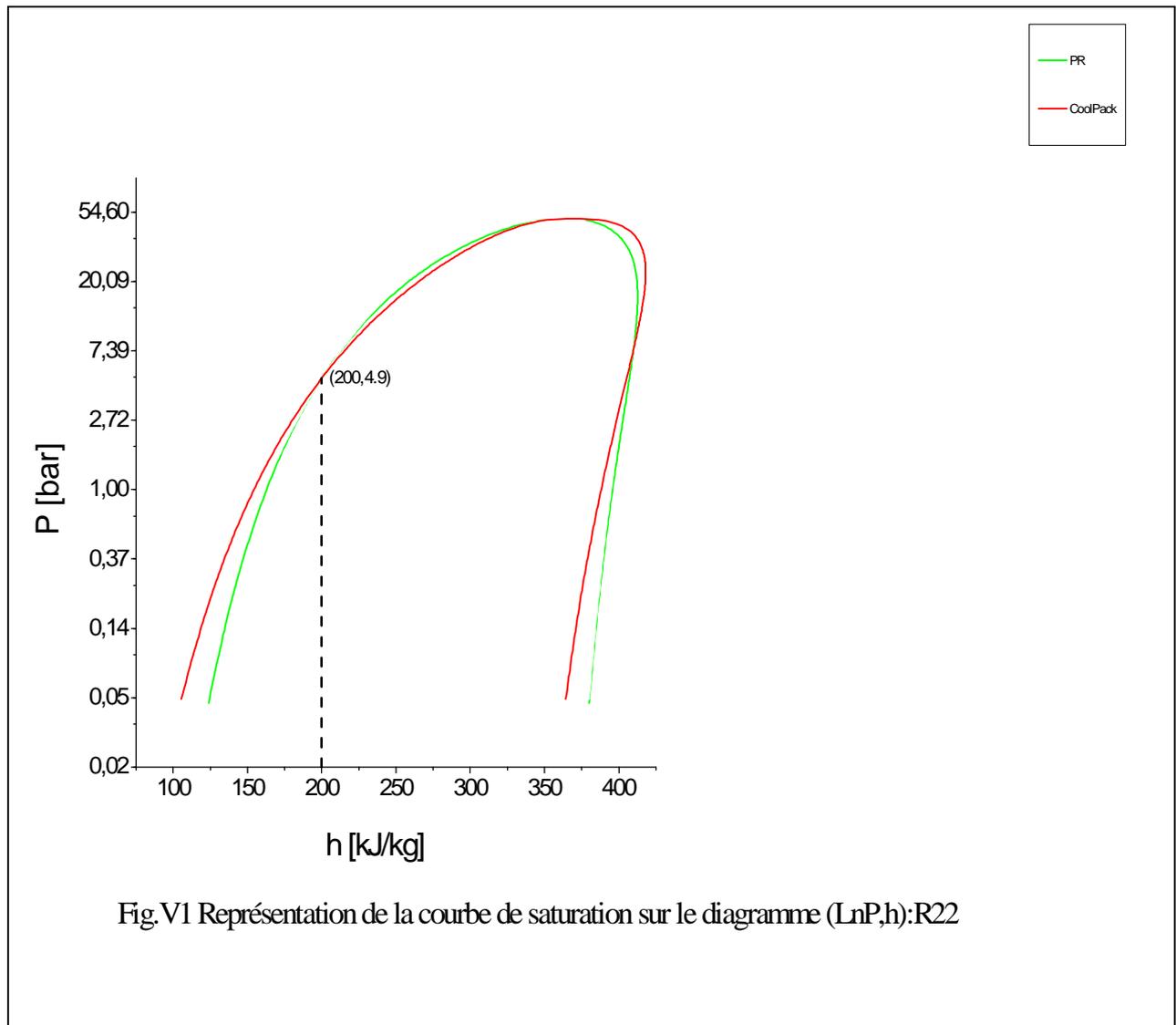
Nous avons utilisé pour la reproduction des propriétés thermodynamiques du R22 l'équation de PENG-ROBINSON (P.R).

5-1-1 enthalpie massique

a – Etat de saturation : Représentation en diagramme (lnP,h)

la figure V1 montre que les valeurs données par l'équation de PR sont acceptables par rapport à celles données par le logiciel CoolPack pour le liquide que pour la vapeur sur un intervalle allant de 1bar jusqu'à la pression critique (écart de 5%).

Ce écart augmente,jusqu'à atteindre une valeur de 25% pour le liquide saturé et une valeur supérieure 5% pour la vapeur saturée.



b- Etat de la vapeur surchauffée

Le tableau V1 montre des déviations des valeurs trouvées par PR par rapport à celles données par le logiciel Cool Pack.

On remarque qu'on augmentant la température de saturation et le pas de surchauffe l'erreur augmente.

ts	Ps	Δ tsur			
[°C]	[bar]	[°C]	PR (kj/kg)	CoolPack (kj/kg)	erreur relative
-40	1.049	10	400.07	394.65	1,37%
		50	417.37	419.68	0,55%
		100	441.54	453.14	2,50%
0	4.976	10	412.05	412.57	0,12%
		50	432.26	441.38	2,06%
		100	459.48	478.38	3,95%
40	15.335	10	419.09	425.88	1,59%
		50	443.87	460.45	3,60%
		100	475.20	502.06	5,3%

Tableau V1 : comparaison entre les valeurs de l'enthalpie massique, de la vapeur surchauffée obtenues par PR et le logiciel Cool Pack. (R22)

C – Etat du liquide sous pression

ts	Ps	Δ tsr	tsou			
[°C]	[bar]	[°C]	[°C]	PR (kj/kg)	Coolpack (kj/kg)	erreur relative
40	15.33	-10	30	231.72	----- --	
		ts=30°C Ps=11.919 bar		231.84	236.9	2,13%
		-50	-10	190.59	-----	
		ts=-10°C, Ps=3.543 bar		190.34	189.3	0,55%

Tableau V2 : comparaison entre les valeurs de l'enthalpie massique, du liquide sous pression obtenues par PR et le logiciel Cool Pack. (R22)

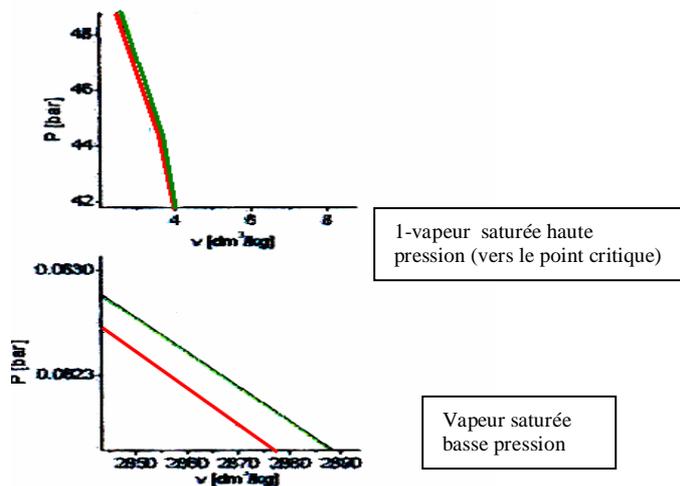
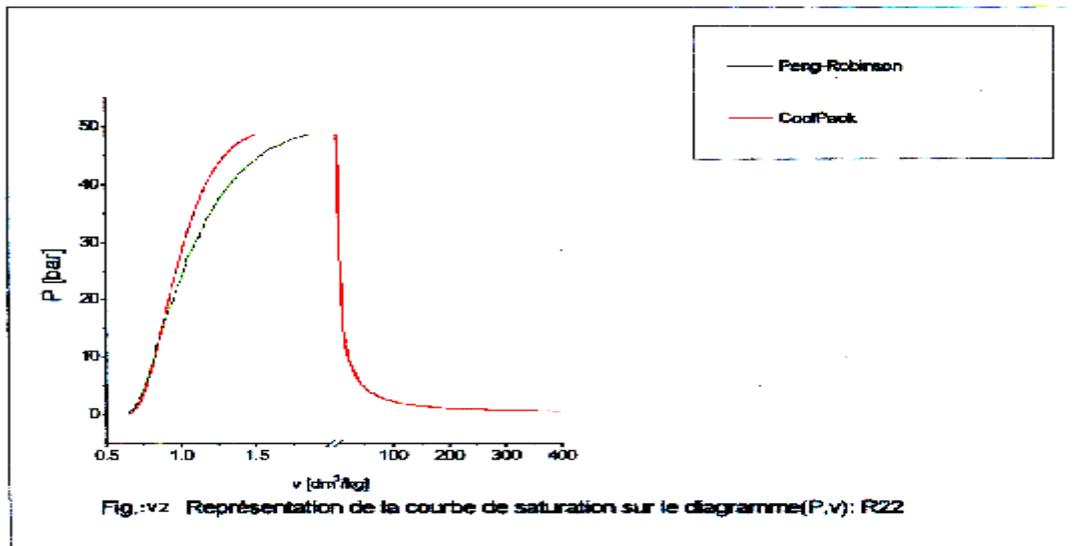
Les valeurs de l'enthalpie massique du liquide obtenues aux températures de sous refroidissement, et à la pression de saturation correspondant à 40°C, ne diffèrent que très faiblement des valeurs obtenues aux états de saturation relatifs à ces mêmes températures.

On remarque qu'on augmentant le pas de sous pression l'erreur diminue.

5-1 -2 Volume massique

a – Etat de saturation

Le diagramme principal (p,v) représente sur la figure V2 montre que la représentation du liquide saturé est suffisamment bonne pour l'équation d'état de PR sur un intervalle de pression allant jusqu'à 30 bars. Elle devient insuffisante sur le reste de la courbe du liquide par rapport à celles données par le logiciel Cool Pack. Pour la vapeur haute pression vers le point critique elle est en accord avec les valeurs du logiciel Cool Pack mais elle présente une divergence en basse pression à celles données par le logiciel Cool Pack.



b- Etat de la vapeur surchauffée

Les valeurs obtenues par l'équation de PR sont acceptables, mais présentent un écart plus important et atteint environ 1.55% pour un pas de surchauffe égal à 10°C et une température de saturation de -40°C, puis il diminue jusqu'à atteindre environ 0.93 % pour un pas de surchauffe égal à 100°C et contrairement pour des températures de saturations de 0°C et 40°C l'écart présenté augmente on augmentant le pas du surchauffe.

ts	Pros	Δ tsur			
[°C]	[bar]	[°C]	PR (dm ³ /kg)	CoolPack (kj/kg)	erreur relative
-40	1.049	10	219.15	215.8	1,55%
		50	257.56	254.8	1,08%
		100	305.02	302.2	0,93%
0	4.976	10	49.77	49.6	0,34%
		50	58.60	58.89	0,49%
		100	69.18	69.96	1,11%
40	15.335	10	16.19	16.2	0,06%
		50	19.74	19.97	1,15%
		100	23.69	23.95	1,08%

Tableau V3 : comparaison entre les valeurs du volume massique, de la vapeur surchauffée obtenues par PR et le logiciel Cool Pack. (R22)

c- Etat du liquide sous pression

Le volume du liquide aux températures 30°C et de -10°C respectivement représente les états de sous refroidissement par rapport à la température de saturation de 40°C, le modèle de PR donne des écarts de 2.35% et 2.63% respectivement par rapport à celles données par le logiciel Cool Pack

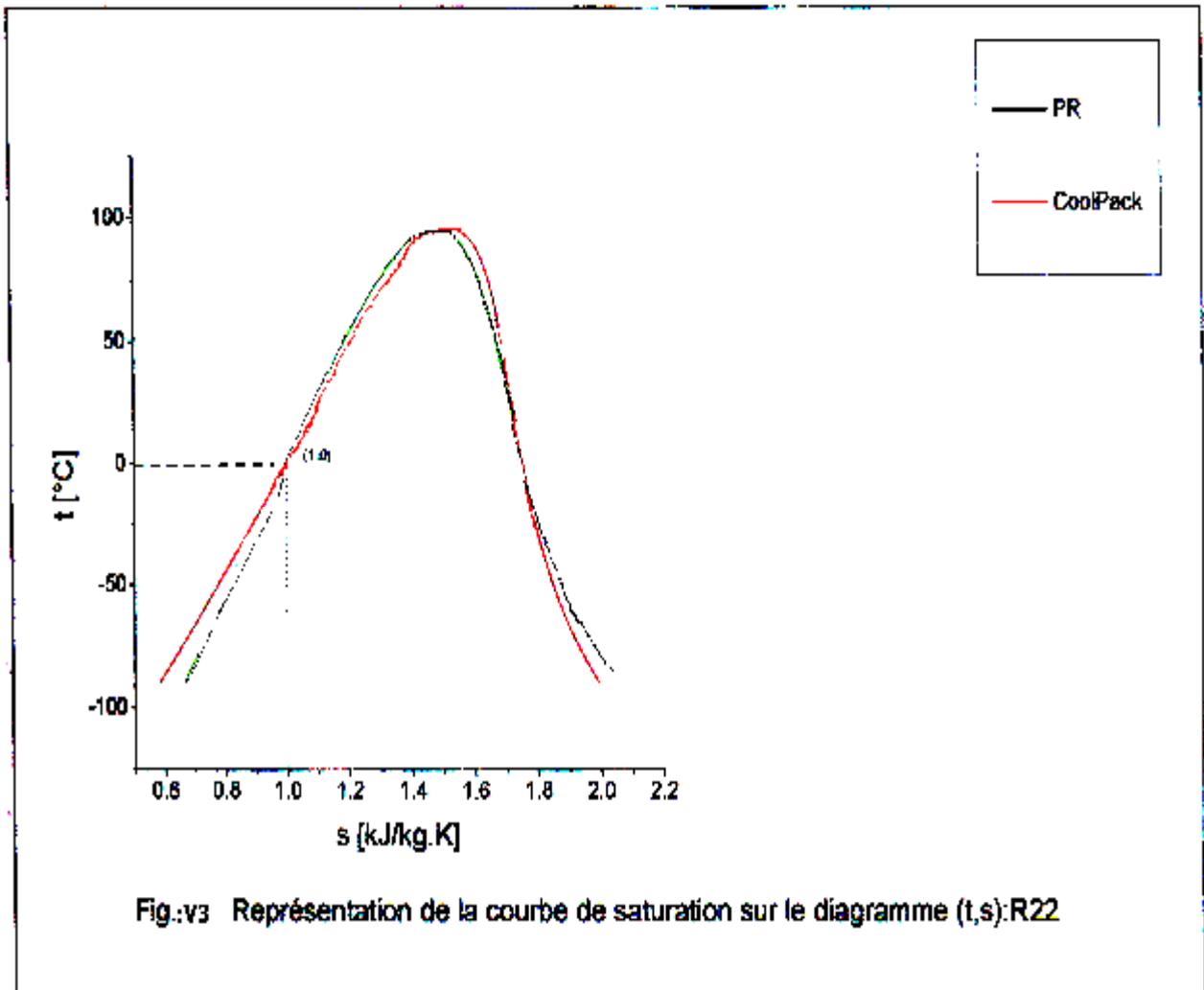
ts	Pbul	Δ tsr	tsou			
[°C]	[bar]	[°C]	[°C]	PR (dm ³ /kg)	CoolPack (dm ³ /kg)	Erreur relative
40	15.33	-10	30	0.85	-----	
		ts=30°C Pbul=11.919 bar		0.83	0.85	2,35%
		-50	-10	0.74	-----	
		ts=-10°C, Pbul=3.543 bar		0.74	0.76	2,63%

Tableau V4 : comparaison entre les valeurs du volume massique, du liquide sous pression obtenues par PR et le logiciel Cool Pack. (R22)

5-1-3 Entropie massique

a- Etat de saturation

La représentation de la courbe de saturation sur le diagramme (t,s) montre que la variation de l'entropie du fluide saturé avec la température est en accord avec celles données par le logiciel Cool Pack. Avec un écart qui reste acceptable pour les faibles températures de saturation que se soit pour la phase liquide ou vapeur.



b- Etat de la vapeur surchauffée

Les valeurs de l'entropie pour la vapeur surchauffée utilisant l'équation de PR présentent des écarts négligeables par rapport à celles trouvées par le logiciel Cool Pack aux températures supérieures à -40°C.

Mais ce écart augmente pour des températures de saturation 0°C et 40°C jusqu'à atteindre 3.97% pour un pas de surchauffe de 100°C pour une température de saturation 40°C.

On remarque que l'erreur augmente on augmentant la température de saturation et le pas de surchauffe.

ts	Ps	Δ tsur			
[°C]	[bar]	[°C]	PR (kj/kg.k)	CoolPack (kj/kg.k)	erreur relative
-40	1.049	10	1.87	1.875	0,26%
		50	1.94	1.945	0,26%
		100	2.02	2.054	1,65%
0	4.976	10	1.78	1.777	0,17%
		50	1.84	1.873	2,29%
		100	1.92	1.979	2,98%
40	15.335	10	1.71	1.728	1,04%
		50	1.78	1.820	2,19%
		100	1.86	1.937	3,97%

Tableau V5 : comparaison entre les valeurs de l'entropie massique, de la vapeur surchauffée obtenues par PR et le logiciel Cool Pack. (R22)

c- Etat du liquide sous pression

Les valeurs de l'entropie du liquide sous pression rassemblées dans le tableau V6 , sont identiques aux valeurs obtenues aux états de saturation, relatifs aux températures de sous refroidissement et sont presque on accord avec celles données par le logiciel Cool Pack. L'écart est de 1.33% et 0.31% pour une température de sous refroidissement de 30°C et -10°C respectivement.

ts	Ps	Δ tsr	tsou			
[°C]	[bar]	[°C]	[°C]	PR (kj/kg.k)	CoolPack (kj/kg.k)	erreur relative
40	15.33	-10	30	1.11	-----	
		ts=30°C Ps=11.919 bar		1.11	1.125	1,33%
		-50	-10	0.96	-----	
		ts=-10°C, Ps=3.543 bar		0.96	0.957	0,31%

Tableau V6 : comparaison entre les valeurs de l'entropie massique, du liquide sous pression obtenues par PR et le logiciel Cool Pack. (R22)

5-2 Le Fluide frigorigère R123 (CH_2ClCF_3 : dichlorotrifluoroéthane)

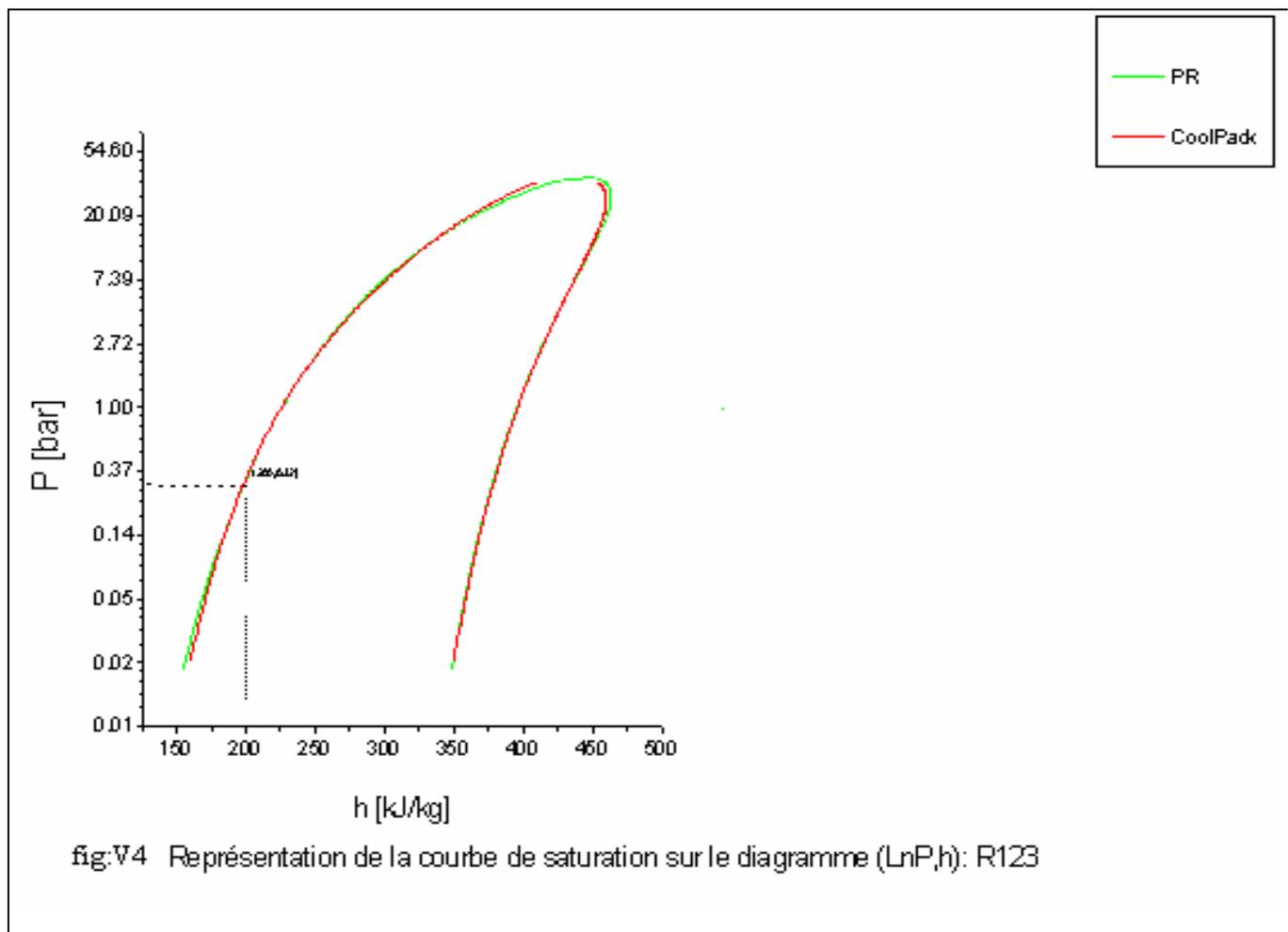
Le R123 est un réfrigérant de transition qui remplace le R11, c'est un fluide moyennement toxique dont la limite d'exposition chronique est fixée à 30 p.p.m . Le R123 est utilisé dans les groupes refroidisseurs d'eau centrifuges pour les usages industriels et commerciaux et aussi dans les pompes à chaleur. Ce fluide présente un excellent compromis entre ses facilités de confinement et son action potentielle sur l'environnement. Cependant, à court terme, le R123 sera interdit par le protocole de Montréal, compte tenu de son ODP qui est de 0.014.

Ce fluide est stable chimiquement et se comporte bien avec l'acier, le cuivre et l'aluminium.

5-2 -1 Enthalpie massique :

a- Etat de saturation : Représentation en diagramme (lnP,h)

La figure V4 montre que l'équation de Peng-Robinson reproduise bien l'allure générale de la courbe de saturation du R123, pour le coté vapeur, comme pour le coté liquide, par rapport aux valeurs du logiciel CoolPack.



b- Etat de la vapeur surchauffée

Pour trois températures de saturation, nous avons calculé les enthalpie de vapeur surchauffée trois valeurs de surchauffe et nous avons comparées aux valeurs données par le logiciel Cool Pack. (voir tableau V 7).

Les valeurs obtenues par l'équation cubique PR, montre un écart plus important relativement aux données du logiciel Cool Pack, mais reste dans les limites acceptables. L'écart diminue lorsque la température de saturation augmente.

ts	Ps	Δtsur			
[°C]	[bar]	[°C]	PR	CoolPack	erreur relative
-40	0.038	10	360.71	362.15	0,39%
		50	385.73	387.33	0,40%
		100	419.83	421.40	0,37%
0	0.329	10	385.24	386.23	0,25%
		50	412.37	413.75	0,33%
		100	448.86	450.50	0,36%
40	1.55	10	410.59	411.25	0,16%
		50	439.59	441.19	0,36%
		100	478.73	480.09	0,28%

Tableau V7 : comparaison entre les valeurs de l'enthalpie massique, de la vapeur surchauffée obtenues par PR et le logiciel Cool Pack. (R123)

c – Etat du liquide sous pression

Les valeurs obtenues aux températures de sous refroidissement et à la pression de saturation correspondante à 40°C, ne diffèrent que très faiblement des valeurs obtenues à l'état de saturation relatif à ces mêmes températures. Mais elles présentent des très faibles écarts à celles données par le logiciel Cool Pack (voir Tableau V 8).

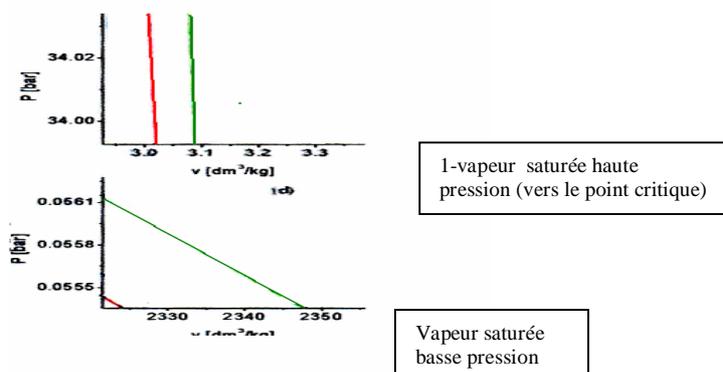
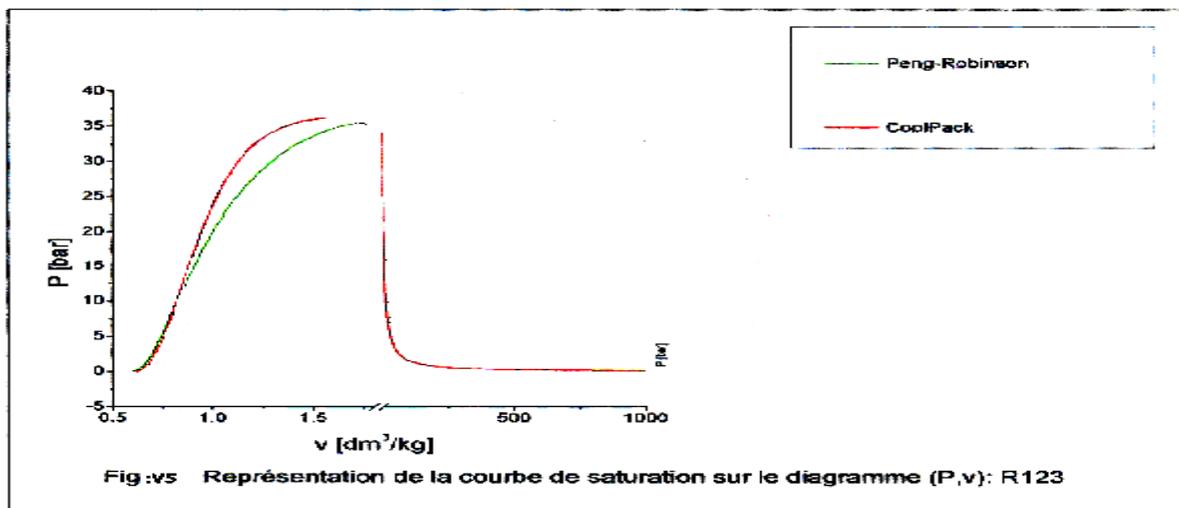
ts	Ps					
[°C]	[bar]	Δt_{sr} [°C]	t_{sou} [°C]	PR (kJ/kg)	CoolPack (kJ/kg)	erreur relative
40	1.55	-10	30	228.59	-----	
		ts=30°C, Ps=1.099 bar		228.57	228.24	0,14%
		-50	-10	190.89	-----	
		ts=-10°C, Ps=0.205 bar		190.84	190.53	0,16%

Tableau V8 : comparaison entre les valeurs de l'enthalpie massique, du liquide sous pression obtenues par PR et le logiciel Cool Pack. (R123)

5-2-2 Volume massique

a- Etat de saturation : représentation en diagramme (p,v)

On remarque que la courbe tracée à l'aide de l'équation d'état PR donne des bons résultats jusqu'à une pression de 15 bars et pour laquelle l'écart devient plus important lorsque la pression de saturation tend vers la pression critique. Ces valeurs peuvent être considérées acceptables si on tient en compte le fait que le R123 est utilisé à pression infra-atmosphérique mais pour la vapeur saturée elle présente une grande divergence à celle donnée par le logiciel Cool Pack.



b- Etat de la vapeur surchauffée

les valeurs du tableau V 9 montrent que,comme pour la vapeur saturée ,la vapeur surchauffée aux pressions inférieurs à 0.07 bar est mal représentée par l'équation de PR. Cette représentation s'améliore pour les pressions supérieurs l'écart atteint 2.24% vers 0.329 bars et 0.54% à 1.55 bars. Cet écart diminue on augmentant la température de surchauffe il atteint 1.81% vers 0.329 bars et 0.05% à 1.55 bars.

ts	Pros	Δtsur			
[°C]	[bar]	[°C]	PR (dm ³ /kg)	CoolPack (dm ³ /kg)	erreur relative
-40	0.038	10	3755.07	3464.45	8,38%
		50	4375.89	4045.41	8,17%
		100	5151.25	4764.63	8,11%
0	0.329	10	470.25	459.95	2,24%
		50	538.88	528.78	1,91%
		100	624.21	613.07	1,81%
40	1.55	10	108.26	107.67	0,54%
		50	123.34	123.48	0,11%
		100	141.85	141.92	0,05%

Tableau V9: comparaison entre les valeurs du volume massique, de la vapeur surchauffée obtenues par PR et le logiciel Cool Pack. (R123)

c- Etat du liquide sous pression

Nous pouvons constater à partir du tableau V10 que les valeurs obtenues par l'équation de PR concernant le volume du liquide sous pression à une température de sous refroidissement égales, respectivement, à 30 et -10°C relatives à une température de saturation de 40°C présentent des écarts de 2.75% et 2.48% respectivement à celles données par le logiciel Cool Pack.

ts	Pbul	Δtsr	tsou			
[°C]	[bar]	[°C]	[°C]	PR (dm ³ /kg)	CoolPack(d m ³ /kg)	erreur relative
40	1.55	-10	30	0.67	-----	
		ts=30°C Pbul=1.0.99 bar		0.67	0.689	2,75%
		-50	-10	0.63	-----	
		ts=-10°C, Pbul=0.205 bar		0.63	0.646	2,48%

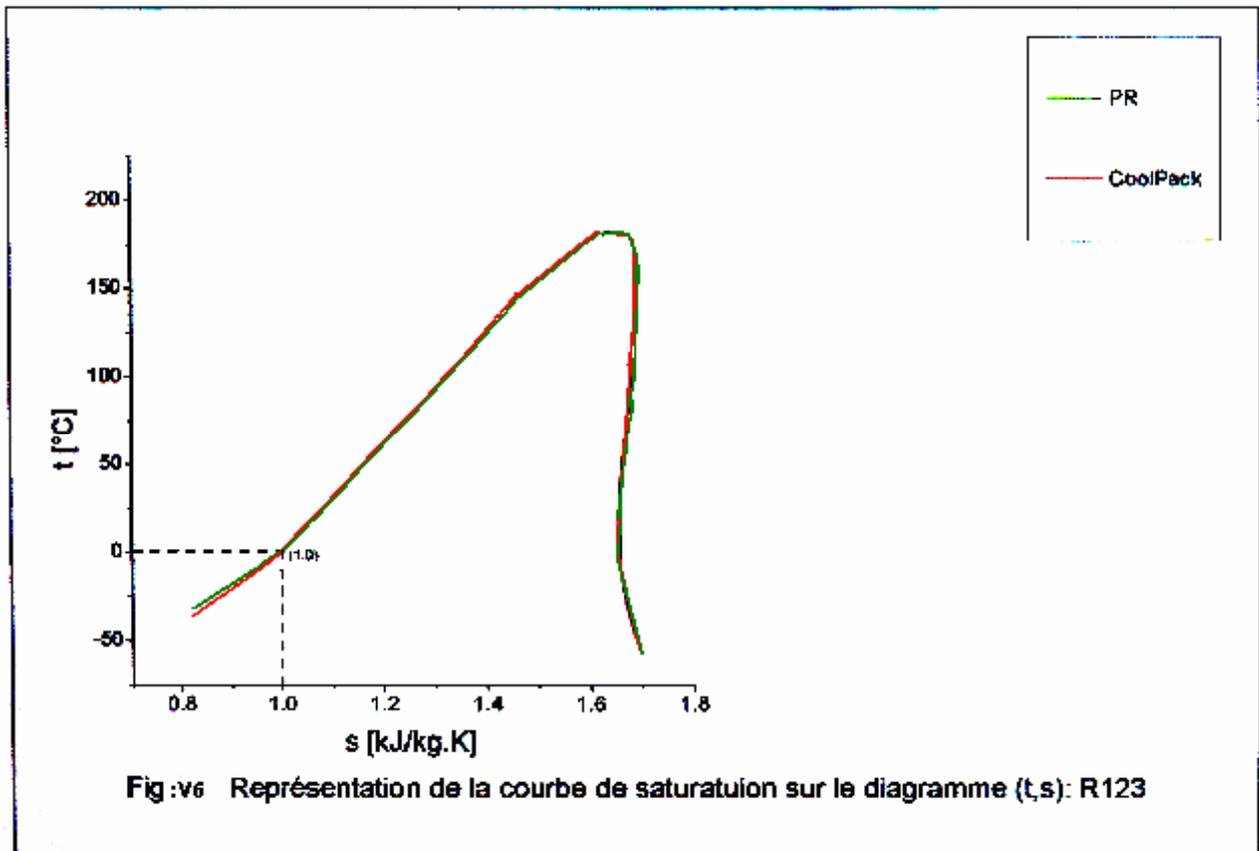
Tableau V10 : comparaison entre les valeurs du volume massique,du liquide sous pression obtenues par PR et le logiciel Cool Pack. (R123)

5-2 -3 entropie massique

a- Etat de saturation

Les valeurs données par l'équation de PR représentent un écart moins important par rapport à celles obtenues par le logiciel Cool Pack.

Pour ce qui concerne du côté liquide saturé, l'écart atteint 5% pour des températures inférieures à 0°C.



b- Etat de la vapeur surchauffée

Les valeurs de l'entropie de la vapeur surchauffée sont presque identiques à celles données par le logiciel Cool Pack, les déviations présentées sont presque négligeables.

ts	Ps	Δt_{sur}			
[°C]	[bar]	[°C]	PR (kJ/kg.k)	CoolPack (kJ/kg.k)	erreur relative
-40	0.038	10	1.71	1.706	0,23%
		50	1.80	1.801	0,05%
		100	1.91	1.912	0,10%
0	0.329	10	1.68	1.681	0,06%
		50	1.77	1.772	0,11%
		100	1.87	1.877	0,38%
40	1.550	10	1.68	1.682	0,12%
		50	1.77	1.769	0,06%
		100	1.87	1.869	0,05%

Tableau V11 : comparaison entre les valeurs de l'entropie massique, de la vapeur surchauffée obtenues par PR et le logiciel Cool Pack. (R123)

c- Etat du liquide sous pression

Comme le montre le tableau V12 les valeurs de l'entropie du liquide calculées aux températures de sous refroidissement et à la pression de saturation correspondant à la température de 40°C sont en accord avec celles données par le logiciel Cool Pack avec un écart de 1.33% et 0.31% pour des températures de sous refroidissement de 30°C et -10°C respectivement.

ts	Ps	Δt_{sr}	tsou			
[°C]	[bar]	[°C]	[°C]	PR (kJ/kg.k)	CoolPack (kJ/kg.k)	erreur relative
40	15.33	-10	30	1.11	-----	
		ts=30°C Ps=11.919 bar		1.11	1.125	1,33%
		-50	-10	0.96	-----	
		ts=-10°C, Ps=3.543 bar		0.96	0.957	0,31%

Tableau V12 : comparaison entre les valeurs de l'entropie massique, du liquide sous pression obtenues par PR et le logiciel Cool Pack. (R123)

5- 3 Le Fluide frigorigène R134a (CH_2FCF_3 : Tetrafluoroéthane)

Le R134a est exempté de chlore (ODP=0), ses propriétés thermodynamiques sont très proche de celles du R12 : puissance frigorifique, puissance absorbée et pression atteignent des valeurs comparables dans les domaines du conditionnement d'air et de la réfrigération normale, avec les températures de fonctionnement (gaz au refoulement, huile de lubrification) plus avantageuses qu'avec le R12.

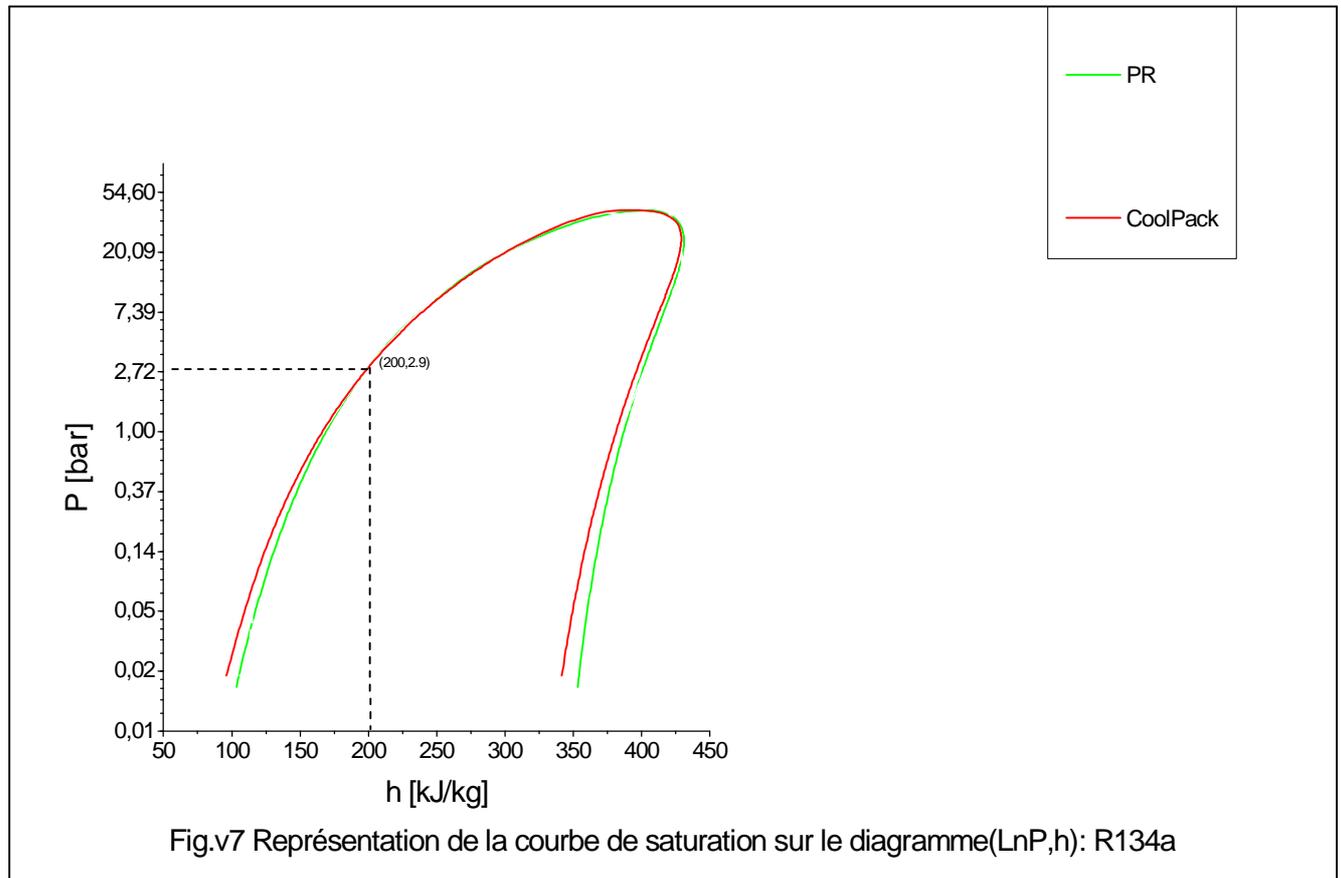
Le rapport du comité des options techniques du PNUE (Programme des nations unies pour l'environnement) de 1998 établit que plus de 92% des équipements neufs en froid domestique sont chargés avec du R134a.

D'autre part, le R134a représente un élément constitutif des réfrigérants sous forme de mélange. En associant des molécules à faible GWP pouvant être faiblement inflammables.

5-3-1 Enthalpie massique

a- **Etat de saturation** : Représentation en diagramme ($\ln P, h$)

Les valeurs données par l'équation PR présente écart par rapport à celles données par le logiciel Cool Pack, mais reste, cependant inférieur à 4% pour les pressions supérieures à 0.37 bars et ne dépassent pas les 5% pour des pressions inférieures.



b – Etat de la vapeur surchauffe

Les valeurs données par l'équation de PR présente une déviation par rapport à celles données par le logiciel Cool Pack, cependant elles restent dans les limites acceptables. Elle présente un écart maximum égal 2.16% pour une température de surchauffe égale à 10°C pour une température de saturation de 40°C. (voir tableau V13)

ts	Ps	Δtsur			
[°C]	[bar]	[°C]	PR (kj/kg)	CoolPack (kj/kg)	erreur relative
-40	0.516	10	385.55	380.47	1,33%
		50	412.82	412.58	0,06%
		100	452.37	456.59	0,92%
0	2.928	10	409.09	406.37	0,67%
		50	441.01	443.57	0,58%
		100	486.08	492.45	1,29%
40	10.164	10	430.73	429.80	2,16%
		50	468.74	473.77	1,06%
		100	520.37	528.30	1,50%

Tableau V13 : comparaison entre les valeurs de l'enthalpie massique, de la vapeur surchauffée obtenues par PR et le logiciel Cool Pack. (R134a)

c- Etat du liquide sous pression

Les valeurs de l'enthalpie du liquide sous refroidi calculées à l'aide de l'équation de PR diffèrent très peu des valeurs données par le logiciel Cool Pack. (voir Tableau 14)

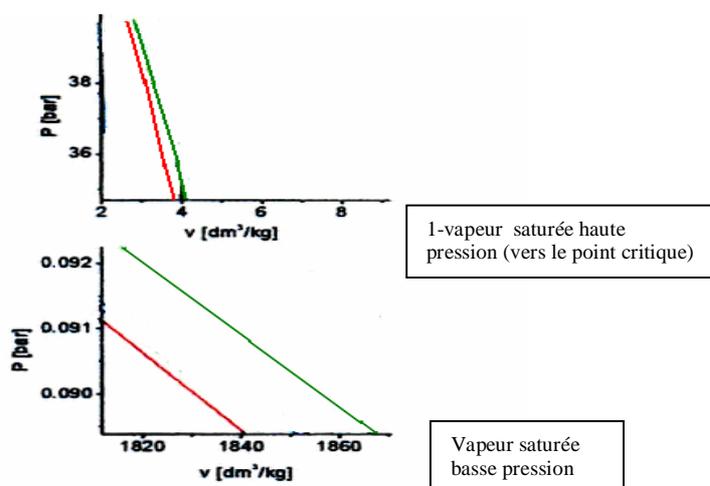
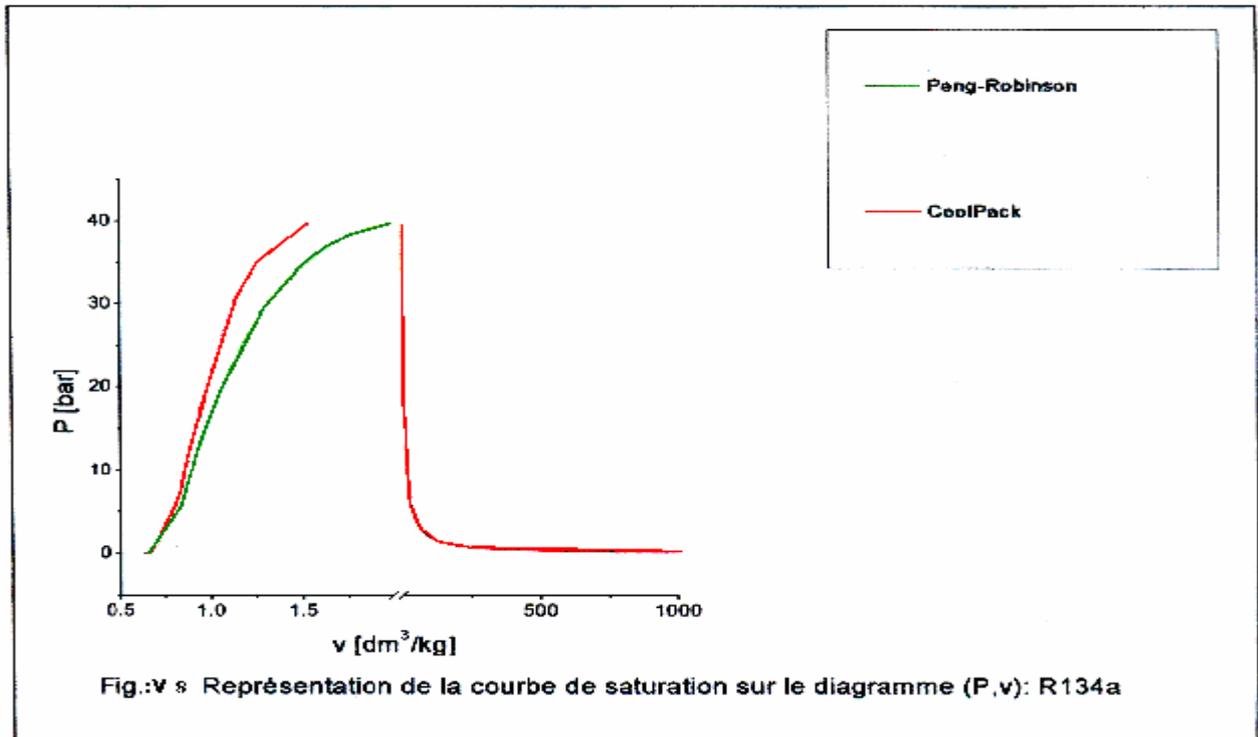
ts	Ps	Δtsr	tsou			
[°C]	[bar]	[°C]	[°C]	PR (kj/kg)	CoolPack.	erreur relative
40	10.16	-10	30	239.91	-----	
		ts=30°C,Ps=7.701 bar		239.97	240.67	0,29%
		-50	-10	187.98	-----	
		ts=-10°C, Ps=2.007bar		187.76	186.77	0,54%

Tableau V14 : comparaison entre les valeurs de l'enthalpie massique, du liquide sous pression obtenues par PR et le logiciel Cool Pack. (R134a)

5-3-2 Le volume massique

a- Etat de saturation

Nous remarquons que l'écart est inférieur à 5% sur un intervalle de pression allant jusqu'à 20 bars pour les valeurs obtenues par l'équation de PR à celles données par le logiciel Cool Pack .et il augmente pour des pressions supérieures à cette valeur. Pour la vapeur saturée à haute pression l'écart est acceptable à celles données par le logiciel Cool Pack contrairement à la vapeur à basse pression l'écart est important.



b- Etat de vapeur surchauffée

Le tableau V 15 montres un écart qui reste acceptable pour les valeurs obtenues par PR inférieur à 3% à celles obtenues par le logiciel Cool Pack.

ts	Pros	Δ tsur			
[°C]	[bar]	[°C]	PR(dm ³ /kg)	CoolPack (dm ³ /kg)	erreur relative
-40	0.516	10	387.84	374.39	1,99%
		50	454.36	441.22	2,98%
		100	536.87	522.44	2,76%
0	2.928	10	73.31	72.50	1,12%
		50	86.57	85.80	0,90%
		100	100.52	101.10	0,57%
40	10.16	10	21.36	21.27	0,42%
		50	25.70	26.00	1,15%
		100	30.60	30.99	1,26%

Tableau V15 : comparaison entre les valeurs du volume massique, de la vapeur surchauffée obtenues par PR et le logiciel Cool Pack. (R134a)

c- Etat du liquide sous pression

Les valeurs obtenues par l'équation de PR aux températures de sous refroidissement (à la pression de saturation correspondante à 40°C) sont presque égales à celles données par le logiciel Cool Pack. L'écart présenté est de 3.45% et 0.93% respectivement pour une sous refroidissement de 30°C et -10°C .

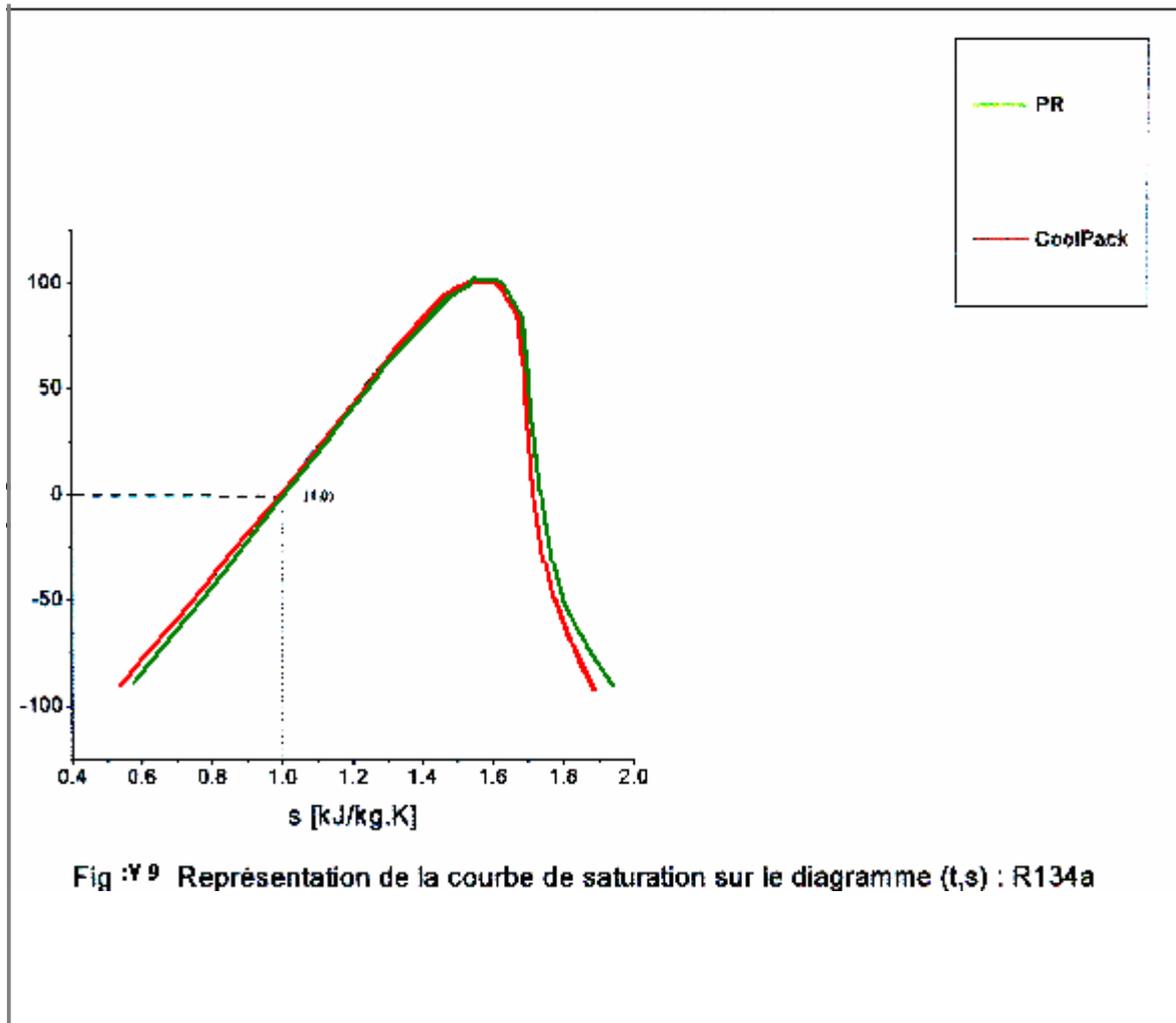
ts	Pbul	Δ tsr	tsou			
[°C]	[bar]	[°C]	[°C]	PR (dm ³ /kg)	CoolPack (dm ³ /kg)	erreur relative
40	10.16	-10	30	0.86	-----	
		ts=30°C Pbul=7.701 bar		0.87	0.841	3,45%
		-50	-10	0.76	-----	
		ts=-10°C, Pbul=2.007 bar		0.76	0.753	0,93%

Tableau V16 : comparaison entre les valeurs du volume massique, du liquide sous pression obtenues par PR et le logiciel Cool Pack. (R134a)

5-3-3 Entropie massique

a- Etat de saturation

Les valeurs calculées par l'équation de PR de l'entropie de saturation reproduisent beaucoup mieux l'entropie correspondant aux températures élevées mais présente une légère déviation vers les températures inférieure à 0°C que se soit pour le liquide saturé ou la vapeur saturée.



b- Etat de la vapeur surchauffée

On constate sur l'intervalle -40 à 40°C, l'équation de PR donne des valeurs de l'entropie de la vapeur surchauffée avec un écart presque négligeable par rapport à celles données par le logiciel Cool Pack. A l'exception pour la température de surchauffe égale à 100°C pour une température de saturation égale à 40°C l'écart est de 9.66%.

ts	Ps	Δt_{sur}			
[°C]	[bar]	[°C]	PR (kj/kg.k)	CoolPack (kj/kg.k)	erreur relative
-40	0.516	10	1.81	1.791	1,06%
		50	1.92	1.913	0,37%
		100	2.05	2.056	0,29%
0	2.928	10	1.76	1.754	0,34%
		50	1.87	1.877	0,37%
		100	2.00	2.018	0,89%
40	10.164	10	1.75	1.743	0,40%
		50	1.80	1.871	3,79%
		100	1.99	1.012	9,66%

Tableau V17 : comparaison entre les valeurs de l'entropie massique, de la vapeur surchauffée obtenues par PR et le logiciel Cool Pack. (R134a)

c- Etat du liquide sous pression

On peut remarquer que les valeurs de l'entropie du liquide sous pression sont égales aux valeurs de l'entropie aux températures à l'état de saturation correspondantes aux sous refroidissement du liquide.

On comparant ces valeurs à celles obtenues par le logiciel Cool Pack, nous constatons qu'elles sont en bon accord aux états de sous refroidissement correspondant à la température de saturation.

ts	Ps	Δt_{sr}	tsou			
[°C]	[bar]	[°C]	[°C]	PR (kj/kg.k)	CoolPack (kj/kg.k)	erreur relative
40	10.16	-10	30	1.13	-----	
		ts=30°C Ps=7.701 bar		1.13	1.142	1,05%
		-50	-10	0.95	-----	
		ts=-10°C, Ps=2.007 bar		0.95	0.950	0,00%

Tableau V18 : comparaison entre les valeurs de l'entropie massique, du liquide sous pression obtenues par PR et le logiciel Cool Pack. (R134a)

5- 4 Le Fluide Frigorigène R600a ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$: 2-methylpropane)

L'isobutane (R600a) est un fluide naturel qui entre dans le cadre de l'utilisation des fluides frigorigènes à faible GWP. Il constitue un fluide de remplacement à long terme malgré sa toxicité et le risque d'explosion qu'il représente.

Le R600a est très utilisé actuellement en Europe dans le domaine de la réfrigération domestique en remplacement du R134a. plusieurs caractéristiques des réfrigérateurs et congélateurs domestiques rendent l'utilisation des fluides inflammable possibles :

- la charge de fluide inflammable varie entre 25 et 150 g,
- les systèmes sont entièrement soudés,
- la maintenance pendant le cycle de vie du produit porte essentiellement sur la régulation et les joints de portes.

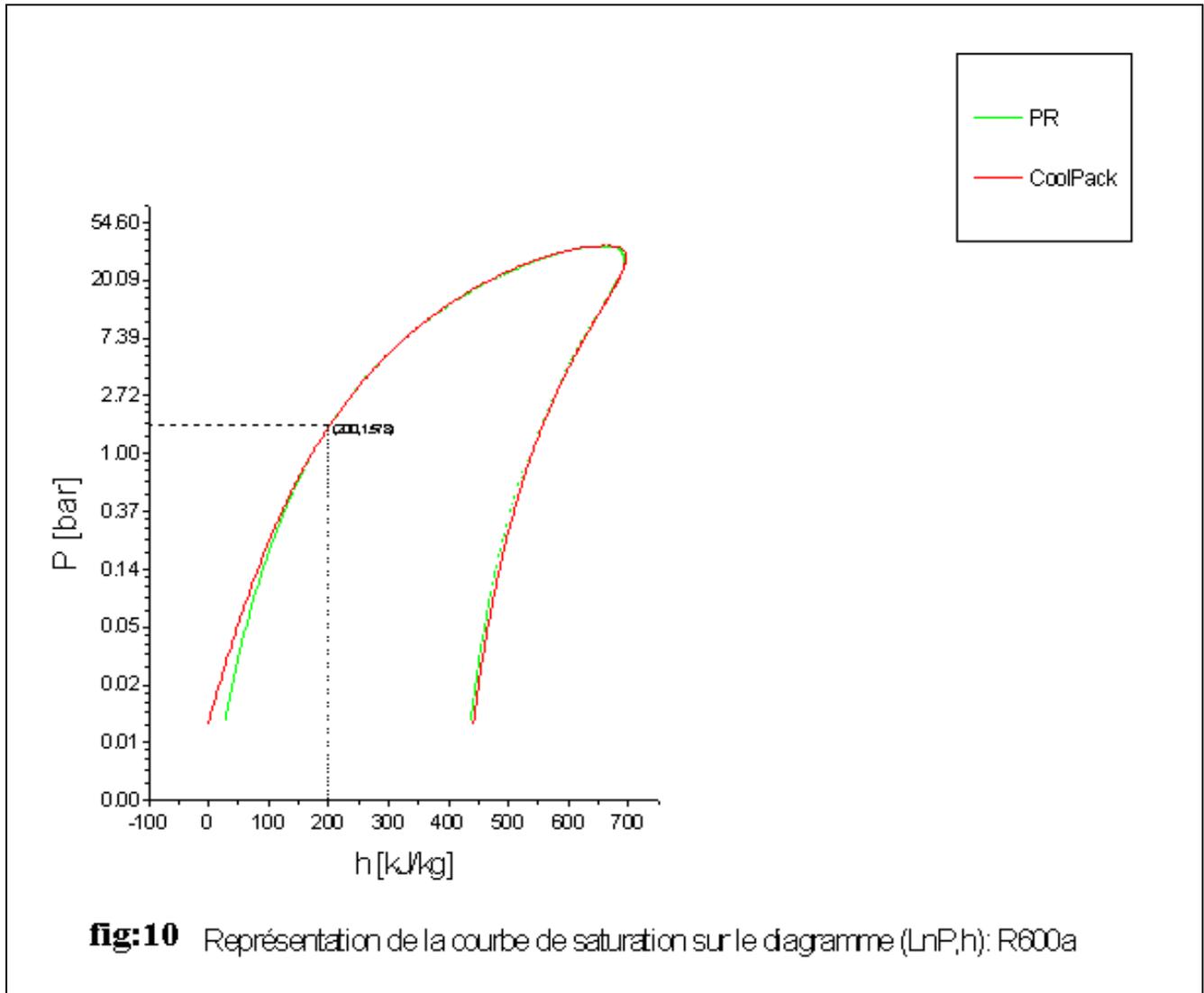
C'est pour cela les ouvertures du circuit frigorifique sont extrêmement rares.

Pour reproduire le comportement thermodynamique du R600a, nous avons utilisé l'équation de PR.

5-4-1 Enthalpie massique

a- Etat de saturation : représentation en diagramme (LnP,h)

L'allure générale des courbes représentées sur le diagramme (LnP,h) pour le R600a montre un accord presque parfait des résultats obtenues par l'équation PR et celles du logiciel Cool Pack.(voir figure V10)



b- Etat de la vapeur surchauffée

Les résultats rassemblés dans le tableau V 19 montre que l'équation de PR permet d'obtenir des valeurs de l'enthalpie de la vapeur surchauffée avec un écart inférieur à 4.04% par rapport aux valeurs du logiciel Cool Pack.

ts	Ps	Δt_{sur}			
[°C]	[bar]	[°C]	PR	CoolPack	erreur relative
-40	0.288	10	511.0	516.6	1,08%
		50	571.52	577.1	0,97%
		100	658.1	663.2	0,77%
0	1.578	10	567.3	571.9	0,80%
		50	636.4	663.2	4,04%
		100	733.1	737.7	0,62%
40	5.359	10	625.5	628.9	0,54%
		50	704.1	708.5	0,62%
		100	811.26	816.3	0,62%

Tableau V19 : comparaison entre les valeurs de l'enthalpie massique, de la vapeur surchauffée obtenues par PR et le logiciel Cool Pack. (R600a)

C – Etat du liquide sous pression

Les valeurs obtenues par l'équation de PR pour l'enthalpie massique aux températures de refroidissement (30 et -10°C) et la pression de saturation correspondant à 40°C sont proches des valeurs données par le logiciel Cool Pack. L'écart est de 0.15% et 0.37% pour des températures de sous refroidissement égales à 30°C et -10°C.

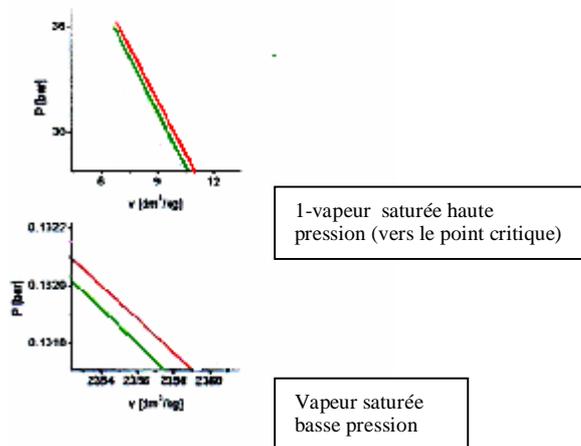
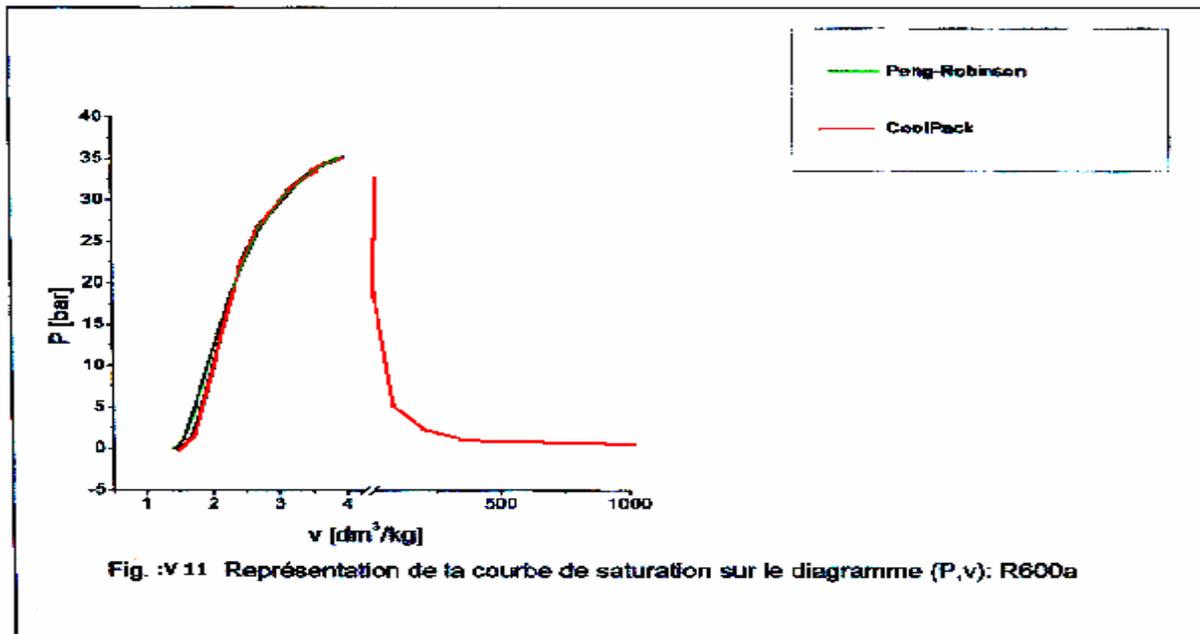
ts	Ps	Δt_{sr}	tsou			
[°C]	[bar]	[°C]	[°C]	PR	CoolPack	erreur relative
40	5.359	-10	30	269.99		
		ts=30°C, Ps=4.078 bar		269.96	270.38	0,15%
		-50	-10	178.55		
		ts=-10°C, Ps=1.09 bar		178.22	177.57	0,37%

Tableau V20 : comparaison entre les valeurs de l'enthalpie massique, du liquide sous pression obtenues par PR et le logiciel Cool Pack. (R600a)

5-4-2 Volume massique

a- Etat de saturation

La courbe de saturation, coté liquide saturé tracée sur le diagramme (p,v) montre que les résultats obtenues par l'équation PR sont en bon accord avec les valeurs du logiciel Cool Pack et ceci à partir de 15 bars jusqu'à la région du fluide critique. Pour la vapeur saturée les valeurs sont en bon accord avec les valeurs du logiciel Cool Pack le long de la courbe de la vapeur saturée.



b- Etat de la vapeur surchauffée

L'équation de PR reproduit bien le comportement volumétrique de la vapeur (saturée et surchauffée) du R600a. Elle présente un faible écart par rapport aux résultats donnés par le logiciel Cool Pack.(tableau V21)

ts	Pros	Δt_{sur}			
[°C]	[bar]	[°C]	PR (dm ³ /kg)	CoolPack (dm ³ /kg)	erreur relative
-40	0.288	10	1190.1	1190.9	0,07%
		50	1392.8	1394.8	0,14%
		100	1642.9	1646.7	0,23%
0	1.57	10	243.4	244.2	0,33%
		50	282.2	283.8	0,56%
		100	329.3	331.7	0,72%
40	5.359	10	76.10	76,4	0,39%
		50	88.90	89.6	0,78%
		100	104.2	104.9	0,67%

Tableau V21 : comparaison entre les valeurs du volume massique, de la vapeur surchauffée obtenues par PR et le logiciel Cool Pack. (R600a)

c- Etat du liquide sous pression

Les valeurs obtenues par l'équation de PR aux températures de sous refroidissement sont presque égales aux valeurs obtenues aux mêmes températures aux pressions de saturations qui leur correspondent. Cependant elle présente un écart par rapport aux résultats donnés par le logiciel Cool Pack supérieur à 5%.

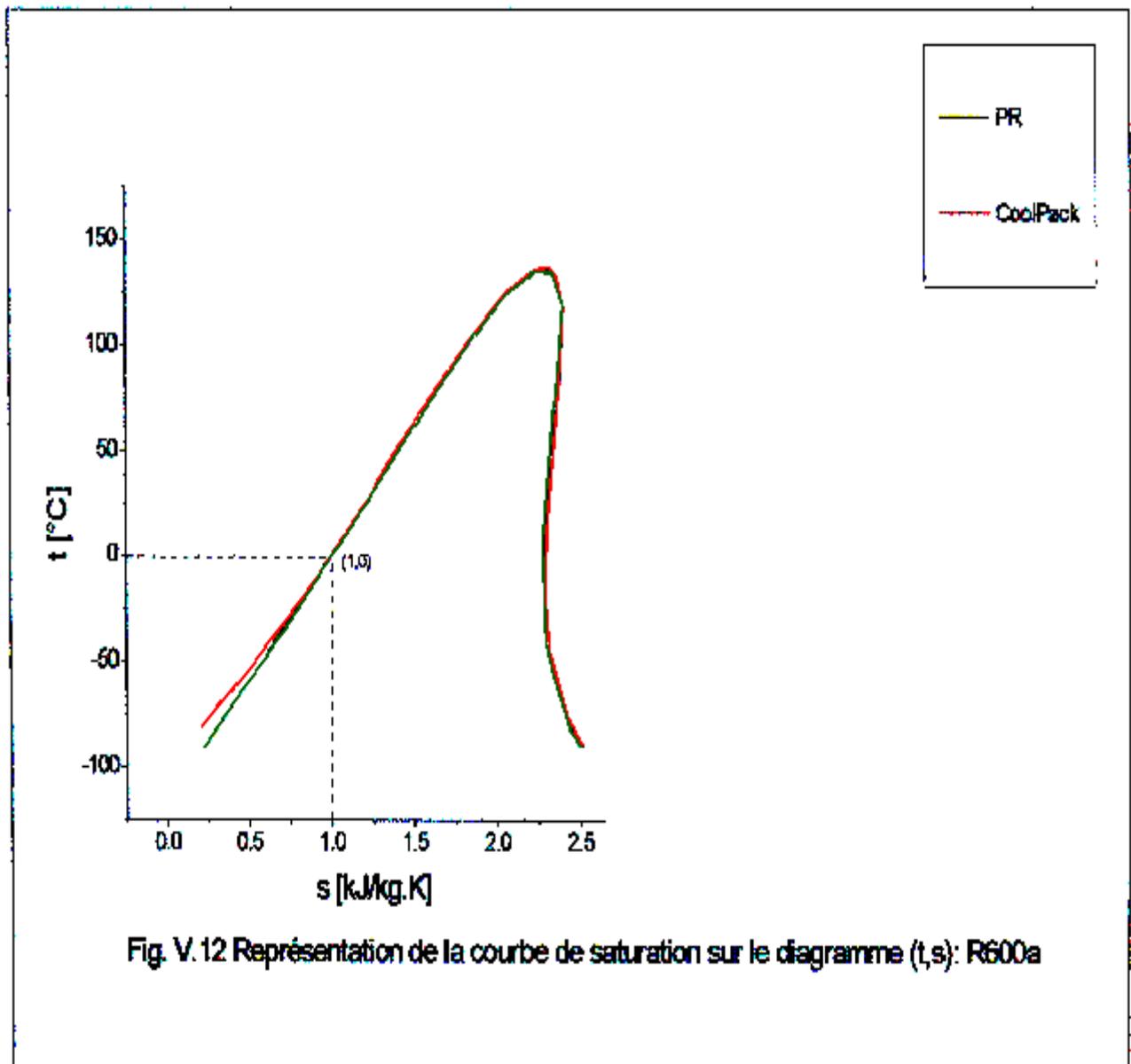
ts	Pbul	Δt_{sr}	tsou			
[°C]	[bar]	[°C]	[°C]	PR (dm ³ /kg)	CoolPack (dm ³ /kg)	erreur relative
40	5.359	-10	30	1.72	-----	
		ts=30°C Pbul=4.078 bar		1.73	1.83	5,46%
		-50	-10	1.57	-----	
		ts=-10°C, Pbul=1.07 bar		1.57	1.69	7,10%

Tableau V22 : comparaison entre les valeurs du volume massique, du liquide sous pression obtenues par PR et le logiciel Cool Pack. (R600a)

5-4-3 entropie massique

a- Etat de saturation

L'équation de PR permet de reproduire correctement la courbe de saturation. Pour le liquide saturé, au voisinage du point critique elle présente un faible écart par rapport aux valeurs du logiciel Cool Pack. Cependant pour la vapeur saturée aux faibles températures permet d'obtenir des valeurs très proches à celles du logiciel Cool Pack.



b- Etat de la vapeur surchauffée

Les résultats de l'entropie de la vapeur surchauffée données par l'équation de PR reste toujours en accord avec les valeurs données par le logiciel Cool Pack. L'écart reste inférieur à 0.85%.

ts	Ps	Δtsur			
[°C]	[bar]	[°C]	PR (kj/kg.k)	CoolPack (kj/kg.k)	erreur relative
-40	0.288	10	2.37	2.38	0,42%
		50	2.60	2.62	0,76%
		100	2.88	2.90	0,69%
0	1.578	10	2.34	2.36	0,85%
		50	2.57	2.59	0,77%
		100	2.85	2.87	0,70%
40	5.359	10	2.38	2.39	0,42%
		50	2.60	2.62	0,76%
		100	2.88	2.90	0,69%

Tableau V23 : comparaison entre les valeurs de l'entropie massique, de la vapeur surchauffée obtenues par PR et le logiciel Cool Pack. (R600a)

c- Etat du liquide sous pression

On peut constater à partir du tableau V24 que les valeurs de l'entropie, du liquide sous pression, calculées par l'équation de PR sont presque égales aux valeurs calculées pour les températures à l'état de saturation correspondantes aux sous refroidissement du liquide.

Ces valeurs sont en bon accord avec les valeurs obtenues par le logiciel Cool Pack.

ts	Ps	Δtsr	tsou			
[°C]	[bar]	[°C]	[°C]	PR (kj/kg.k)	CoolPack (kj/kg.k)	erreur relative
40	5.359	-10	30	269.99	-----	
		ts=30°C Ps=11.919 bar		269.96	270.38	0,15%
		-50	-10	178.55	-----	
		ts=-10°C, Ps=3.543 bar		178.22	177.57	0,37%

Tableau V24 : comparaison entre les valeurs de l'entropie massique, du liquide sous pression obtenues par PR et le logiciel Cool Pack. (R600a)

V- 5 Le Fluide Frigorigène R410A : (R32/R125 :CH₂F₂/CHF₂CF₃ :50/50)

Le R410A est un fluide de remplacement du R22 à long terme. C' est un mélange de réfrigérants, dit quasi-azéotropique vu le glissement de température qui dépasse pas 0.17k le R410A se comporte en grand partie comme un réfrigérant pur, mono moléculaire ce qui signifie que le glissement de température et la recharge ne pose aucun problème.

Ce fluide est au contraire du R123 est utilisé pour les hautes pressions. A l'aspiration la pression est de 8 bars pour une température de 2°C et de 31bars au refoulement du compresseur pour une température de saturation de 50°C.

Avec ce fluide les compresseurs peuvent être de petite taille compatibles avec des matériels extrêmement compacts que sont les systèmes de climatisation individuels dits Split system.

Le R410A est techniquement et chimiquement stable ; il est compatible avec les métaux de construction des machines frigorifiques (l'acier, le cuivre, le laiton et l'aluminium).

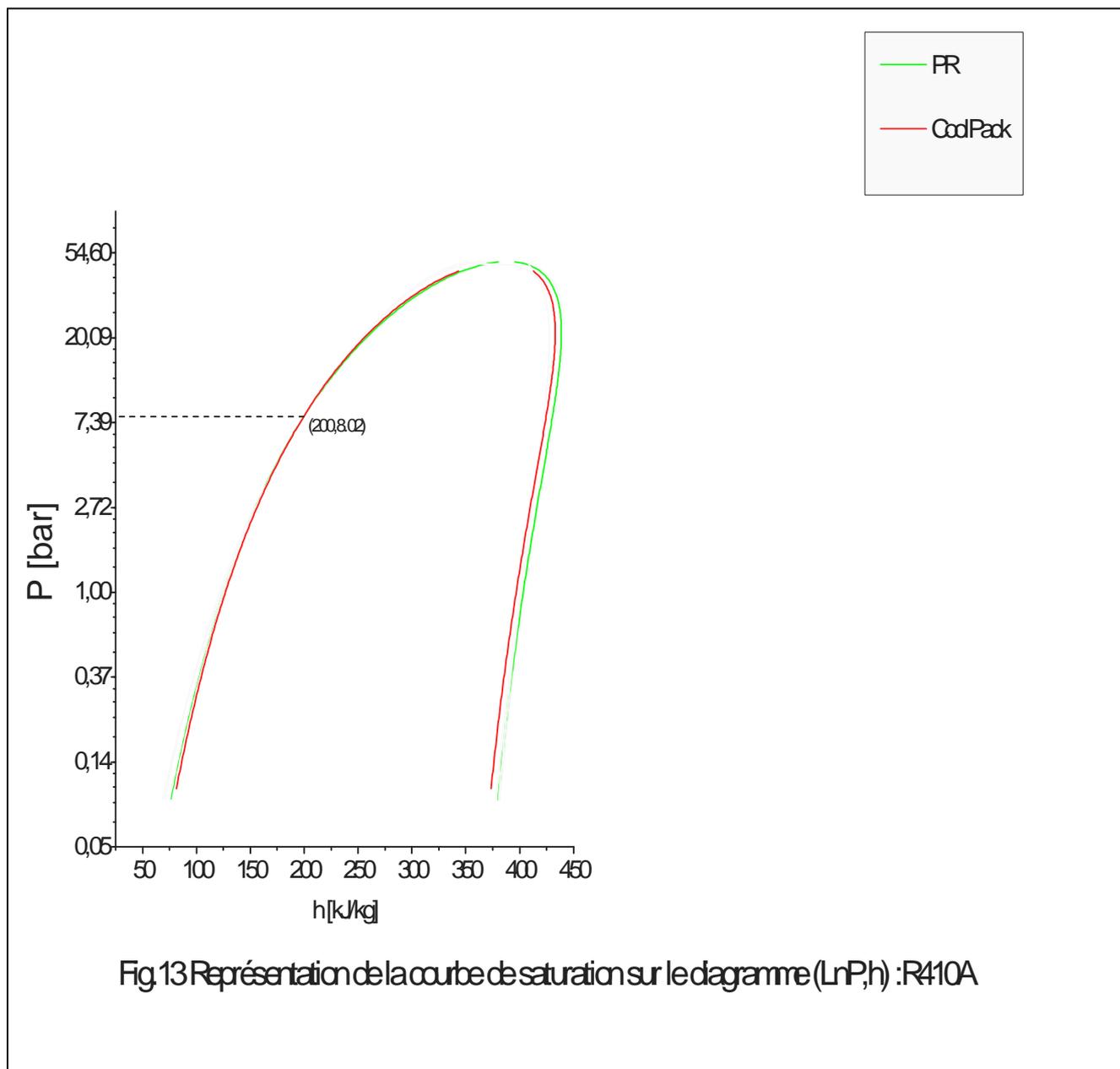
Les alliages du zinc, magnésium, plomb et aluminium ne doivent pas dépasser une contenance molaire de magnésium de 2%.

5-5-1 Enthalpie massique

a- Etat de saturation : Représentation en diagramme (LnP,h)

On peut constater sur la figure V13, que d'une façon générale l'équation de PR reproduise la courbe de l'enthalpie du liquide saturé correctement sur l'intervalle de pression allant de 1 jusqu'à 20 bars. Avec les valeurs données par le logiciel Cool Pack et devient moindre vers, respectivement, les basses pressions et les hautes pressions.

Pour la vapeur saturée, la valeur obtenue par l'utilisation de l'équation de PR ne dépasse pas un écart de 2% vers les basses pressions et l'écart diminue autour de 1 bar pour atteindre un écart maximal inférieur à 2%.



B- Etat de la vapeur surchauffée

L'équation de PR donne des valeurs pour l'enthalpie de la vapeur surchauffée un peu écarté à celles données par le logiciel Cool Pack. L'écart atteint un maximum égal à 1.46% pour une température de surchauffe égale à 10°C à la température de saturation égale à -40°C.

ts	Pros	Δ tsur			
[°C]	[bar]	[°C]	PR	CoolPack	Erreur relative
-40	1.803	10	417.6	411.6	1,46%
		50	448.6	442.3	1,42%
		100	490.5	484.5	1,24%
0	7.986	10	430.5	433.3	0,74%
		50	474.6	468.6	1,28%
		100	521.1	515.0	1,18%
40	23.98	10	450.6	444.7	1,33%
		50	494.7	488.5	1,18%
		100	548.0	541.8	1,14%

Tableau V25 : comparaison entre les valeurs de l'enthalpie massique, de la vapeur surchauffée obtenues par PR et le logiciel Cool Pack. (R410A)

c - Etat du liquide sous pression

On remarque que les valeurs obtenues par l'équation de PR concordent avec celles données par le logiciel de Cool Pack (Tableau V26).l'écart est de 0.76% et 0.33% respectivement pour des températures de sous refroidissement égales à 30°C et -10°C.

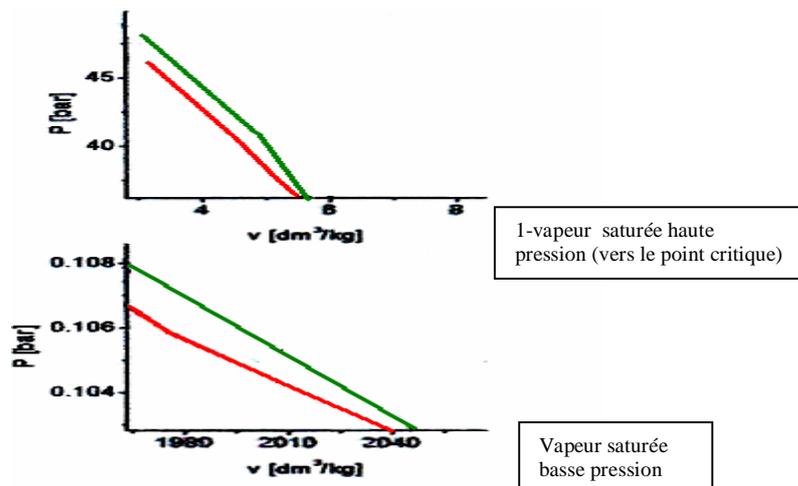
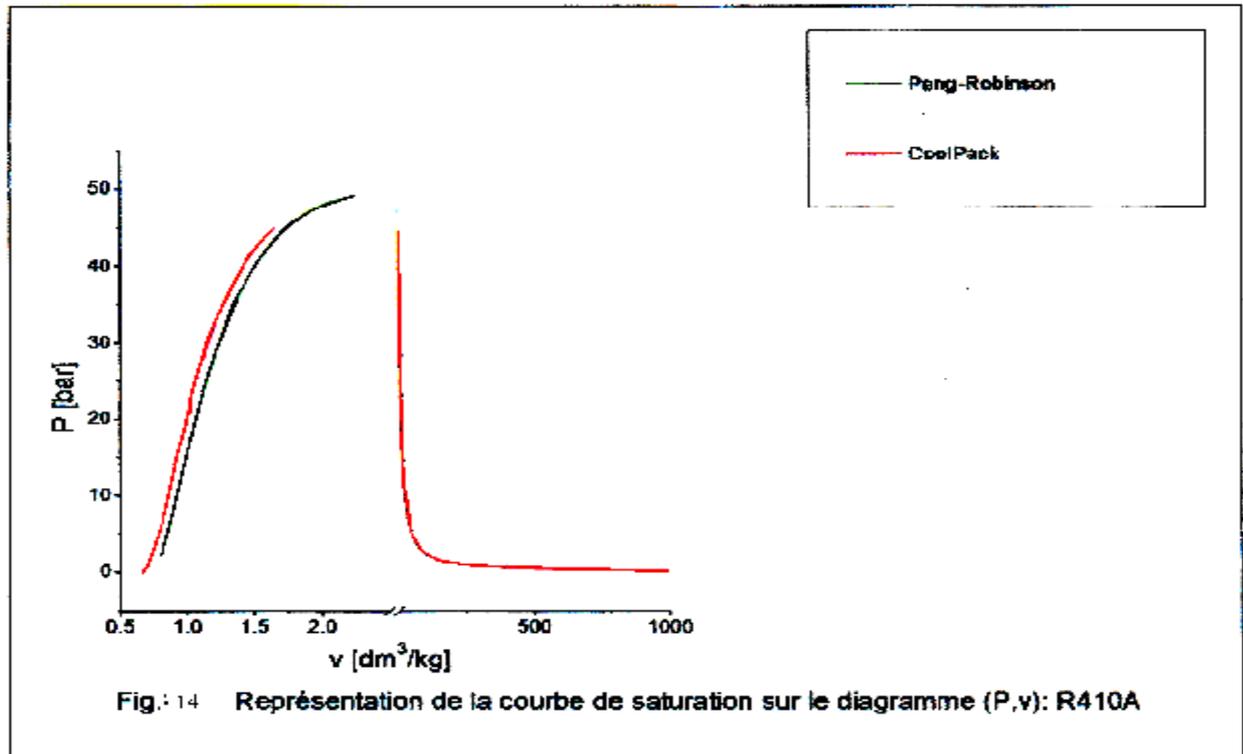
ts	Pbulle	Δ tsr	tsou			
[°C]	[bar]	[°C]	[°C]	PR	CoolPack	erreur relative
40	24.087	-10	30	251.92	-----	
		ts=30°C,Pbulle=18.78 bar		252.60	250.68	0,76%
		-50	-10	184.44	-----	
		ts=-10°C,Pbulle=5.78 bar		184.32	184.93	0,33%

Tableau V26 : comparaison entre les valeurs de l'enthalpie massique, du liquide sous pression obtenues par PR et le logiciel Cool Pack (R410A)

5-5-2 Volume massique

a- Etat de saturation

On remarque le manque des valeurs issues du logiciel Cool Pack au voisinage de la région critique qui va influencer sur la discussion. Cependant l'équation PR présente un écart qui augmente vers les pressions élevées contrairement Pour la vapeur saturée l'écart augmente est devient important pour les pressions faibles.



b- Etat de la vapeur surchauffée

On note que la représentation de l'équation de PR s'améliore vers les températures de surchauffe élevées.

ts	Pros	Δt_{sur}			
[°C]	[bar]	[°C]			
			PR (dm ³ /kg)	CoolPack (dm ³ /kg)	erreur relative
-40	1.803	10	152.2	148.1	2,77%
		50	179.9	175.1	2,74%
		100	213.8	208.1	2,74%
0	7.986	10	33.9	35.4	4,24%
		50	42.8	42.5	0,70%
		100	51.1	50.7	0,79%
40	23.98	10	11.1	11.9	6,72%
		50	14.3	14.2	0,70%
		100	17.6	17.5	0,57%

Tableau V27 : comparaison entre les valeurs du volume massique, de la vapeur surchauffée obtenues par PR et le logiciel Cool Pack. (R410A)

c- Etat du liquide sous pression

Les valeurs du volume, du liquide sous refroidi, calculées par l'équation de PR sont légèrement supérieure aux valeurs calculées aux états de saturation, mais présente un faible écart aux valeurs données par le logiciel Cool Pack. Cet écart diminue en élevant l'écart entre la température de saturation et la température de sous refroidissement.

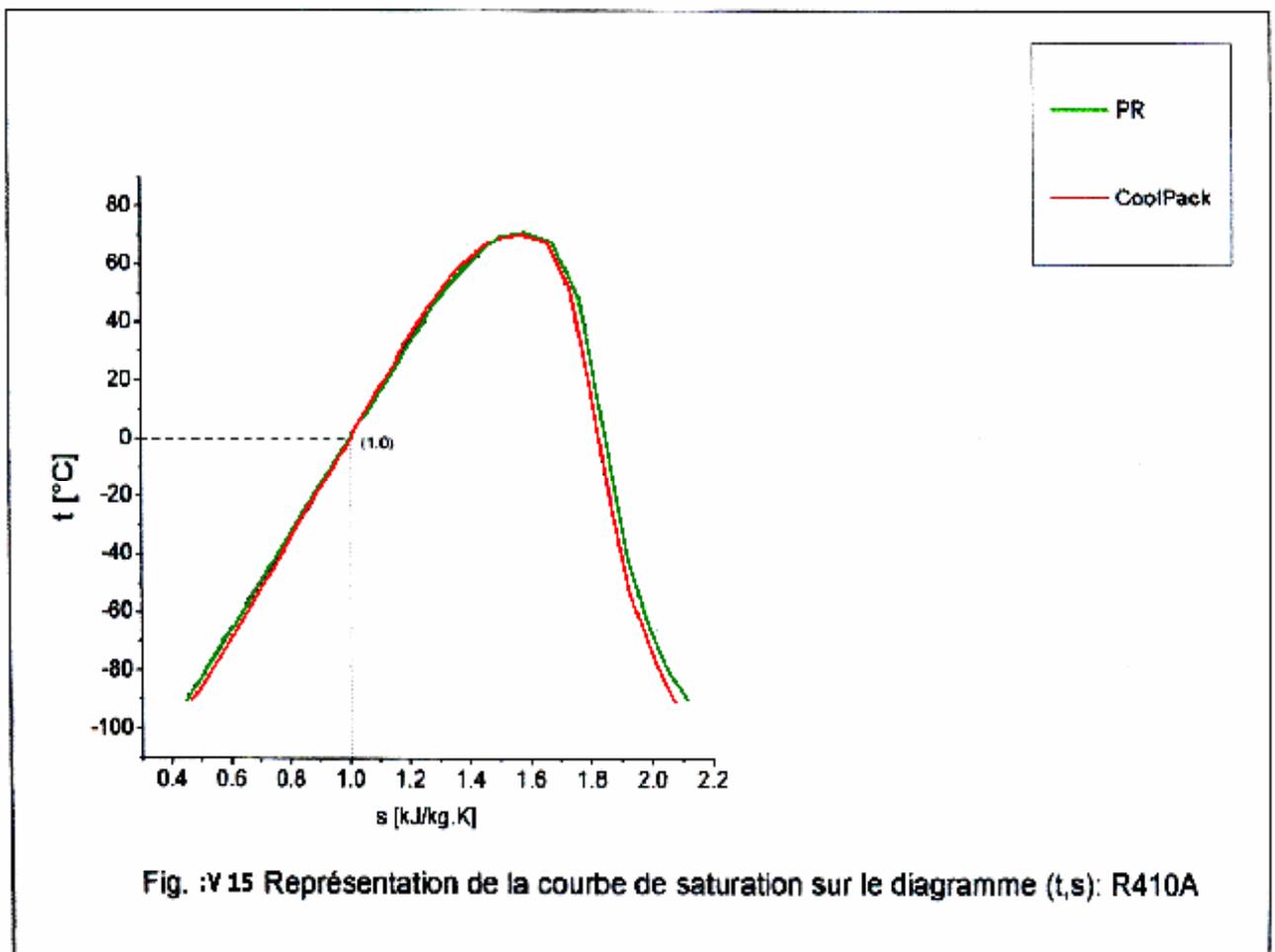
ts	Pbul	Δt_{sr}	tsou			
[°C]	[bar]	[°C]	[°C]	PR (dm ³ /kg)	CoolPack (dm ³ /kg)	erreur relative
40	24.087	-10	30	231.72	-----	
		ts=30°C Pbul=18.78 bar		231.84	236.9	2,14%
		-50	-10	190.59	-----	
		ts=-10°C, Pbul=5.78 bar		190.34	189.3	0,55%

Tableau V28 : comparaison entre les valeurs du volume massique, du liquide sous pression obtenues par PR et le logiciel Cool Pack. (R410A)

5-5-3 Entropie massique

a- Etat de saturation

On peut constater, que l'équation de PR reproduise la courbe de saturation sur l'intervalle -40 à 40°C , la courbe du liquide saturé obtenue ne s'écarte que légèrement de celle tracée à partir du logiciel Cool Pack. La courbe de la vapeur saturée obtenue à partir de PR s'écarte un peu plus des valeurs du logiciel Cool Pack .



b- Etat de la vapeur surchauffée

D'après le tableau V29 ,on peut remarquer que les valeurs de l'entropie de la vapeur surchauffée, calculée à partir de l'équation de PR s'écarte un peu de celles obtenues à partir du logiciel Cool Pack . Cet écart reste inférieur à 1.37%.

ts	Ps	Δt_{sur}			
[°C]	[bar]	[°C]	PR (kj/kg.k)	CoolPack (kj/kg.k)	erreur relative
-40	1.803	10	1.93	1.92	0,52%
		50	2.07	2.05	0,97%
		100	2.21	2.18	1,37%
0	7.986	10	1.84	1.85	0,54%
		50	1.99	1.97	1,01%
		100	2.12	2.10	0,95%
40	23.98	10	1.81	1.79	1,12%
		50	1.94	1.92	1,04%
		100	2.07	2.08	0,48%

Tableau V29 : comparaison entre les valeurs de l'entropie massique, de la vapeur surchauffée obtenues par PR et le logiciel Cool Pack. (R410A)

c- Etat du liquide sous pression

Les valeurs de l'entropie, du liquide sous pression du R410A, obtenue par l'équation de PR sont égales à celles, du liquide saturé aux températures sous refroidissement à la température de sous refroidissement égale à -10°C et présente une légère déviation presque négligeable 0.85% pour la température de sous refroidissement égale à 30°C. (tableau V30)

ts	Pbul	Δt_{sr}	tsou			
[°C]	[bar]	[°C]	[°C]	PR (kj/kg.k)	CoolPack (kj/kg.k)	erreur relative
40	24.085	-10	30	1.17	-----	
		ts=30°C Pbul=11.919 bar		1.18	1.17	0,85%
		-50	-10	0.94	-----	
		ts=-10°C, Pbul=3.543 bar		0.94	0.94	0,00%

Tableau V30 : comparaison entre les valeurs de l'entropie massique, du liquide sous pression obtenues par PR et le logiciel Cool Pack. (R410A)

V-6 Le Fluide frigorigère R407C (R32/R125/R134a) :

(CH₂F₂/CHF₂CF₃/CH₂FCF₃ :23/25/52)

Le fluide frigorigère R407C est un mélange zéotropique des fluides réfrigérants, il présente un glissement de température égal près qu'à 7k. Il est reconnu comme un fluide de remplacement du R22 à long terme pour une certains applications.

Sa capacité volumique correspond à celle du R22, le glissement de température rend le choix des échangeurs de chaleurs très important.

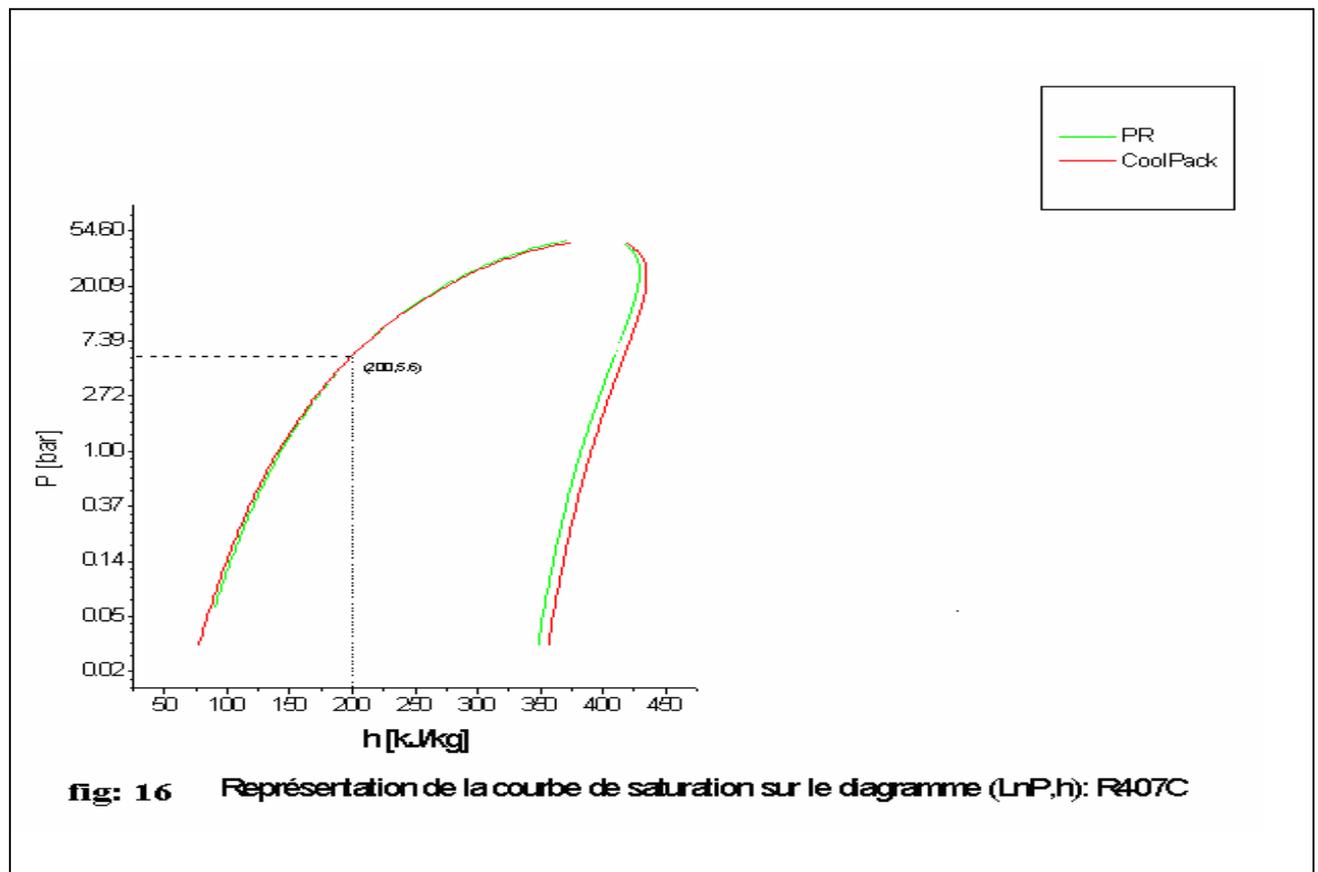
Le faible coefficient d'échange de chaleur spécifique de ce mélange zéotropique entraîne une baisse du coefficient de performance et de la capacité frigorifique volumétrique lors de la conversion des machines utilisant le R22 au R407C.

Sa compatibilité avec les métaux est comparable à celle du R22.

5-6-1 enthalpie massique

a- Etat saturation : présentation en diagramme (LnP,h)

La figure V16 montre que les valeurs obtenues par l'utilisation de l'équation de PR permet d'aboutir à des valeurs semblables à celles données par le logiciel Cool Pack sur tous l'intervalle de pression pour le liquide saturé et présente une légère déviation inférieure à 4% pour la vapeur saturée.



b- Etat de la vapeur surchauffée

On constate que l'écart diminue vers les pressions élevées, donc la représentation des enthalpies de la vapeur surchauffée présente un écart maximum égal à 2.04% pour une pression de saturation égale à 0.85 bar à celle données par le logiciel Cool Pack.(Voir tableau V31).

ts	Pros	Δtsur			
[°C]	[bar]	[°C]	PR	CoolPack	erreur relative
-40	0.85	10	388.1	396.2	2,04%
		50	419.3	427.4	1,89%
		100	462.4	470.5	1,72%
0	4.52	10	414.2	422.0	1,94%
		50	449.3	457.3	1,75%
		100	497.3	505.3	1,58%
40	15.171	10	435.4	442.4	1,58%
		50	476.8	484.2	1,53%
		100	531.2	539.0	1,45%

Tableau V31: comparaison entre les valeurs de l'enthalpie massique, de la vapeur surchauffée obtenues par PR et le logiciel Cool Pack. (R407C)

c- Etat du liquide sous pression

ts	Pbulle	Δtsr	tsou			
[°C]	[bar]	[°C]	[°C]	PR	CoolPack	erreur relative
40	17.25	-10	30	244.69	-----	
		ts=30°C,Pbulle=11.5 bar		244.92	246.69	0,72%
		-50	-10	186.52	-----	
		ts=10°C Pbulle=3.99 bar		186.28	185.76	0,28%

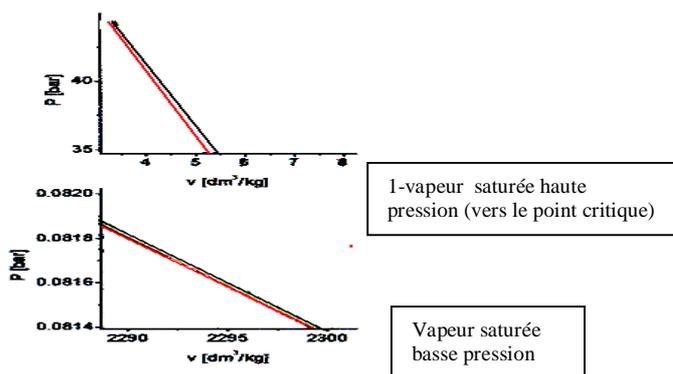
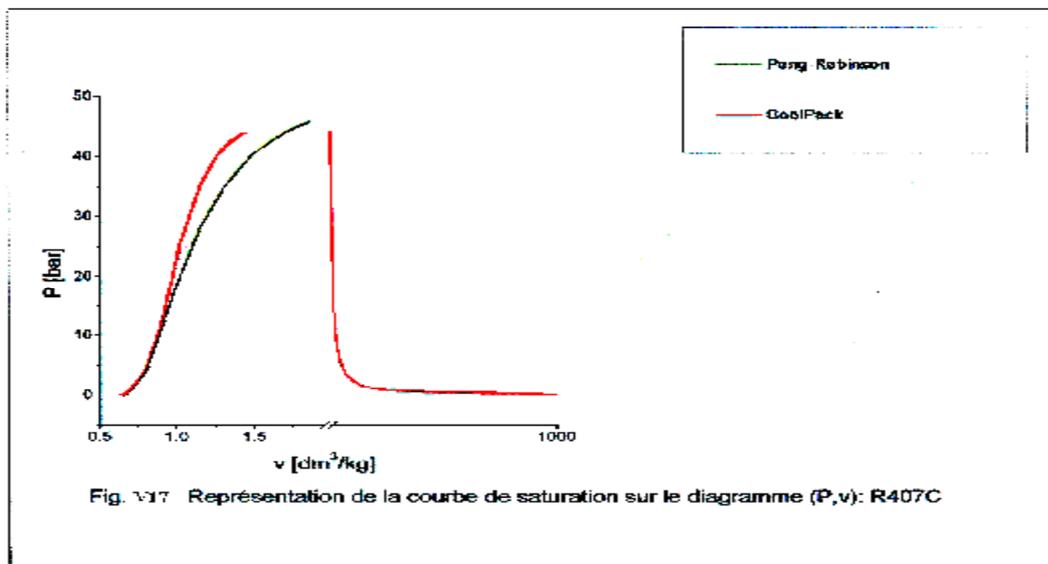
Tableau V32: comparaison entre les valeurs de l'enthalpie massique, du liquide sous pression obtenues par PR et le logiciel Cool Pack(R407C)

Les valeurs trouvées par l'équation PR pour l'enthalpie du liquide sous pression aux températures de refroidissement (30 et -10°C) et à la pression de bulbe correspondant à 40°C ne diffèrent que très faiblement des valeurs obtenues à l'état de saturation relatif a ces mêmes températures et donne un faible écart par rapport à celles données par le logiciel Cool pack.

5-6-2 volume massique

a- Etat de saturation

La courbe de saturation montre l'équation de PR converge vers les valeurs du logiciel Cool Pack vers les pressions inférieures à 10 bar. Pour la vapeur saturée les valeurs de PR sont en bonnes accord a celles données par le logiciel Cool Pack.



b- Etat de la vapeur surchauffée

La différence entre les valeurs du volume massique de la vapeur surchauffée obtenues par l'équation de PR et celles données par le logiciel Cool Pack n'apparaît que dans la partie décimale.

ts	Pros	Δ tsur			
[°C]	[bar]	[°C]	PR (dm ³ /kg)	CoolPack (dm ³ /kg)	erreur relative
-40	0.85	10	269.9	269.6	0,11%
		50	316.7	316.5	0,06%
		100	374.7	374.6	0,02%
0	4.52	10	55.60	55.8	0,36%
		50	65.3	65.2	0,15%
		100	76.4	78.94	3,22%
40	15.171	10	16.5	16.3	1,23%
		50	20.1	20.0	0,50%
		100	24.1	24.2	0,41%

Tableau 33 : comparaison entre les valeurs du volume massique, de la vapeur surchauffée obtenues par PR et le logiciel Cool Pack. (R407C)

c- Etat du liquide sous pression

Les valeurs du volume à l'état du liquide sous pression, calculées par l'équation de PR aux températures de sous refroidissement de 30°C et -10°C présentent un faible écart ne dépassant pas 3.33% par rapport aux celles données par le logiciel Cool Pack

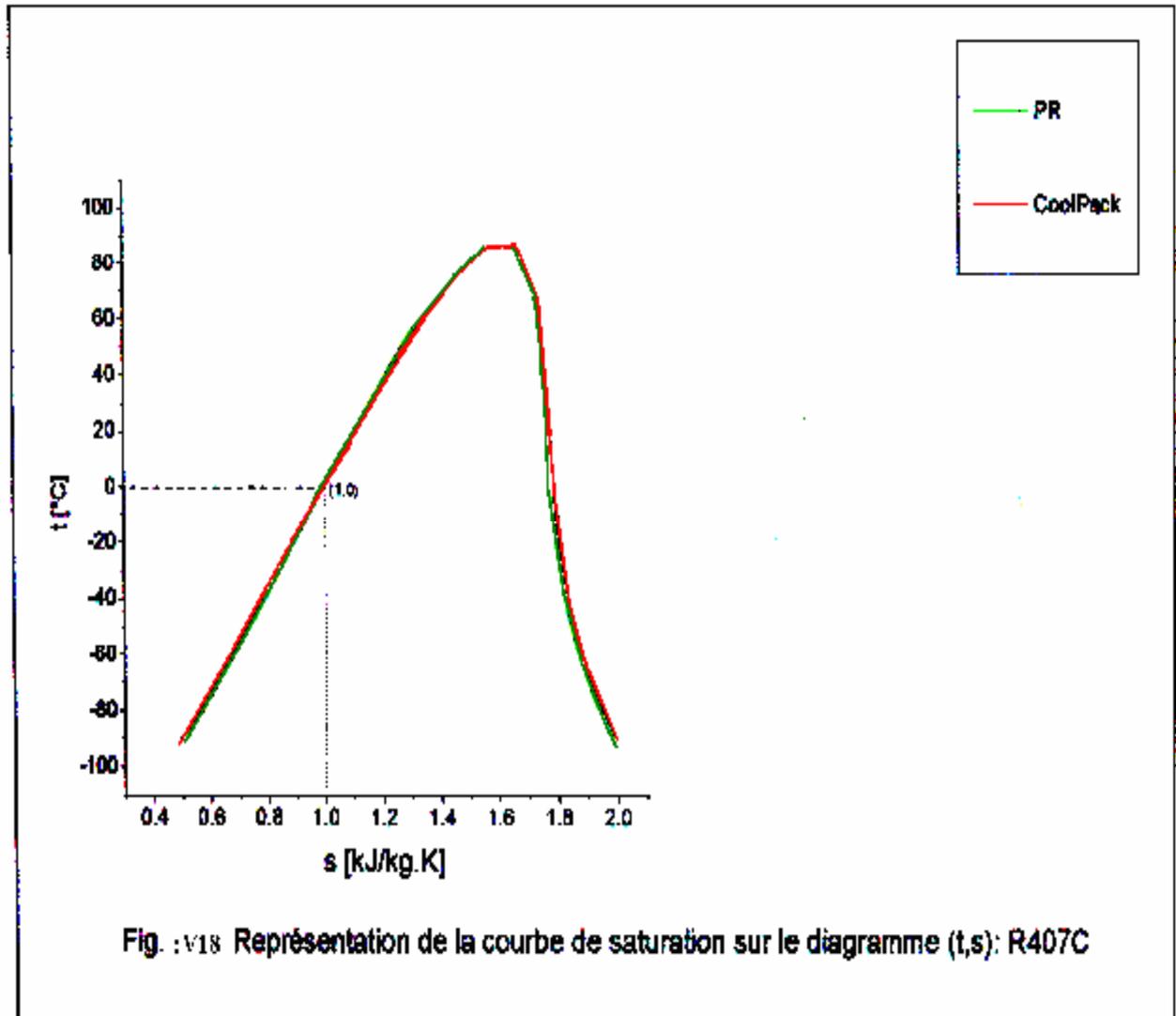
ts	Pbul	Δ tsr	tsou			
[°C]	[bar]	[°C]	[°C]	PR (dm ³ /kg)	CoolPack (dm ³ /kg)	erreur relative
40	17.25	-10	30	0.92	----- --	
		ts=30°C Pbul=11.5bar		0.93	0.90	3,33%
		-50	-10	0.79	-----	
		ts=-10°C, Pbul=3.99 bar		0.80	0.79	1,27%

Tableau 34 : comparaison entre les valeurs du volume massique, du liquide sous pression obtenues par PR et le logiciel Cool Pack. (R407C)

5-6-3 Entropie massique

a- Etat de saturation

L'équation de PR reproduit avec un écart négligeable l'entropie massique du liquide saturé. Ces valeurs sont proches à celles données par le logiciel Cool Pack.



b- Etat de la vapeur surchauffée

Les écarts entre les valeurs d'entropie obtenues par l'équation de PR et les valeurs données par le logiciel Cool Pack restent dans les limites acceptables. Cet écart atteint maximum 1.59% pour une température de surchauffe égale à 10°C à la température de saturation égale à -40°C.

ts	Pros	Δt_{sur}			
[°C]	[bar]	[°C]	PR (kj/kg.k)	CoolPack (kj/kg.k)	erreur relative
-40	0.85	10	1.85	1.88	1,59%
		50	1.97	1.99	1,00%
		100	2.11	2.13	0,94%
0	4.52	10	1.80	1.82	1,10%
		50	1.97	1.94	1,55%
		100	2.05	2.08	1,44%
40	15.171	10	1.77	1.79	1,12%
		50	1.89	1.91	1,05%
		100	2.03	2.05	0,98%

Tableau 35 : comparaison entre les valeurs de l'entropie massique, de la vapeur surchauffée obtenues par PR et le logiciel Cool Pack. (R407C)

c- Etat du liquide sous pression

Les valeurs de l'entropie, du liquide sous pression, sont égales aux valeurs obtenues aux états de saturation correspondantes aux températures du sous refroidissement, de plus ces valeurs sont en accord avec celles obtenues par le logiciel Cool Pack avec une légère déviation.

ts	Pbul	Δt_{sr}	tsou			
[°C]	[bar]	[°C]	[°C]	PR (kj/kg.k)	CoolPack (kj/kg.k)	erreur relative
40	17.25	-10	30	1.15	-----	
		ts=30°C Pbul=11.5 bar		1.15	1.159	0,78%
		-50	-10	0.95	-----	
		ts=-10°C, Pbul=3.99 bar		0.95	0.947	0,32%

Tableau 36 : comparaison entre les valeurs de l'entropie massique, du liquide sous pression obtenues par PR et le logiciel Cool Pack. (R407C)

***Tableaux récapitulatifs**

On résumé de cette discussion, on va dresser des tableaux récapitulatifs indiquant le domaine d'utilisation de l'équation d'état de Peng – Robinson pour le calcul des propriétés thermodynamiques et volumétriques des fluides frigorigènes cités dans la discussion.

***Le fluide frigorigène R22**

grandeur calculée	Saturation (liquide)	Saturation (vapeur)	surchauffe	sous pression
enthalpie massique	pour $1\text{bar} < P_s < P_c$	pour $1\text{ bar} < P_s < p_c$	recommandée	recommandée
volume massique	pour $P_s \leq 30\text{ bars}$	Pressions élevées	recommandée	recommandée
entropie massique	pour $T_s > 0^\circ\text{c}$	recommandée	pour $P_s \geq 0,4\text{bar}$	recommandée

*** le fluide frigorigène R123**

grandeur calculée	Saturation (liquide)	Saturation (vapeur)	surchauffe	sous pression
enthalpie massique	recommandée	recommandée	recommandée	recommandée
volume massique	pour $P_s \leq 2\text{ bars}$	Pas recommandée	Pour $P_s > 0.4\text{ bar}$	recommandée
entropie massique	recommandée	recommandée	recommandée	recommandée

*** le fluide frigorigène R134a**

grandeur calculée	Saturation (liquide)	Saturation (vapeur)	surchauffe	sous pression
enthalpie massique	pour $P_s > 0.37\text{bar}$	$P_s > 0.37\text{ bar}$	recommandée	recommandée
volume massique	Non recommandée	Pressions élevées	recommandée	recommandée
entropie massique	pour $T_s > 0^\circ\text{c}$	recommandée	recommandée	recommandée

*** fluide frigorigène R600a**

grandeur calculée	Saturation(liquide)	Saturation (vapeur)	surchauffe	sous pression
enthalpie massique	recommandée	recommandée	recommandée	recommandée
volume massique	recommandée	recommandée	recommandée	Non recommandée
entropie massique	pour $T_s > -50^\circ\text{c}$	recommandée	recommandée	recommandée

*** fluide frigorigène R410A**

grandeur calculée	Saturation (liquide)	Saturation (vapeur)	surchauffe	sous pression
enthalpie massique	pour 1bar<Ps<20bars	recommandée	recommandée	recommandée
volume massique	Pour des faibles pressions	recommandée	recommandée	recommandée
entropie massique	recommandée	recommandée	recommandée	recommandée

*** fluide frigorigène R407C**

grandeur calculée	Saturation (liquide)	Saturation (vapeur)	surchauffe	sous pression
enthalpie massique	recommandée	recommandée	recommandée	recommandée
volume massique	pour Ps<= 20 bars	Recommandée	recommandée	recommandée
entropie massique	recommandée	Pressions élevées	recommandée	recommandée

Conclusion et recommandations

conclusion

Dans ce travail nous sommes intéressés à la modélisation des propriétés thermodynamiques de certains fluides parmi les plus utilisés, actuellement dans le domaine du froid et de la climatisation. Il s'agit des fluides frigorigènes : R22, R113, R134a, R600a, R407C et R410A.

Le but de ce travail est de sélectionner un modèle qui peut reproduire les propriétés thermodynamiques et volumétriques le plus fidèlement possible des fluides quelque soit le domaine auquel on s'intéresse liquide saturé, vapeur saturé, liquide sous pression et la vapeur surchauffée.

Pour représenter le comportement des fluides on fait appel à une équation d'état. Il est souhaitable, pour éviter des incohérences, qu'une expression unique lui permette de calculer l'ensemble des propriétés thermodynamiques (équilibres de phases, volumes, enthalpies....) et qu'elle soit raisonnablement fiable et précise dans de larges intervalles de pression, température et densité. Cette condition est particulièrement importante lorsqu'on doit traiter des mélanges de substances assez dissemblables, dans lesquels les constituants purs peuvent par exemple être, sous les mêmes conditions de température et de pression, dans des états physiques différents.

Après avoir réalisé une recherche bibliographique qui nous a permis de citer les différentes équations d'état et méthodes utilisées pour reproduire ces propriétés ainsi les règles de mélange, qui traduisent l'influence de la composition sur les propriétés de ces fluides. On a essayé d'exposer les différents modèles pour l'étude de l'équilibre liquide – vapeur (UNIQUAC, UNIFACetc.).

Pour le modèle choisie pour le calcul des propriétés thermodynamiques et volumétriques, on a aimé traité ce calcul on utilisant la représentation par une équation cubique en volume et à deux paramètres qui est représentée par l'équation de Peng – Robinson dont ses avantages sont résumés en quatre points essentiels :

- Une forme mathématique simple et ne comportée pas trop de paramètres.
- Elle apporte à l'équation d'état du gaz parfait deux corrections, la première se rapporte au volume libre, c'est-à-dire offert au mouvement des molécules est qui se traduit par le covolume b , qui est lié au volume propre des molécules .

La seconde tient compte du fait qu'au voisinage d'une paroi, la résultante des forces de cohésion intermoléculaire n'est pas nulle et que la pression mesurée est plus faible que celle qu'exercerait un gaz parfait. Le terme de « pression interne » est exprimée par : a/v^2

- Meilleure représentation des volumes liquides des substances à molécules non sphériques.
- Elle présente une précision lors de calcul de la densité du liquide saturé.

Nous avons ensuite élaboré un programme de calcul en langage Fortran afin de faciliter l'application de cette équation et on comparant ses résultats à celles données par le logiciel Cool Pack.

Cette comparaison nous a permis de faire des remarques suivantes :

- 1- l'équation de Peng -Robinson peut donner satisfaction pour un domaine et pas pour d'autres.
- 2- Elle peut donner des résultats satisfaisants sur seulement une plage de pression ou de température mais pas sur tout le domaine (entre le point triple et le point critique)
- 3- Elle s'avère excellente pour le calcul de la densité du liquide saturé.
- 4- Elle ne peut pas représenter à la fois l'isotherme critique, les contraintes critiques et le second coefficient du Viriel à la température critique car la pression varie selon une expression faisant intervenir la cinquième puissance du volume.

Recommandations :

En fin de ce travail on a aimé faire quelques recommandations pour le calcul des propriétés thermodynamiques et volumétriques des fluides frigorigènes

* Pour l'estimation des propriétés critiques des corps purs les méthodes de contribution de groupes sont recommandées pour leurs facilités d'utilisation et leurs précisions mais nécessitent la connaissance de la structure chimique.

* Pour l'estimation de la température critique vraie des mélanges, les méthodes de LI et celle de CHUEH-PRAUSNITZ sont recommandées. La méthode de LI présente l'avantage d'être simple à utiliser, en revanche elle n'est pas assez précise pour l'estimation des températures critiques des mélanges renfermant des composés non hydrocarbonés : dans ces cas, la méthode de CHUEH-PRAUSNITZ procure de meilleurs résultats.

* En ce qui concerne la pression critique des mélanges, les méthodes de KREGLEWSKI et de CHUEH-PRAUSNITZ sont les plus précises.

* pour ce qui est du volume critique des mélanges, la méthode de CHUEH-PRAUSNITZ modifiée par SCHICK-PRAUSNITZ est recommandée.

* Dans certains cas, il est plus raisonnable de recourir à certaines méthodes qui reposent sur des relations empiriques, comme par exemple pour le calcul du volume du liquide sous pression on utilise l'expression de Aalto – Keskinen.

* pour les mélanges de corps purs les équations cubiques peuvent être utilisées avec succès en utilisant le concept de coordonnées pseudo – critiques.

* pour améliorer les résultats trouvées par l'équation de Peng – Robinson on peut utiliser les équations cubiques à trois paramètres ou la notion de translation de volume.

* en fin la méthode de Lee - Kesler permet de donner des résultats avec une précision acceptable. La précision peut être améliorée on changeant l'équation d'état utilisée dans la méthode.

Références bibliographiques

- [1] Michel Barret, Yves Candau, Claude Marioton, Jean-Paul balaresque, La modélisation thermodynamique des fluides frigorigène, rev, Gen, Froid, Décembre 1989/691
- [2] Les notes techniques des fluides frigorigènes, Janvier 2001
- [3] BADR,O.,PROBERT,D.et O'CALLAGHAN,P.W.Chlorofluorocarbons and the environment: scientific, economic,social and political issues.Applied energy,1990,N°37, p.247-327.
- [4] DUMINIL, M. Les fluides frigorigènes actuels, leur action sur l'environnement, les fluides de substitution. Journée d'étude de la société française de Thermiciens, Paris, 22 janvier 1992, 18 p.
- [5]CHEMS EDDINE CHITOUR , Raffinage thermodynamique des fluides réels tome 2,Office des publications Universitaires, alger.(1998)
- [6]CHEMS EDDINE CHITOUR ,Raffinage les propriétés thermiques tome 3,Office des publications Universitaires, alger.(1998)
- [7]R.ANNEQUIN et J.BOUTIGNY, thermodynamique, 4^e édition 1979 Paris.
- [8] R.C.RIED, J.M.PRAUSNITZ. BEPOLING, the properties of gazes and liquids.MC.Graw – Hill (1987)
- [9]Ruben José Dorantes Rodrigues , performances théoriques et expérimentales d'une machine frigorifique tritherme à éjecto – compression .Influence de la nature du fluide de travail. Analyses énergétique et exergétique. Thèse de doctorat, spécialité thermique et énergétique, Institut national des sciences appliquées de Lyon, 1992 P.
- [10] Benhabiles Asmahane, Modélisation des propriétés thermodynamiques des fluides frigorigènes utilisés actuellement dans le domaine du froid , thèse de magister , Option Thermique du bâtiment et réfrigération,Université Mentouri de Constantine,Faculté de sciences de l'ingénieur ,2001 P
- [11] KHETIB YACINE, Conception des substituts aux CFC's et HCFC's par la méthode de contribution de groupes et modélisation hydrodynamique de leur utilisation dans une machine a ejectocompresseur ,thèse de doctorat, Option réfrigération et thermique du bâtiment, université Mentouri Constantine Faculté des sciences de l'ingénieur .
- [12] GALLAGHAR.J.,Mc LINDEN.M.,MORISSON.G., and HUBER. M., NIST thermodynamic properties of refrigerants and refrigerant mixtures, Version 4.0, National Institute of standards and technology, Gaithersburg, MD 20899, 1993.
- [13] H.Huber, J.F , Ely, An equation of state formation of thermodynamic properties of 134a, Rev.Int.Froid, 1992, vol 15N° 6.

- [14] Données thermodynamiques des binaires zéotropiques. Institut Français du pétrole, France, février 1988, 175p.
- [15] WRIGHT, E.G.prediction of refrigerant ternary mixture properties using the RKS equation of state. ASHRAE transactions,a1,partie 2B, 1985,p.944-957.
- [16] MARIOTON,C.Evolution des fluides frigorigènes vers les mélanges.Journée d'étude de la société française de thermiciens, Paris, 22 janvier 1992,18p.
- [17] Propriétés thermodynamiques et physiques des frigorigènes. Paris : Institut International du froid ,1982,23p.
- [18] JADOT,R. Etude comparative des performances d'équations d'état pour le calcul des propriétés thermiques des fréons et de leurs mélanges . Institut International du Froid, commissions B1,B2,E1,E2 ,Mons,Belgique,1980,p.35-44.
- [19] Y.KHETIB ,A.H.MENIAI,A.LALLEMAND , Searching for CFC's and HCFC's alternatives.Part I: a refrigerant design strategy using group contribution methods, Université Mentouri,Constantine, Algérie, 2000.
- [20]JEAN- CLAUDE Charpentier – GEORGES Piar , Entropie énergétique et dynamique des systèmes complexes, entrpa28(172/173)1-112 (1992)publications Universitaires, alger.(1998)
- [21]A FREDENSLUND , J.GMEHLING , P.RASMUSSEN , vapour liquid equilibria using UNIFAC a group contribution method, Elsevier, New york 1977
- [22]JADOT.R et JUMET.G, équilibre liquide – vapeur des mélanges d'Ethers fluores, haute température et haute pression , volume 26,1994.
- [23]BOUCIF BELHACHEMI , Etude des équilibres :équilibre liquide – vapeur , liquide – liquide , équilibre liquide – solide , Office des publications Universitaires, Alger.(1993)
- [24]V.A.DOROCHENKO et M.TEBBAL , transferts de la chaleur lors de changements de phase, Office des publications Universitaires, Alger.(1992)
- [25] CAMPORESE , R., BIGOLARO, G et MURASCKIN, A. Interaction parameter, K_{12} , for non – azeotropic refrigerant mixtures . international Journal of Refrigeration, sept.1985,vol.8,p.270-274
- [26] Haruki Sato , Yukihiro Higashi , Masaaki Okada, Yoshinori Takaishi,Noboru Kagawa, Masato Fukushima,JARef HFCs and HCFCs , version 1.0,july 1994
- [27] M.T.ACHOUR ,Thermodynamique chimique du cours aux travaux dirigés, Office des publications Universitaires, Alger.(1990)
- [28]MC LINDEN,M.O.et al.Measurement and formulation of the thermodynamic properties of refrigerants 134a and 123. ASHREA transactions, 1989,vol.95,partie 2,p.263-283

- [29]SEYMOUR LIPSCHUTZ et ARTHUR POE, theory and problemes of programming with Fortran, SCHAUM'S OUTLINE SERIES, printed in the United states of America,(1978)
- [30] Technical information, T-134a-ENG, SUVA Refrigerants, Thermodynamic properties of HFC-134a-, Du Pont Fluorochemicals, H-47751-1.11/93
www.suva.dupont.com
- [31] Technical information, T-123-SI, SUVA Refrigerants, Thermodynamic properties of HFC-123-, Du Pont Fluorochemicals, H-47754-1.1/93
www.suva.dupont.com
- [32] Technical information, T-410A-SI, SUVA Refrigerants, Thermodynamic properties of HFC-410A-Refrigerant, Du Pont Fluorochemicals, H-47751-1.11/93
www.suva.dupont.com
- [33] technical information, T-407C-ENG, SUVA Refrigerants, Thermodynamic properties of HFC-407C-Refrigerant, Du Pont Fluorochemicals, H-56606-2
www.suva.dupont.com
- [34] C.C.Piao,I.Iwata, M.Noguchi, Thermodynamic properties of HFC-32, HFC-125,HFC-134a Mixtures
- [35]Propriétés thermodynamiques R600a (isobutene), Tables et diagrammes pour l'industrie Froid, Institut International du Froid, 2001
- [36]Propriétés thermodynamiques R407C, Tables et diagrammes pour l'industrie Froid, Institut International du Froid, 2001
- [37]Propriétés thermodynamiques R410A, Tables et diagrammes pour l'industrie Froid, Institut International du Froid, 2001
- [38]IL.RENON,L.ASSILINEAU calcul sur ordinateur des équilibres, liquide – vapeur et liquide – liquide. Edition technip.(1973).
- [39] MULADI,W.,PILATTE,A.et JADOT,R.Algorithmes simples pour l'évaluation rapide des propriétés des mélanges binaires de fluides frigorigènes.Internatinal Journal of Refrigeration , novembre 1990,vol.13,p.364-370.
- [40] L.baghdali, l'enseignement du langage Algorithmique et Fortran 77 , Office des publications universitaires ALGER 02-1996.

Annexe 1

*Les paramètres numériques pour l'estimation des capacités thermiques molaire à pression constante

Réfrigérant	R22	R123	R600a	R134a	R407C	R410A
a0	1.730	28.9811	-1.390	1.94006	36.87734	19.423
a1	0.1618	0.304711	0.3847	0.258531	0.01836637	0.1535323
a2	$-1,17 \cdot 10^{-4}$	$-1,95477 \cdot 10^{-4}$	$-1,846 \cdot 10^{-4}$	$-1,29665 \cdot 10^{-5}$	$6,375489 \cdot 10^{-4}$	$-7,147812 \cdot 10^{-5}$
a3	$3,058 \cdot 10^{-8}$	0	$2,895 \cdot 10^{-8}$	0	$-1,420078 \cdot 10^{-6}$	$4,713185 \cdot 10^{-9}$
a4	0	0	0	0	$1,370568 \cdot 10^{-9}$	0

Tableau 1a^[10]

*Les paramètres numériques pour l'estimation des capacités thermiques molaire à volume constante

Unité : Cv [kJ/Kg.K]

fluide	a0	a1	a2	a3	a4
R123	-5,397695	3,27557E-02	-6,35809E-05	4.34007E-8	6.6722145E-4
R134a	3,154856	-1,650654E-02	4,353378E-05	-3.7544497E-8	-3.0231891E-4

Tableau 1b^[10]

Unité : Cv [Btu/lb.R] = Cv[kJ/kg.K].0.23901

fluide	a0	a1	a2	a3	a4
R22	2.812836E-2	2.255408E-4	-6.509607E-8	0.0	257.341
R600a	-1.036E-1	8.4338E-4	3.3838E-8	-1.5939E-10	8.6830E-6

Tableau 1c^[10]

Réfrigérant	R32	R125
a0	4.30992	3.2706
a1	$-6.1665 \cdot 10^{-3}$	$3.4706 \cdot 10^{-2}$
a3	$3.98603 \cdot 10^{-5}$	$-3.6054 \cdot 10^{-5}$
a4	$-3.1983 \cdot 10^{-8}$	$3.241 \cdot 10^{-8}$

tableau 1d^[26]

*** coefficients de correction pour le calcul d'enthalpie , d'entropie et d'enthalpie libre des gaz réels**

Réfrig :	R22	R23	R124	R134	R142b	R143a	R32	R123	R125	R134a	R141b	R152a
Cf	-	-	14.444	12.331	11.773	11.012	3120.2	6703.4	4680.1	4724.1	5923.8	3858.2
Cs	-	-	23.618	19.610	19.123	16.232	12.956	26.228	20.633	19.458	22.036	15.032

Tableau2^[26]

*** paramètres numériques pour l'estimation de tension de vapeur**

réfrig:	R22	R23	R32	R123	R124	R125
b1	1	1	1	1	1	1
b2	1.5	1.5	1.5	1.5	1.3	1.5
b3	2.5	3.0	3.0	2	3.3	3.0
b4	5	0	0	3	0	0
A1	-7.03551	-7.288860	-7.433405	-7.5998	-7.57877	-7.466235
A2	1.45976	1.447950	1.522618	3.0970	1.27198	1.438413
A3	-1.8120	-3.132997	-2.902286	-3.014	-3.62558	-3.724741
A4	-2.9644	0	0	-0.864	0	0
refri	R134	R134a	R142b	R143a	R152a	
b1	1	1	1	1	1	
b2	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
b3	3.5	3	3.5	4.5	2.5	
b4	0	0	0	0	0	
A1	-7.174206	-7.589023	-7.0405	-6.924791	-7.469422	
A2	0.742214	1.466785	1.1152	0.411412	1.907671	
A3	-3.308757	-3.771625	-3.5711	-4.532279	-2.627579	
A4	0	0	0	0	0	

Tableau3^[26]

*** les paramètres pour le calcul de la densité du liquide saturé**

Réfrigérant	R32	R125	R134	R134a	R143a	R152a
F5	1.77697	0	0	0	0	-0.4648
F4	-1.52986	0.974213	1.0885	0	2.52883	1.1538
F3	1.01116	-1.57237	-3.0117	0	-3.87356	0.18307
F2	1.38853	1.96371	2.8310	0.4403	3.43587	-0.0824
F1	1.47107	1.4055	1.9266	2.451	1.06001	1.9992
C5	3	0	0	0	0	1.3915
C4	04/3	04/3	1.34	0	04/3	1
C3	1	1	0.85	0	1	0.8915
C2	2/3	2/3	0.75	1.6	2/3	0.838
C1	0.3	0.3	0.347	0.38	0.3	0.338
ρ_c (kg/m ³)	424	568	536	508	434	368
Tc (k)	351.255	339.165	391.74	374.3	346.25	386.44
Réfrigérant	R123	R124	R141b	R142b	R225ca	R225cb
F5	0	0	0	0	0	0
F4	0	0	0	0	0	0
F3	0.5461867	0	0	0	0	0
F2	-0.1595988	0.8089	0.5078	0.4544	0.5052	0.5483
F1	2.350495	1.853	2.262	2.349	2.367	2.253
C5	0	0	0	0	0	0
C4	0	0	0	0	0	0
C3	1.3	0	0	0	0	0
C2	0.6	0.897	1.6	1.7	1.4	1.1
C1	0.375	0.33	0.38	0.38	0.37	0.36
ρ_c (kg/m ³)	555	566	460	446	558	558
Tc(k)	456.86	395.35	480	410.29	478	484

Tableau 4^[26]

*** les paramètres numériques pour le calcul de la surface de tension**

Réfrigérant	R23	R32	R123	R123a	R124	R125	R134
σ_1	0	0	0	-0.18	0	0	-.11
σ_0	65.62	72.16	58.33	63.6	52.19	52.60	70.3
n	1.29	1.252	1.264	1.26	1.203	1.240	1.26
Tc	299.01	351.26	456.86	461.6	395.35	339.17	391.8
Intervalle (k)	210-tc	270-tc	273-tc	210-tc	270-tc	270-tc	270-tc
Réfrigérant	R134a	R141b	R142	R142b	R225ca	R225cb	R152a
σ_1	0	0	0	0	0	0	0
σ_0	55.37	60.87	56.39	55.14	53.06	52.73	59.06
n	1.208	1.235	1.24	1.214	1.259	1.206	1.221
Tc	374.3	477.31	410.25	410.26	478	484	386.41
Intervalle (k)	273-tc	270-tc	150-tc	270-tc	270-tc	270-tc	270-tc

Tableau 5^[26]

***Température de rosée , correspondantes à la pression normale et la pression de service maximale et domaines d’application des fluides frigorigènes étudiés**

réfrigérant	En remplacement de	pour 1bar ,t en °C	pour 26bar , t en°C	application
R22	R502/R12	-10,8	63	B,C,D,G
R123	R11	27	162	F
R134a	R12	-26,1	78	A,B,C,D,E
R600a	R12	-12	114	A
R410A	R22/R13	-44,3	62	E,G
R407C	R22/R502	-52,7	43	E

Tableau 6^[10]

A : froid domestique B : froid commercial C : industrie agroalimentaire D : procédés industriels
 E : climatisation air/air F : groupes refroidissement d’eau G : transport frigorifique H :climatisation mobile

*** les paramètres d’interaction de volume et de surface pour des groupes rencontrés dans les molécules de fluides frigorigènes.**

N/m	CH3	CH2	CH	F	CL	CH2p	CHp
Rk	0,9011	0,6744	0,4469	0,3771	0,766	-0,6744	0,4469
Qk	0,484	0,54	0,228	0,44	0,72	0,54	0,228
CH3	0	0	0	266	523	1340	1340
CH2	0	0	0	266	523	1340	1340
CH	0	0	0	266	523	1340	1340
F	34	34	34	0	870	416	416
CL	-120	-120	-120	28	0	4795	4795
CH2p	2235	2235	2235	375	4562	0	0
CHp	2235	2235	2235	375	4562	0	0

Tableau 7

ropriétés thermodynamiques et volumétriques des fluides frigorigènes choisis d'après le logiciel Cool Pack

Réfrigérant: R22, CHClF ₂ , Chlorodifluoromethane							
T	P	HI	Hg	SI	Sg	VI	Vg
°C	Bar	kJ/kg	kJ/kg	kJ/(kgK)	kJ/(kgK)	dm ³ /kg	m ³ /kg
-100	0,021	96,03	359,53	0,5316	2,0534	0,6366	8,00939
-90	0,049	105,48	364,41	0,5846	1,9984	0,647	3,58123
-80	0,105	115,05	369,32	0,6355	1,9519	0,658	1,76347
-70	0,205	124,79	374,24	0,6846	1,9125	0,6697	0,94109
-60	0,375	134,75	379,12	0,7324	1,8789	0,6821	0,53724
-50	0,644	144,94	383,93	0,7791	1,8501	0,6952	0,32461
-40	1,049	155,4	388,62	0,8248	1,8251	0,7093	0,20578
-30	1,635	166,13	393,15	0,8697	1,8034	0,7245	0,13586
-20	2,448	177,13	397,48	0,9138	1,7842	0,7409	0,09286
-10	3,543	188,42	401,56	0,9572	1,7672	0,7587	0,06535
0	4,976	200	405,37	1	1,7519	0,7783	0,04714
10	6,807	211,88	408,84	1,0422	1,7378	0,8	0,03472
20	9,099	224,07	411,93	1,0839	1,7247	0,8243	0,02601
30	11,919	236,65	414,54	1,1253	1,7121	0,8519	0,01974
40	15,335	249,67	416,57	1,1666	1,6995	0,8839	0,01514
50	19,423	263,25	417,85	1,2081	1,6865	0,9219	0,01167
60	24,266	277,58	418,1	1,2504	1,6722	0,9687	0,009
70	29,959	293,03	416,82	1,2944	1,6551	1,0298	0,00689
80	36,623	310,42	412,91	1,3422	1,6325	1,1181	0,00515
90	44,425	332,6	402,67	1,4015	1,5945	1,2823	0,00357
96	49,774	367,97	367,97	1,4958	1,4958	1,906	0,00191

Réfrigérant: R123, CHCl ₂ CF ₃ , Dichlorotrifluoroethane							
T	P	HI	Hg	SI	Sg	VI	Vg
°C	Bar	kJ/kg	kJ/kg	kJ/(kgK)	kJ/(kgK)	dm ³ /kg	m ³ /kg
-50	0,019	160,24	350,02	0,8398	1,6903	0,6119	6,2237
-40	0,038	167,61	355,93	0,8721	1,6799	0,6199	3,31534
-30	0,07	175,22	361,8	0,9041	1,6714	0,6283	1,86911
-20	0,123	183,13	367,66	0,9359	1,6649	0,6372	1,10784
-10	0,205	191,38	373,56	0,9679	1,6602	0,6465	0,68632
0	0,329	200	379,52	1	1,6572	0,6563	0,44214
10	0,508	209,02	385,54	1,0324	1,6558	0,6667	0,29486
20	0,759	218,44	391,62	1,065	1,6558	0,6777	0,20275
30	1,099	228,24	397,74	1,0978	1,6569	0,6894	0,14322
40	1,55	238,42	403,87	1,1307	1,6591	0,7019	0,10361
50	2,134	248,92	409,97	1,1636	1,662	0,7154	0,07653
60	2,873	259,71	416,01	1,1963	1,6655	0,7298	0,05758
70	3,793	270,75	421,95	1,2288	1,6694	0,7455	0,04401
80	4,919	281,98	427,73	1,2608	1,6735	0,7625	0,0341
90	6,278	293,34	433,32	1,2922	1,6777	0,7813	0,02674
100	7,898	304,83	438,65	1,3231	1,6817	0,802	0,02117
110	9,81	316,42	443,67	1,3533	1,6854	0,8253	0,01689
120	12,045	328,13	448,3	1,383	1,6887	0,8518	0,01354
130	14,638	340,01	452,44	1,4123	1,6912	0,8827	0,01089
140	17,63	352,17	455,96	1,4414	1,6926	0,9195	0,00876
150	21,064	364,86	458,62	1,471	1,6926	0,9653	0,007
160	24,992	378,5	459,97	1,5019	1,69	1,0264	0,00551
170	29,473	393,88	458,96	1,5359	1,6828	1,1192	0,00419

180	34,577	2,71E+42	513,66	5,99E+39	-1,10E+35	1,3306	-1,10E+38
Réfrigérant: R134a, CH2FCF3, 1,1,1,2-tetrafluoroethane							
T	P	HI	Hg	SI	Sg	VI	Vg
°C	Bar	kJ/kg	kJ/kg	kJ/(kgK)	kJ/(kgK)	dm³/kg	m³/kg
-100	0,0064	86,47	335,58	0,4899	1,9286	0,6335	21,94558
-90	0,0168	96,14	341,57	0,5442	1,8842	0,644	8,88679
-80	0,0391	106,14	347,69	0,5974	1,8479	0,6549	4,00491
-70	0,0831	116,52	353,92	0,6497	1,8183	0,6665	1,9745
-60	0,1632	127,27	360,22	0,7014	1,7942	0,6787	1,0502
-50	0,299	138,42	366,54	0,7524	1,7747	0,6917	0,5957
-40	0,5164	149,97	372,85	0,803	1,7589	0,7055	0,35692
-30	0,8474	161,91	379,11	0,853	1,7463	0,7202	0,22408
-20	1,3299	174,24	385,28	0,9025	1,7362	0,7361	0,14641
-10	2,0073	186,93	391,32	0,9515	1,7282	0,7533	0,09898
0	2,9282	200	397,2	1	1,722	0,7721	0,06889
10	4,1455	213,44	402,89	1,048	1,717	0,7927	0,04913
20	5,716	227,23	408,33	1,0954	1,7132	0,8157	0,03577
30	7,7006	241,46	413,47	1,1426	1,71	0,8416	0,02648
40	10,164	256,16	418,21	1,1896	1,7071	0,8714	0,01986
50	13,1762	271,42	422,44	1,2367	1,7041	0,9064	0,01502
60	16,8134	287,39	425,96	1,2843	1,7003	0,9488	0,01141
70	21,162	304,31	428,4	1,3331	1,6947	1,0027	0,00864
80	26,3241	322,69	429,09	1,3844	1,6857	1,0766	0,00645
90	32,4347	343,66	426,29	1,441	1,6685	1,1948	0,00462
100	39,7424	374,7	409,1	1,5225	1,6147	1,5443	0,00268
101	40,67	391,16	391,16	1,5661	1,5661	1,9523	0,00195
Réfrigérant : R600a, CH(CH3)3, 2-methyl propane (isobutene)							
T	P	HI	Hg	SI	Sg	VI	Vg
°C	Bar	kJ/kg	kJ/kg	kJ/(kgK)	kJ/(kgK)	dm³/kg	m³/kg
-60	0,092	68,77	477,25	0,4589	2,3753	1,5549	3,28418
-50	0,168	90,53	489,79	0,5586	2,3478	1,579	1,88115
-40	0,288	112,12	502,58	0,6532	2,3279	1,6039	1,14119
-30	0,468	133,73	515,59	0,7438	2,3143	1,6299	0,72659
-20	0,728	155,52	528,78	0,8315	2,3059	1,6572	0,48194
-10	1,09	177,57	542,13	0,9167	2,302	1,686	0,33098
0	1,578	200	555,6	1	2,3019	1,7168	0,23414
10	2,219	222,88	569,16	1,0819	2,3048	1,7498	0,16988
20	3,042	246,31	582,75	1,1627	2,3103	1,7858	0,12594
30	4,078	270,38	596,33	1,2428	2,318	1,8255	0,09509
40	5,359	295,18	609,83	1,3225	2,3272	1,8698	0,07291
50	6,919	320,8	623,17	1,4021	2,3378	1,9202	0,05663
60	8,792	347,42	636,27	1,4821	2,3491	1,9786	0,04444
70	11,015	375,2	648,99	1,5629	2,3608	2,0477	0,03514
80	13,626	404,39	661,14	1,6452	2,3722	2,1319	0,02794
90	16,662	435,41	672,46	1,7299	2,3827	2,2383	0,02225
100	20,161	468,88	682,54	1,8187	2,3912	2,3792	0,01768
110	24,153	505,87	690,67	1,9138	2,3961	2,5797	0,01394
120	28,658	548,36	695,34	2,0201	2,394	2,9013	0,01075
130	33,665	602,31	691,89	2,1515	2,3737	3,5795	0,00782

136	36,845	662,45	662,45	2,2962	2,2962	5,1412	0,00514
-----	--------	--------	--------	--------	--------	--------	---------

Réfrigérant: R407C, R32/125/134a (23/25/52)							
T	P	HI	Hg	SI	Sg	VI	Vg
°C	Bar	kJ/kg	kJ/kg	kJ/(kgK)	kJ/(kgK)	dm³/kg	m³/kg
-99	0,013	67,46	351,06	0,4321	2,0606	0,6327	12,90503
-89	0,033	78,67	357,27	0,4924	2,0052	0,6464	5,35651
-79	0,075	90,07	363,59	0,5509	1,9597	0,6608	2,47993
-69	0,156	101,68	370,01	0,6078	1,9222	0,676	1,25719
-59	0,297	113,54	376,49	0,6634	1,8913	0,692	0,68744
-49	0,53	125,68	383	0,718	1,866	0,709	0,40048
-39	0,893	138,13	389,5	0,7716	1,8451	0,7271	0,24603
-29	1,432	150,93	395,92	0,8245	1,8279	0,7463	0,15802
-19	2,201	163,97	402,2	0,8762	1,8136	0,767	0,10534
-9	3,261	177,62	408,29	0,9283	1,8016	0,7892	0,07244
1	4,68	191,7	414,11	0,98	1,7913	0,8134	0,0511
11	6,534	206,5	419,55	1,0323	1,7821	0,8398	0,03679
21	8,905	222,06	424,51	1,0852	1,7735	0,8691	0,02692
31	11,89	238,49	428,82	1,1391	1,7649	0,9021	0,01993
41	15,58	256,04	432,28	1,1946	1,7556	0,9399	0,01486
51	20,09	275,05	434,57	1,2525	1,7446	0,9847	0,01108
61	25,55	296,1	435,12	1,3144	1,7305	1,0406	0,00821
71	32,11	320,41	432,89	1,3835	1,7104	1,118	0,00596
81	39,92	351,53	425,13	1,4692	1,677	1,2586	0,0041
86,7	46,19	378,41	378,41	1,5403	1,5403	1,9	0,0019

Réfrigérant: R410A, R32/125 (50/50), R410A							
T	P	HI	Hg	SI	Sg	VI	Vg
°C	Bar	kJ/kg	kJ/kg	kJ/(kgK)	kJ/(kgK)	dm³/kg	m³/kg
-99	0,048	70,8	367,86	0,4215	2,1273	0,6668	4,18184
-89	0,106	82,41	374,06	0,4863	2,0701	0,6765	1,97372
-79	0,217	94,27	380,32	0,5489	2,0222	0,6872	1,01797
-69	0,407	106,36	386,57	0,6096	1,9822	0,6991	0,56605
-59	0,716	118,72	392,78	0,6686	1,9484	0,7124	0,33485
-49	1,19	131,39	398,88	0,7263	1,9197	0,7273	0,20853
-39	1,884	144,42	404,81	0,783	1,895	0,7443	0,13556
-29	2,861	157,86	410,49	0,8389	1,8736	0,7637	0,09131
-19	4,193	171,76	415,83	0,8943	1,8546	0,7862	0,06332
-9	5,957	186,21	420,73	0,9495	1,8374	0,8125	0,04497
1	8,241	201,32	425,08	1,005	1,8212	0,8437	0,03254
11	11,137	217,23	428,71	1,0611	1,8054	0,8815	0,02387
21	14,747	234,1	431,42	1,1183	1,7891	0,9284	0,01767
31	19,182	252,24	432,9	1,1776	1,7716	0,9885	0,01314
41	24,565	272,1	432,68	1,24	1,7512	1,0693	0,00973
51	31,033	294,57	429,88	1,3081	1,7255	1,1863	0,0071
61	38,739	321,7	422,4	1,3875	1,6889	1,3821	0,00498
74,7	51,737	353,646	353,65	1,473	1,473	1,6227	0,00162

Annexe 2

I - représentation des propriétés thermodynamiques des fluides purs par l'équation de PENG-ROBINSON

a- l'entropie

Sachant qu'en thermodynamique la fonction de l'énergie libre de HELMHOLTS s'écrit comme suite :

$$dG = -PdV - SdT \quad (a2-1)$$

Comme f est fonction d'état, on peut écrire :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad (a2-2)$$

Pour avoir l'écart de S au gaz parfait, il faut intégrer ds entre 0 et P, en concédant V tend vers ∞ .

$$\int_0^P dS = \int_{\infty}^V \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV \quad (a2-3)$$

Avec la substitution de la pression par la formule dans l'intégrale (l'équation de PENG-ROBINSON), on obtient l'expression de l'entropie, en tenant compte de la valeur initiale qui est une fonction de la température.

$$S = R \ln(V - b_i) + \frac{da_i}{dT} \ln \frac{V + 2.414b_i}{V - 2.414b_i} + S_0 \quad (a2-4)$$

$$\frac{da_i}{dT} = 0.45724 \frac{R^2 T_{ci}}{P_{ci}} \frac{da_i}{dT} \quad (a2-5)$$

$$\frac{da_i}{dT} = -\sqrt{a_i} \frac{K_i}{T_{ci} \sqrt{Tr_i}} \quad (a2-6)$$

S_0 :est l'entropie en cas d'un gaz parfait , elle est donnée comme suite :

$$dS = \frac{1}{T} C_{P0} dT \quad (a2-7)$$

$$C_{P0} / R = a_0 + a_1 T + a_2 T^2 + a_3 T^3 \quad (a2-8)$$

b- la fonction de l'énergie libre de HELMHOLTZ

On peut écrire :

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial G}{\partial V} \right)_T dV \quad (a2-9)$$

Par analogie avec l'expression (a2-1) on obtient :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial V} \right)_T = -p \quad (a2-10)$$

En intégrant l'équation (a2-9) on obtient :

$$G = RT \ln \frac{1}{V - b_i} - \frac{a_i}{2\sqrt{2}b_i} \ln \frac{V + 2.414b_i}{V - 0.414b_i} + G_0 \quad (a2-11)$$

b- l'enthalpie :

Sachant que : $h = u + PV$ et $u = G + TS$ (a2-12)

u : énergie interne .

Donc, on peut écrire :

$$h = G + TS + PV \quad (a2-13)$$

Par substitution on obtient :

$$h = \frac{da_i}{dT} T - a_i \ln \frac{V + 2.414b_i}{V - 0.414b_i} + PV + h_0 \quad (a2-14)$$

h₀ : est l'enthalpie du gaz parfait obtenue comme suit :

$$h_0 = G_0 + TS_0 + RT \quad (a2-15)$$

c- la chaleur spécifique à pression constante

L'expression de la chaleur spécifique à pression constante est donnée par :

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP \quad (a2-16)$$

Et on a :

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \quad (a2-17)$$

En remplaçant on trouve :

$$dH = C_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP \quad (a2-18)$$

En plus on a :

$$dH = TdS + VdP \quad (a2-19)$$

Avec :

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T dP \quad (a2-20)$$

En substituant dS dans l'équation (a2-19) on trouve :

$$dH = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial V} \right)_T + \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T dP \quad (a2-21)$$

Par analogie des équations (a2-18) et (a2-21) on arrive à :

$$C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P \quad (a2-22)$$

Finalement :

$$C_P = \frac{d^2 a_i}{dT^2} \ln \frac{V + 2.414b_i}{V - 0.414b_i} - T \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V^2}{\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T} - R + C_{P0} \quad (a2-23)$$

e- la chaleur spécifique à volume constant :

Sachant qu'on thermodynamique la chaleur spécifique à volume constant est représentée par :

$$C_V = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_V \quad (a2-24)$$

Et

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial u}{\partial P} \right)_T dP \quad (a2-25)$$

On aura :

$$du = C_V dT + \left(\frac{\partial u}{\partial P} \right)_T dP \quad (a2-26)$$

Et on a aussi :

$$du = TdS - PdV \quad (a2-27)$$

Et

$$dS = \frac{\partial S}{\partial T} dT + \frac{\partial S}{\partial V} dV \quad (\text{a2-28})$$

En remplaçant l'équation (a2-28) dans (a2-27) on obtient :

$$du = T \frac{\partial S}{\partial T} dT + \frac{\partial S}{\partial V} dV - P dV \quad (\text{a2-29})$$

Par analogie avec l'équation (a2-25) et (a2-29) on arrive à :

$$C_V = T \frac{\partial S}{\partial T} \quad (\text{a2-30})$$

Finalement on obtient :

$$C_V = \frac{d^2 a_i}{dT^2} T \ln \frac{V + 2.414b_i}{V - 0.414b_i} + C_{V0} \quad (\text{a2-31})$$

Annexe 3

I- Résolution d'une équation du troisième degré

Soit l'équation du troisième degré suivante :

$$Z^3 - k.Z^2 + m.Z - n = 0 \quad (\text{a3-1})$$

Si nous remplaçons Z par $(X+k/3)$ alors nous aurons :

$$X^3 + 3.p.X + 2q = 0 \quad (\text{a3-2})$$

Avec :

$$p = \frac{m}{3} - \frac{k^2}{3} \quad (\text{a3-3})$$

$$q = \frac{mk}{3} - \frac{m^2}{6} - \frac{n}{2} \quad (\text{a3-4})$$

Posons :

$$h = p^3 + q^2 \quad (\text{a3-5})$$

En fonction des valeurs de h, l'équation (A3-1) admet les racines suivantes :

1/ $h > 0$; (une racine réelle triple)

$$Z = \frac{k}{3} + \left(h^{0.5} - p\right)^{1/3} + \left(-h^{0.5} - p\right)^{1/3} \quad (\text{a3-6})$$

2/ $h = 0$; (deux racines réelles)

$$Z_1 = \frac{k}{3} + 2(-p)^{0.5} \quad ; \quad Z_2 = Z_3 = \frac{k}{3} - (-p)^{0.5} \quad (\text{a3-7})$$

3/ $h < 0$; (trois racines réelles)

$$Z_j = \frac{k}{3} + 2(-p)^{0.5} \cos\left(\frac{f}{3} + 120(j-1)\frac{\pi}{3}\right) \quad (\text{a3-8})$$

Ou : $J = 1, 2, 3$

$$f = \text{Arc cos}\left(\frac{q}{p^{1.5}}\right) \quad (\text{a3-9})$$

Pour $h > 0$, l'équation d'état n'admet qu'une seule racine qui correspond soit à la phase vapeur, soit à la phase liquide.

Pour $h=0$, ce cas est fort improbable dans le cas des fluides réels.

Pour $h<0$, l'équation d'état admet trois racines, la plus petite correspond à la phase liquide. La plus grande correspond à la phase gazeuse.

II Résolution d'une équation linéaire par la méthode numérique :

1 introduction

Dans la pratique, la plupart des problèmes se ramènent à la résolution d'une équation de la forme:

$$f(x) = 0$$

(a3-10)

La résolution de cette équation dépend de la classe à laquelle appartient la fonction f . Si f est un polynôme de degré n , on sait que l'équation possède n racines complexes. Si l'équation est transcendante, elle peut avoir un nombre fini, voire nul, ou infini de racines. Le problème est alors de trouver la racine dont on sait l'existence et dont, parfois, on connaît une valeur approchée. Les méthodes de résolution sont toujours des méthodes itératives.

2. Méthode itérative générale On suppose que l'équation a été mise sous la forme : $f(x) = 0$

(ceci est toujours possible en définissant par exemple $g(x) = x + f(x)$ puisque lorsque $f(x) = 0$, $g(x) = x$). À partir d'une valeur initiale x_1 , que l'on se donne, on engendre la suite :

$$x_2 = f(x_1)$$

$$x_3 = f(x_2)$$

$$x_4 = f(x_3)$$

.

.

.

.

.

.

.

$$x_n = f(x_{n-1})$$

Si la suite des mesures $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$ converge vers une valeur x_0 , alors

$$\lim_{n \rightarrow \infty} x_n = \lim_{n \rightarrow \infty} x_{n-1} = x_0, \quad f(x_0) = x_0 \tag{a3-11}$$

11)

; x_0 est une racine.

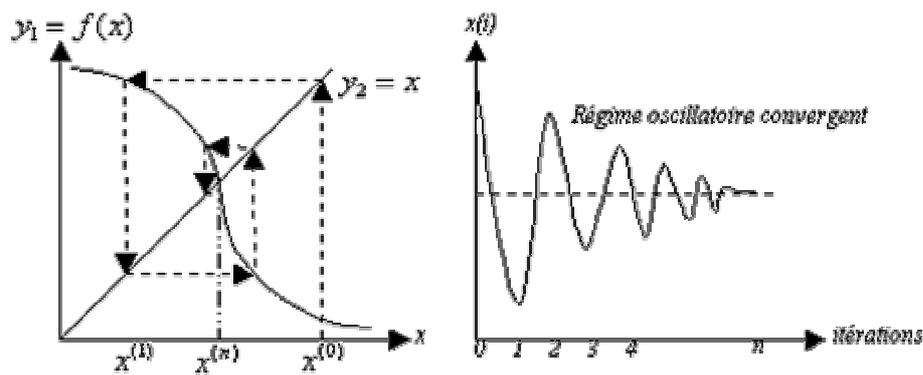


Fig. 1 : Exemple de solution convergente (régime oscillatoire convergent)

Supposons que l'équation admette une racine x_0 sur l'intervalle $[a,b]$. On peut légitimement supposer que $f(x)$ prendra des valeurs sur cet intervalle. Si l'on n'ajoute pas d'hypothèses supplémentaires, on ne peut être sûr de la convergence. Il est donc impossible de donner une condition nécessaire sans expliciter la fonction f . C'est donc une étude de cas.

3. Méthode de Newton-Raphson

Cette méthode s'applique à des équations du type $f(x) = 0$, pour lesquelles on peut calculer la dérivée de f : $f'(x)$. Soit x_1 une valeur approchée de la racine s inconnue. Posons : $x_2 = x_1 + h$, et cherchons l'accroissement qu'il faut donner à x_1 , de façon à ce que :

$$f(x_2) = f(x_1 + h) = 0 \tag{a3-12}$$

Après développement en série de *Taylor* à l'ordre 2, on obtient :

$$f(x_1 + h) = f(x_1) + h.f'(x_1) + \frac{h^2}{2}.f''(x_1 + \theta h) = 0 \tag{a3-13}$$

ou approximativement : $f(x_1) + h.f'(x_1) = 0$

C'est-à-dire :

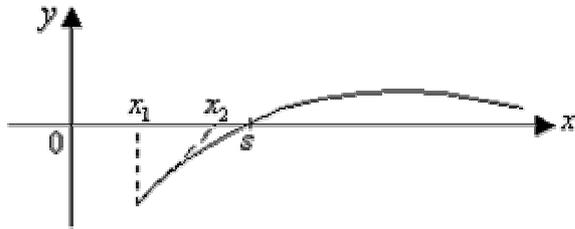
$$h = -\frac{f(x_1)}{f'(x_1)} \tag{a3-14}$$

et plus généralement, la solution : $x_{n+1} - x_n = h$, soit

$$x_{n+1} = x_n - \frac{f(x_n)}{f'(x_n)} \tag{a3-15}$$

Interprétation géométrique :

La valeur x_2 est l'abscisse du point d'intersection avec l'axe ox de la tangente au graphe $y=f(x)$ en x_1 .



Sens de l'approximation :

Si l'on avait fait aucune approximation dans l'écriture de $f(x_1 + h) = 0$, on aurait obtenu, pour la racine s , l'expression suivante :

$$s = x_1 - \frac{f(x_1)}{f'(x_1)} - \frac{h^2}{2} \cdot \frac{f''(x_1 + \theta h)}{f'(x_1)} \quad \text{a3-16}$$

donc :

$$s - x_1 = - \frac{f(x_1)}{f'(x_1)} - \frac{h^2}{2} \cdot \frac{f''(x_1 + \theta h)}{f'(x_1)} \quad \text{(a3-17)}$$

$$s - x_2 = - \frac{h^2}{2} \cdot \frac{f''(x_1 + \theta h)}{f'(x_1)} \quad \text{(a3-18)}$$

Ce qui conduit à la conclusion suivante :

Si $f \cdot f'' > 0$,

x_2 est plus proche de s que x_1 , et il est du même côté : x_2 est donc une meilleure approximation. Si la racine est simple, et si f' conserve un signe constant au voisinage de la racine, la suite $x_i = s - x_i$ est une suite monotone bornée par 0 ; elle converge, donc l'algorithme converge.

Si $f \cdot f'' < 0$,

x_1 et x_2 sont de part et d'autre de s : l'approximation x_2 peut alors être moins bonne que x_1 . Mais si la racine est simple, $f(x_2)$ sera de signe contraire à celui de $f(x_1)$: $f(x_1)$ et $f(x_2)$ seront alors de même signe

Programme

! programme: permet de calculer les propriétés thermodynamiques
!à partir des équations cubiques en se servant de l'équation d'état
! de Peng -Robinson.

!-----
!-----

!les données de base relatives au fluide choisi

!-----

common/parameter1/M
common/parameter2/omega,Tc,ac
common/parameter3/A,B,C
common/parameter4/Pb,a0,a1,a2,a3,a4
common/parameter5/bc
common/parameter6/h0,s0
common/parameter7/alpha,dalpha,rr,kappa,da,d2a,d2alpha,dpt,dpv
real M

write(*,*)'entrer pc et tc'

read(*,*)Pc,Tc

R=8.314*1e-5 ![bar.m3/mol.K]

T=273.15

! Calcul des paramètres critiques de l'équation cubique

!-----

acc=0.45724

bcc=0.07780

bc=bcc*(R*Tc/Pc)

ac=acc*(((R*Tc)**2.)/Pc)

write(*,*)'ac=',ac,' ','bc',bc

!-----

!-----

!Choix du type de calcul et désignation des fichier de résultats

!-----

```

write(*,*)'entrer 1 pour calculer un seul point de saturation'
write(*,*)'entrer 2 pour un point quelconque'
write(*,*)'entrer 3 pour obtenir les tables de saturation'
write(*,*)'entrer 4 pour obtenir les tables de surchauffe'
read(*,*)n
if(n==3) write(*,*)'Resultats: fichiers = Tables de saturation , Tables de surchauffe'
!-----
! Calcul de h0 et de s0 de référence
!-----
!Température de référence
      T0=273.15
!Calcul de la tension de vapeur
      call tension(T0,Ps0,Tc,Pc,omega)
!Appel au sous programme qui calcul la valeurs des paramètre a(T) de l'équation cubique, et sa
dérivée par rapport à la température
      call att(at,atd,T)
! Calcul des facteurs de l'équation cubique sous sa forme standard ( $v^3+Av^2+Bv+C=0$ ) en fonction de
T et P
      call ABC(A,B,C,T0,Ps0)
v0=bc
!Valeurs initiales pour appliquer la méthode de Newton-Raohson afin de résoudre l'équation d'état
      call volume(v0,vls,vml,rol)
!Appel au sous programme qui calcul l'enthalpie et l'entropie
!Enthalpie et entropie du liquide saturé à T0=273.15 et Ps(T0)
!Dédution de h0 et de s0 à T0 et P0=1bar(100kPa)
!avec: h(T0,Ps(T0))=200kJ/kg et s(T0,Ps(T0))=1kJ/kg.K
      call energie(T0,vls,sigma,h s,ss)
!-----
do 100 i=-90,Tc-273.15                                !Boucle de calcul des tables de saturation
  if(n==1.or.n==4)then
    write(*,*)'entrer la temperature t en °C'
    read(*,*) t
    T=t+273.15

```

```

if ((T.gt.Tc))then !Condition pour arrêter le calcul si on est dans le domaine surcritique
    write(*,*)'Domaine du fluide surcritique'
exit
end if
if(n==1)write(*,*)'Resultats: fichier = Tables de saturation'
if(n==4)write(*,*)'Resultats: fichier = Tables de surchauffe'
    goto 20
endif
if(n==2)then
!Introduction de la valeur de la température T
write(*,*)'entrer la température t en °C'
read(*,*) t
    T=t+273.15 !Conversion en Kelvin
!Calcul de la tension de vapeur
    call tension(T,Ps,Tc,Pc,omega)
write(*,*)' Pression critique    : Pc=',Pc,' bar'
write(*,*)' Pression de saturation: Ps=',Ps,' bar'
write(*,*)' Entrer la pression P en bar avec:', ' 0.00<P<Pc'
!Introduction de la valeur de la pression P
    read(*,*)P
if ((P.ge.Pc).and.(T.ge.Tc))then
    write(*,*)'Domaine du fluide surcritique'
exit
end if
!-----
if (abs(P-Ps).le.1e-4)then    !1ière condition: si :P=Ps(T) alors c'est le cas d'un point de saturation
    write(*,*)'point de saturation; Resultats: f1 =Tables saturation '
    goto 30
else
if (p.gt.Ps)then    !2ième condition: si :P>Ps(T) alors c'est le cas d'un liquide sous refroidi
write(*,*)'liq sous pression;Resultats:f2=Tablethermodynamique '
    vi=bc
else    !3ième condition: si :P<Ps(T) alors c'est le cas d'une vapeur surchauffée

```

```

write(*,*)'vapeur surchauffee; : f3=Table thermodynamique '
vi=R*T/P
endif
call att(at,atd,T)
call ABC(A,B,C,T,P)
call volume(vi,v,vm,ro)
call energie(T,v,sigma,hh,ss)
write(*,*) T-273.15,P,vm*1000.,ro,hs,ss
format(1x,'!',1x,f6.1,1x,'!',1x,f6.2,1x,'!',1x,f7.2,1x,'!',1x,f7.2,3x'!',1x,f9.2,'!',f6.2,4x,'!')
endif
endif
!
!-----
if(n==2)exit ! cette condition permet de quitter la boucle si on a choisi le calcul d'un seul point
T=i+273.15 ! Calcul des points de saturation
! Calcul de la tension de vapeur
20 call tension(T,Ps,Tc,Pc,omega)
! Résolution de l'équation cubique
! Calcul de a(T)=ac*alpha(Tr)
30 call att(at,atd,T0)
! Calcul des facteurs de l'équation cubique sous sa forme standard v3+Av2+Bv+C=0
call ABC(A,B,C,T,Ps)
! Volume spécifique du liquide saturé
v0=bc
call volume(v0,vls,vmls,rol)
!Clacul du volume spécifique du liquide saturé
call energie(T,vls,sigma,hls,sls) !Calcul de: h et s du liquide saturé
! Volume spécifique de la vapeur saturée
v1=R*T/Ps
call volume(v1,vvs,vmvs,rov)
!Clacul du volume spécifique de la vapeur saturée
call energie(T,vvs,sigma,hvs,svs)

!Calcul de: h et s de la vapeur saturée
write(*,*)T-273.15,Ps,vmls*1e3,vmvs*1e3,rol*1e-3,rov,hls ,hvs,sls,svs

```

```

format(1x,'!',1x,f5.1,1x,'!',1x,f6.3,2x,'!',1x,f6.2,1x,'!',1x,f10.3,1x,'!',1x,f5.3,2x,'!',1x,f7.3,2x,&
!&'!',1x,f7.3,2x,'!',1x,f7.3,2x,'!',1x,f5.3,2x,'!',1x,f5.3,2x,')
    if(n==2)exit
    if(n==1)exit !Condition qui permet de quitter la boucle principale si on a choisi le calcul d'un seul
point
! Boucle du calcul de la surchauffe avec Ps constante et T>Tsaturation
!_____
    write(*,2)T-273.15,Ps
2 format(/,2x,'t=',f6.2,'°C',/,2x,'Ps=',f5.2,'bar',/)
    do 200 Tsur=T,T+100,10
        if(T.ge.Tc)exit
        call att(at,atd,Tsur)
        call ABC(A,B,C,Tsur,Ps)
            vi=R*Tsur/Ps
        call volume(vi,vv,vmv,rov)
! Calcul du volume spécifique de la vapeur surchauffée
        call energie(Tsur,vv,sigma,hv,sv)
!Calcul de: h et s de la vapeur surchauffée
        write(*,1) Tsur-273.15,vmv*1000.,rov,hv,sv
1 format(1x,'!',1x,f6.1,1x,'!',1x,f9.2,1x,'!',f10.2,1x,'!',2x,f8.2,1x,'!',f7.2,1x,')
200 continue
    if(n==4)exit ! Quitter la boucle principale:le calcul correspond à un seul point de saturation
        write(*,*)'_____
100 continue
stop
end
!Sous programme pour le calcul de a(T):paramètre d'attraction a(T)=ac*alpha(Tr) et de sa dérivée
da/dT
Subroutine att(a,ad,T)
common/parameter2/omega,Tc,ac
    write(*,*)'entrer omega Tc,pc ,t'
    read(*,*) omega,Tc,pc,t
        R=8.314*1e-5
        acc=0.45724

```

```

ac=acc*(((R*Tc)**2.)/Pc)
x=0.37464+1.54226*omega-0.26992*omega**2.
a=ac*(1.+(x)*(1.-sqrt(T/Tc)))**2.
ad=ac*(-(x+x**2.)/sqrt(Tc*T)+(x**2./Tc))
write(*,*)'x=',x
return
end
!-----
!-----
!Sous programme pour le calcul des facteurs de l'équation cubique sous sa forme standard
&v3+Av2+Bv+C=0
Subroutine ABC(A,B,C,T,P)
common/parameter5/bc
common/parameter7/alpha,dalpha,rr,kappa,da,d2a,d2alpha,dpt,dpv
write(*,*)'entrer bc,pc,tc,p,t'
read(*,*)bc,pc,tc,p,t
pr=p/pc
tr=t/tc
Bo=0.0777960*pr/tr
Ao=0.457235*alpha*pr/tr**2
!résolution de l'équation du 3ieme degré en Z
A=1.-Bo
B=Ao-2*Bo-3*Bo**2
C=Ao*Bo-Bo**2-Bo**3
write(*,*)'A=',A,' ','B=',B,' ','C',C
return
End
!-----
Subroutine tension(T ,P,Tc,Pc,omega)
write(*,*)'entrer T,tc'
read(*,*)T,tc
write(*,*)'entrer omega'
read(*,*)omega
r=T/Tc

```

```

P=5.92714-(6.09648*Tr**(-1.))-1.28862*log(Tr)+0.168347*(Tr**6.))+omega*(15.2518-
& (15.6875*Tr**(-1.))-13.4721*log(Tr)+0.43577* (Tr**6.))
P=Pc*exp(P)
write(*,*)'p=',p
format(1x,'!',1x,f6.1)
return
end
!-----
!-----
! Sous programme pour le calcul des racines :utilise la méthode numérique de Newton-Raphson
Subroutine volume(v0,v,vm,ro)
common/parameter1/M
common/parameter3/A,B,C
common/parametre5/bc
real M
write(*,*)'entrer bc,A,B,C,M,vc'
read(*,*)bc
read(*,*)A,B,C,M,vc
v0=vc
1000 F=v0**3.+A*v0**2.+B*v0+C
Fd=3*v0**2.+2*A*v0+B
v=v0-(F/Fd)
if(abs(v-v0).le.1e-6)then
ro=M/v
vm=v/M
write(*,*)'ro=',ro , 'vm=',vm
else
v0=v
goto 1000

endif
return
end
!-----

```

!-----

!Sous programme pour calculer l'enthalpie et l'entropie à partir

!des équations cubiques et avec l'utilisation des formules classiques

!de la variation des fonctions thermodynamiques avec la température et la pression.

Subroutine energie(T,v,sigma,h,s)

common/parameter1/M

common/parameter4/Pb,a0,a1,a2,a3,a4

common/parameter5/bc

common/parameter6/h0,s0

common/parameter7/ alpha,dalpha,rr,kappa,da,d2a,d2alpha,dpt,dpv

Real M ,a1,a2,a0,a3,cf,cs,alpha,dalpha,da,d2a,d2alpha,f,f0,h,h0

& ,s,s0,cpo,cp,cv,cvo,dpt,dpv,sigma

write(*,*)'entrer t'

read(*,*)t

R=8.314*1e-5

T0=273.15

!-----

! Calcul de l'enthalpie

write (*,*)'entrer a0,a1,a2,a3,cf,cs,tc,t,omega,pc,M'

read (*,*) a0,a1,a2,a3,cf,cs,tc,t,omega,pc,M

write(*,*)'entrer t '

read(*,*)t

v=1/14.71*M

t0=273.15

tr=t/tc

R=8.3145*1e-5

cpo=(a0+a1*tr+a2*tr**2+a3*tr**3)*R

bc=0.077796*R*tc/pc

kappa=0.37646+1.54226*omega-0.26992*(omega**2)

alpha=(1.+kappa*(1.-sqrt(tr)))**2

ac=0.457235*(R*tc)**2*alpha/pc

f0=((a0-1)*(t-t0-t*log(t/t0))-a1*(t**2-2*t*t0+t0**2)/2-a2*(t**3-3*t0**2*t+2*t0**3)/6-(t**4-
&4*t0**3*t+3*t0**4) *(a3/12)-(t-t0)*cs+cf)*R*1000.

```

f=R*t*log(1/(v-bc))-(ac/2*sqrt(2.)*bc)*log((v+20414*bc)/(v-0.414 *bc)) +f0
h0=((a0-1)*(t-t0)+a1*(t**2-t0**2)/2+a2*(t**3-t0**3)/3 +a3*(t**4-t0**4)/4+cf)*R
s0=((a0-1)*log(t/t0)+a1*(t-t0)+a2*(t**2-t0**2)/2 +a3*(t**3-t0**3)/3+cs)*R
dalpha=-sqrt(alpha)*kappa/tc*sqrt(tr)
da=0.45724*(R**2*tr**2/pc)*dalpha
h=(da*t-ac)/(2*sqrt(2.)*bc)*log((v+2.414*bc)/(v-0.414*bc)+h0) /M*1e-3
s=(R*log(v-bc)+(da/2*sqrt(2.)*bc)*log((v+2.414*bc)/(v-0.414*bc)) +s0)/M*1e-3
dpt=-R*t/(v-bc)**2+(2*ac*(v+bc))/(v*(v+bc)+bc*(v-bc))**2
dpv=R/(v-bc)-da/(v*(v+bc)+bc*(v-bc))
d2alpha=(kappa/2*tc*sqrt(tr))*(sqrt(alpha)/tc*tr-(1/sqrt(alpha)) *dalpha)
d2a=0.45724*(R**2*tc**2/pc)*d2alpha
cp=(d2a*t/2*sqrt(2.)*bc)*log((v+2.414*bc)/(v-0.414*bc))-t*dpv**2 /dpt -rr+cpo
cvo=(-1.+a0+a1*tr+a2*tr**2+a3*tr**3)/R
cv=(d2a*t/2*sqrt(2.)*bc)*log((v+2.414*bc)/(v-0.414*bc))+cvo
sigma=cp/cv
! write(*,*)'cp=',cp,',', 'cv=',cv,',', 'sigma =',sigma
    write(*,*) 't=',t,',', 'h =',h,',', 's =',s,',', 'f =',f
    return
end

```

!Programme pour le calcul de la tension de vapeur, la surface de tension et la densité du liquide saturé

```
write(*,*)'calcul de la tension de vapeur'  
write(*,*) 'entrer les coeff f(1-4)'  
read (*,*) f1,f2,f3,f4  
write(*,*)'entrer les puissances'  
write(*,*) 'entrer les coeff q(1-4)'  
read (*,*) q1,q2,q3,q4  
write (*,*)' pc'  
read (*,*) pc
```

! si on connaît pas les coefficients q et f on utilise P

```
! write (*,*)' omega'  
! read (*,*) omega  
write (*,*)' t,tc'  
read (*,*) t,tc  
write (*,*)' k= iteration'  
read (*,*) k  
!  
! t=263.15  
10 t=t+10  
if(t.le.tc)then  
do i=1,k  
  
tr=t/tc  
pr =exp(1*tr**(-1)*(f1*(1-tr)**q1+f2*(1-tr)**q2+f3*(1-tr)**q3+f4*(1-tr)**q4))  
ps=pr*pc  
write (*,*) 'ps=',ps , ' ',pr=',pr'  
!P=5.92714-(6.09648*Tr**(-1.))-1.28862*log(Tr)+0.168347*(Tr**6.))+omega*(15.2518-  
! & (15.6875*Tr**(-1.))-13.4721*log(Tr)+0.43577*(Tr**6.))  
!P=Pc*exp(P)  
!write(*,*)'p=',p
```

write(*,*)'calcul de la densité du liquide saturé'

```

write(*,*)'entrer b1,b2,b3,b4,b5,c1,c2,c3,c4,c5,dc,tc'
read(*,*)b1,b2,b3,b4,b5,c1,c2,c3,c4,c5,dc;tc
t=263.15
200  t=t+10
     if(t.le.tc)then
       do i=1,k
         r=1.-t/tc
         d=dc*(1.+(c1*r**b1)+(c2*r**b2)+(c3*r**b3)+(c4*r**b4)+(c5*r**b5))
         enddo
       write(*,*)'d=',d
       goto 200
     else
       write(*,*)'tableau de surchauffe'
     endif
write(*,*)'calcul de la surface de tension'
write(*,*)' entrer st1,st2,r,rho'
read(*,*)st1,st2,r,rho
write(*,*)tc
t=263.15
300  t=t+10
     if(t.lt.tc)then
       do i=1,k
         rho=1.-t/tc
         st =st1*rho**r*(1.+st2*rho)
         enddo
       write(*,*) 'st=',st
       goto 300
     else
       write(*,*)'tableau de surchauffe'
     endif
stop
end

```

Exemple de calcul pour le R134a :

*Calcul de la surface de tension

température (K)	température en(°C)	pression de saturation (Mpa)	surface de tension (mN/m)
280.00	6,85	0,3745	10.469120
290.00	16,85	0,52	9.142816
300.00	26,85	0,703	7.848915
310.15	36,85	0,935	6.590844
320.00	46,85	0,22	5.372980
330.00	56,85	1,561	4.201141
340.00	66,85	1,97	3.083494
350.00	76,85	2,45	2.032503
360.00	86,85	3,047	1.070067
370.00	96,85	3,788	2.491281E-01

*Calcul de la densité du liquide saturé

température en(K)	température en (°C)	pression de saturation en (Mpa)	densité du liquide saturé (Kg/m3)
280.00	6,85	0,3745	1269.957000
290.00	16,85	0,52	1235.152000
300.000000	26,85	0,703	1198.270000
310.000000	36,85	0,935	1158.786000
320.000000	46,85	0,22	1115.945000
330.000000	56,85	1,561	1068.596000
340.000000	66,85	1,97	1014.834000
350.000000	76,85	2,45	951.083600
360.000000	86,85	3,047	869.014800
370.000000	96,85	3,788	735.662500

- Calcul de la tension de vapeur

Température en (K)	Tension de vapeur en (Pa) (expérimentale) ^[26]	Tension de vapeur en (Pa) utilisant l'équation de P.R
273.150000	293237.500000	293238.000000
283.150000	415247.100000	415249.700000
293.150000	572516.600000	572522.500000
303.150000	771072.400000	771089.900000
313.150000	1017388.000000	1017422.000000
323.150000	1318495.000000	1318583.000000
333.150000	1682185.000000	1682424.000000
343.150000	2117330.000000	2117806.000000
353.150000	2634440.000000	2633250.000000
363.150000	3246797.000000	3243903.000000
373.150000	3974411.000000	3963921.000000

Résumé

Cette thèse traite la sélection d'un modèle pour le calcul des propriétés thermodynamiques et volumétriques de certains fluides frigorigènes, utilisés actuellement dans le domaine du froid et de climatisation : ces fluides sont le R123, R134a, R22, R600a, R407C et R410A.

La connaissance des grandeurs critiques des propriétés thermodynamiques et volumétriques de ces fluides (température, pression et volume) est la clé de la prédiction des autres propriétés thermodynamiques tel que la densité, l'enthalpie, entropie,..... etc.

La séparation des mélanges repose sur la connaissance de l'équilibre liquide – vapeur de ces mélanges et le calcul du coefficient d'activité par différentes méthodes (NRTL, UNIQUAC, UNIFAC, etc.).

Pour faciliter la tâche, Le programme écrit en langage FORTRAN, nous permis de calculer ces propriétés thermodynamiques et volumétriques on utilisant l'équation d'état de PENG-ROBINSON à deux paramètres et les comparés à celle obtenues à partir du logiciel Cool Pack.

Mots clés

fluides frigorigènes, propriétés thermodynamiques, propriétés volumétriques, grandeur critique, Equilibre liquide – vapeur, coefficient d'activité, PENG -ROBINSON, Cool Pack.

Abstract

This thesis treats a selection of model for calculate the thermodynamic and volumetric properties of some refrigerants among the most used now in refrigeration and air conditioning, these refrigerants are R123, R134a, R22, R600a, R407C and R410A.

Know the critical size of thermodynamic and volumetric properties about these refrigerants (temperature, pressure, volume) is the key of prediction the other thermodynamic properties like density, enthalpy, entropy, etc.).

Separation process of mixtures put back to know something about equilibrium liquid – vapor of these mixtures and the calculation of the activity coefficient by different methods (NRTL, UNIQUAC, UNIFAC, etc.).

For ease the task the program writing in FORTRAN language allowed us to calculate these thermodynamic and volumetric properties by the PENG-ROBINSON equation of state with two parameters and to compare with those obtained from Cool Pack software.

Key words

Refrigerants, thermodynamic properties, volumetric properties, critical size, equilibrium Liquid – vapor, activity coefficient, PENG-ROBINSON, Cool Pack.

المخلص

هذه المذكرة تعالج اختيار نموذج لحساب الخصائص الترموديناميكية و الحجمية لبعض موانع التبريد الأكثر استعمالا حاليا

في مجال التبريد و التكيف هذه الموانع هي: R123, R134a, R22, R600a, R407C و R410A

إن معرفة القياسات الحرجة لخصائص الترموديناميكية و الحجمية لهذه الموانع (درجة الحرارة، الضغط و الحجم) تعتبر مفاتيح لاستنتاج باقي الخصائص الترموديناميكية كالكتافة و المحتوى الحراري و القصور الحراري،..... الخ. تستلزم عملية الفصل للمزج معرفة التوازن بين طوري السائل و البخار لهذا المزج و كذا حساب معامل النشاط . بواسطة الطرق مختلف.(NRTL, UNIQUAC, UNIFAC)

لتسهيل المهام يقوم البرنامج المكتوب بلغة FORTRAN بحساب هذه الخصائص الترموديناميكية و الحجمية المتحصل عليها باستعمال معادلة الحالة GNEP-ROBINSON ذات وسيطين و مقارنتها مع تلك المتحصل عليها عن طريق البرنامج حاسوبى CoolPack

كلمات مفتاحية

موانع التبريد، خصائص حجمية، خصائص ترموديناميكية، القياسات الحرجة، التوازن سائل - بخار PENG -ROBINSON .Cool Pack

